

Importância do Controle da Velocidade de Resfriamento na Obtenção de Vidrados Vitro-Cristalinos

Eduardo Quinteiro¹, **Anselmo Ortega Boschi**²,
Flávio José Sanches Arantes², **Tiziano Manfredini**³,
Cristina Leonelli³ e **Cristina Siligardi**³

¹ Centro Cerâmico do Brasil, São Paulo - SP

² Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - UFSCar - São Carlos - SP

³ Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Modena, Itália.

¹ e-mail: quinteiro@ccb.org.br

Resumo: O principal desafio técnico e científico na produção de vidrados vitro-cristalinos é exatamente a adaptação aos ciclos de queima rápida. Neste aspecto, os sistemas vitro-cristalinos utilizados devem cristalizar durante aquecimento e resfriamento, dentro dos ciclos de monoqueima normalmente empregados na produção das placas cerâmicas para revestimento. Variações na natureza e na fração volumétrica de cristais podem acarretar, além do comprometimento das características técnicas de uso dos vidrados, alterações de tonalidade¹. O objetivo específico desta investigação foi o de comparar três fritas quanto às proporções resultantes das fases cristalinas formadas para diferentes condições de resfriamento. Os resultados obtidos mostram que a velocidade de resfriamento afeta significativamente a fração de cristais formados nestes materiais, principalmente nos casos em que ocorre a fusão parcial dos cristais formados durante o aquecimento até a temperatura máxima de tratamento térmico.

Palavras-chaves: *revestimentos cerâmicos, vitrocerâmicas, esmaltes*

Introdução

Vidrados de maior dureza normalmente têm uma maior resistência às solicitações mecânicas e químicas impostas pelo uso. Porém a introdução de elementos químicos que elevem a dureza de uma frita precursora, também levam ao aumento do ponto de fusão desta, o que torna inviável sua produção e utilização dentro dos parâmetros produtivos atualmente empregados na fabricação das placas cerâmicas para revestimento. Deste modo, a alternativa encontrada para se aumentar a dureza de uma superfície esmaltada é projetando vidrados de natureza vitro-cristalina, onde o processo de cristalização da camada vidrada ocorre durante a própria queima da placa cerâmica².

Todas as características indicam que materiais vitro-cristalinos são bastante adequados para vidrados desde que desenvolvam as características técnicas desejadas durante o processamento, resultando uma camada esmaltada isen-

ta de defeitos, com boa resistência às tensões mecânicas e uma fração cristalina reprodutível. Entretanto, a literatura descreve a obtenção destes materiais através de tratamentos térmicos relativamente longos, onde ocorre a nucleação e crescimento de cristais^{2,3}.

Fritas com tendência à cristalização formam espécimes cristalinos durante o aquecimento, sendo que muitas vezes os cristais tendem a se fundir na temperatura de maturação do esmalte. Nestes casos, durante o resfriamento, o grau de sobreposição entre as curvas de velocidade de nucleação e crescimento de cristais assume uma grande importância. Assim, os sistemas que potencialmente recristalizam no resfriamento são normalmente aqueles em que há uma maior sobreposição das curvas de taxas de nucleação e crescimento de cristais^{2,3}.

Materiais e Métodos

As fritas utilizadas para este estudo têm forte tendência à cristalização durante os ciclos de monoqueima rápida⁴ e foram preparadas laboratorialmente, pertencendo aos siste-

mas: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (**FR-MAS**), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ (**FR-ZnLAS**) e $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ (**FR-ZrLS**).

A escolha destas fritas para este estudo baseou-se nas temperaturas de fusão (T_F) das fases cristalinas comparativamente à temperatura máxima de queima de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{M\acute{A}X}$) utilizada para os tratamentos térmicos, conforme observado nas Análises Térmicas Diferenciais da Figura 1. A frita **FR-MAS** ($T_F \sim 1317\text{ }^\circ\text{C}$) apresenta temperatura de fusão da fase cristalina acima desta temperatura, **FR-ZrLS** ($T_F \sim 938\text{ }^\circ\text{C}$) abaixo e **FR-ZnLAS** ($T_F \sim 1132\text{ }^\circ\text{C}$) em torno do valor de $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Para compactos prensados das fritas em pó, com granulometria inferior a $44\text{ }\mu\text{m}$, foram realizados diferentes tratamentos térmicos (Figura 2): aquecimentos na velocidade de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{M\acute{A}X}$), permanência por 5 minutos em $T_{M\acute{A}X}$ e resfriamentos em água, em ar, a $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para investigação das fases cristalinas formadas nas amostras, foram obtidos difratogramas de raios X pelo método do pó, para o intervalo 2θ de 10° a 60° , com uma velocidade de goniômetro de $1\text{ }^\circ/\text{min}$.

A análise semiquantitativa para determinar as proporções de fases cristalinas presentes nas amostras **FR-MAS**, **FR-ZnLAS** e **FR-ZrLS** foi realizada através do método de *Challa-Hermans-Weidinger*⁵. Este método assume que num difratograma de raios X, para um material vitro-cristalino, há uma proporcionalidade entre a região de maior intensidade de espalhamento e a fração amorfa do material. Desta forma, partindo-se de um padrão de referência amorfo, no caso as próprias fritas precursoras, pode-se estimar a fração cristalina nas amostras cristalizadas (x_c). Para tanto, fez-se uso da Equação 1 onde $I_{a_{2\theta}}$ é a área abaixo da curva de intensidades para um intervalo 2θ do padrão amorfo e, $I_{a_{2\theta}}$ é a área no mesmo intervalo 2θ para as amostras recristalizadas após os diferentes tratamentos térmicos (Figura 2).

$$X_c = 1 - \left(\frac{1}{I_{a_{2\theta}}} \right) I_{a_{2\theta}} \quad (1)$$

Resultados

O objetivo do resfriamento brusco realizado em água foi criar uma condição cinética desfavorável à ocorrência de recristalizações durante o resfriamento, tendo-se assim obtido corpos com as microestruturas “congeladas” após transcorridos os 5 minutos na temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Então, a comparação da percentagem de cristalinidade de um compacto resfriado em água com as correspondentes amostras resfriadas em ar, a $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, fornece uma informação da real contribuição da recristalização que se dá durante o resfriamento comparativamente àquela resultante apenas do aquecimento e permanência na temperatura máxima.

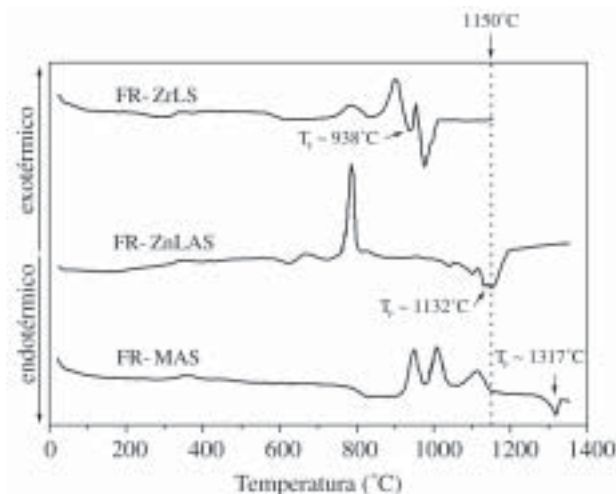


Figura 1. Análise térmica diferencial das fritas estudadas: comparação entre a temperatura de fusão das fases cristalinas T_F (fenômeno endotérmico nos termogramas) e a temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

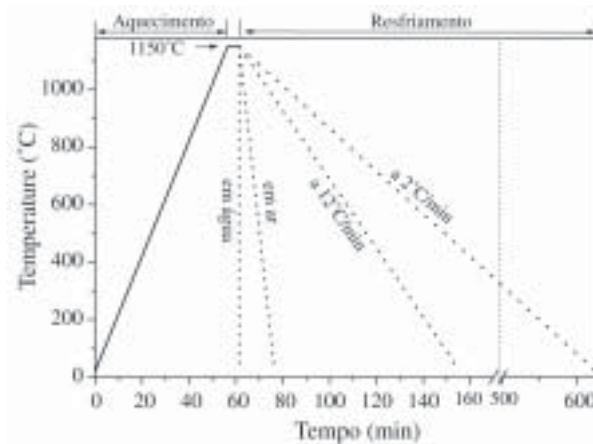


Figura 2. Diferentes tratamentos térmicos utilizados, fixando-se as condições de aquecimento e a temperatura máxima ($T_{M\acute{A}X}$), e variando-se as velocidades de resfriamento.

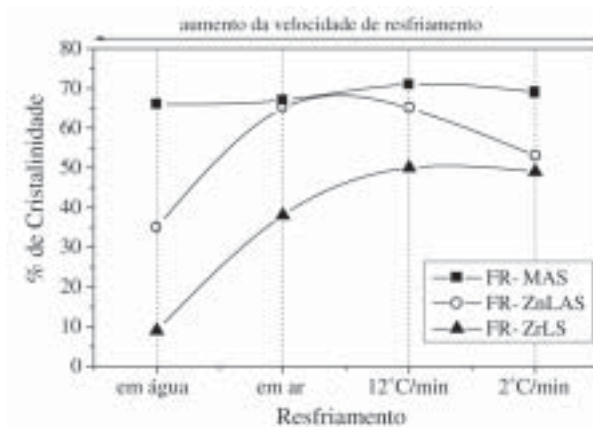


Figura 3. Cristalinidade dos corpos de prova resfriados em diferentes velocidades.

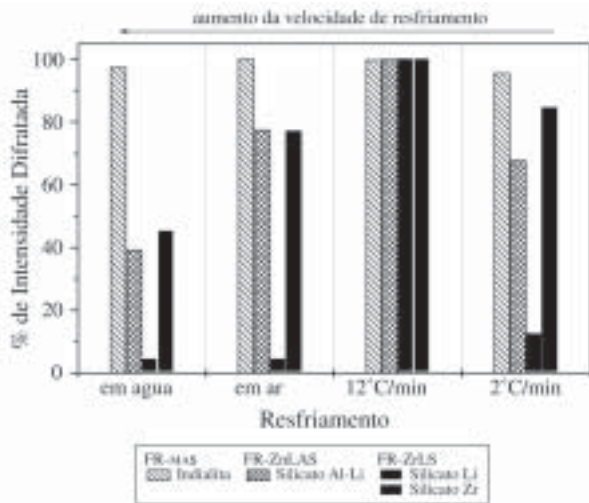


Figura 4. Variação das intensidades difratadas para as principais fases cristalinas identificadas.

Observa-se que a percentagem de cristalinidade para FR-MAS permanece praticamente inalterada (Figura 3), independentemente da velocidade de resfriamento empregada. Para esta frita, a análise térmica diferencial mostra que na temperatura máxima de queima ainda não se iniciou a fusão das fases cristalinas formadas no aquecimento ($T_{MÁX} < T_F$ na Figura 1). A Indialita, que é uma das formas estruturais da Cordierita, é a fase majoritária cristalizada, sendo que praticamente não ocorre cristalização adicional desta fase durante o resfriamento (Figura 4).

Para FR-ZnLAS, onde $T_{MÁX} \sim T_F$, uma cristalização adicional é produzida durante o resfriamento (Figura 3). Entretanto, para a velocidade mais lenta (2 °C/min), o incremento desta cristalinidade é comparativamente menor que para 12 °C/min e para o resfriamento em ar. Isto provavelmente ocorre, pois sendo a taxa de resfriamento de 2 °C/min comparativamente muito mais lenta, o tempo de permanência dentro da faixa de fusão da principal fase cristalina é maior. Assim, ocorre uma maior dissolução dos cristais formados durante o aquecimento. De fato, a fase majoritária presente nas amostras é o Silicato de Alumínio-Lítio (ou β -espodumênio, $LiAlSi_3O_8$), sendo que a variação de sua proporção relativa (Figura 4) reflete o mesmo comportamento da percentagem total de cristalinidade nas amostras (Figura 3).

Assim como FR-ZnLAS, também FR-ZrLS apresenta uma significativa cristalização adicional no resfriamento das amostras (Figura 3), sendo que neste caso $T_{MÁX} > T_F$. As principais fases cristalinas formadas são o Metassilicato de Lítio (Li_2SiO_3) e o Silicato de Zircônio ($ZrSiO_4$).

Conclusão

Durante um ciclo rápido de queima o programa de aquecimento é importante para determinar não só a natureza,

mas também as quantidades das fases cristalinas devitrificadas. No caso em que o ciclo de queima atinge uma temperatura máxima inferior àquela de fusão das fases cristalinas, a taxa de resfriamento não é relevante para modificar a fração cristalizada. Já nos sistemas em que a temperatura máxima de queima é igual ou superior à temperatura de fusão, a taxa de resfriamento afeta de maneira mais significativa a quantidade de cristais formados. Assim, um projeto de pisos contendo um vidro vitro-cristalino deve utilizar o controle do ciclo de queima rápida como uma ferramenta para otimização da cinética de devitrificação, tendo também claro o conhecimento das variações possíveis no programa de queima para que alterações significativas de tonalidades não sejam produzidas decorrentes das variações térmicas usuais nos fornos industriais. Um bom exemplo disto, ocorre para cristalização do Silicato de Lítio adicionalmente ao Silicato de Zircônio em FR-ZrLS. A presença do Silicato de Lítio é indesejada, pois esta fase pode levar a um aumento do coeficiente de expansão térmica linear e a uma diminuição da durabilidade química⁶. Portanto é interessante, através do controle do programa de resfriamento, priorizar a cristalização do Silicato de Zircônio, de tal forma que esta seja a fase majoritária formada nos vidrados.

Agradecimento

À FAPESP (processo 97/02254-5), pelos recursos e apoio para realização deste estudo.

Referências Bibliográficas

- Paganelli, M. Effetto delle variabili di processo sul colore e l'apparenza nell'industria ceramica e del vetro. Modena, 1999. Private Report.
- Barbieri, L.; Leonelli, C.; Manfredini, T. Technological and product requirements for fast firing glass-ceramic glazes. Ceramic Engineering and Science Proceedings, v. 17, n. 1, p. 11-22, 1996.
- Manfredini, T.; Pellacani, G.C.; Rincon, J.M. Glass-ceramic materials, fundamentals and applications. Modena: Mucchi Editore, 1997. 250p.
- Quinteiro, E. Identificação e avaliação de sistemas vitro-cerâmicos para uso em vidrados com elevada resistência ao desgaste. 2001. Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos.
- Kim, H.S.; Rawlings, R.D.; Rogers, P.S. Quantitative determination of crystalline and amorphous phases in glass-ceramics by x-ray diffraction analysis. Transactions and Journal of the British Ceramic Society, v. 88, p. 21-25, 1989.
- Oliveira, A.P.N. Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema $Li_2O-ZrO_2-SiO_2$. 1997. Tesi (doutorado)-Università degli Studi di Modena, Facoltà di Ingegneria, Modena.