

Efeito da Fase Principal Devitrificada sobre a Microestrutura e as Propriedades Mecânicas de Vidrados Cerâmicos

S. Sorlí, M. A. Tena, A. Mestre, M. Llusar, G. Monrós

*Unidad de Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos,
Dpto. de Química Inorgánica, Universidad Jaume I. Campos Riu Sec, 12017, Castellón, España
e-mail: monros@qio.uji.es*

Resumo: A composição de um vidrado cerâmico se deve adequar aos ciclos de queima e ao suporte cerâmico que cobre com o fim de obter-se uma resposta mecânica adequada, de aderência e de propriedades óticas. A composição do vidrado nestas condições produz a devitrificação de fases insolúveis que influem de forma decisiva na microestrutura do material e, portanto, sobre as propriedades mecânicas dos materiais. Neste trabalho são analisadas algumas das microestruturas de vidrados brilhantes utilizadas em pavimento cerâmico de grês de massa vermelha e branca e porcelanato realizando uma análise das inter-relações entre composição-microestrutura-propriedades mecânicas. Foram analisadas sete tipos de microestruturas, com base na fase principal devitrificada: zircônio, gahnita, anortita, wollastonita, scheelita, powelita e diopsídio. As microestruturas com fase devitrificada nas formas aciculares e com alta anastomose (zircônio, wollastonita, anortita) apresentam índices de fragilidade inferiores às pseudocúbicas (gahnita, diopsídio), da mesma maneira, as formas pseudocúbicas formando clusters cristalizando junto a formas aciculares (lustros de scheelita e powelita devitrificada junto ao zircônio) melhoram o brilho (efeito lustro) e mantêm ou melhoram ligeiramente as propriedades mecânicas.

Palavras-chave: vidrados, devitrificação, microestrutura

1. Introdução

Os vidrados cerâmicos são obtidos através da queima de uma frita cerâmica modificada por adições feitas durante a moagem. As fritas e as adições homogeneizam-se e acondicionam-se do ponto de vista granulométrico por moagem em meio aquoso ou via seca. A barbotina resultante deposita-se por diferentes procedimentos sobre um suporte metálico ou cerâmico.

A natureza dos vidrados cerâmicos resulta, portanto, do tipo vitrocrystalino, vitrocerâmico ou de forma mais geral de “material composto vidro-cerâmica” já que em geral nos vidrados podem aparecer quatro componentes¹.

- Vidro ou fase vítrea que integra a matriz estrutural do vidrado e que pode ser homogênea ou apresentar várias fases quando se produz separação de fases por formação de vidros insolúveis;
- Nanocristais ou fase cerâmica gerada por devitrificação do vidro com tamanhos entre 500 e 2000 nm;
- Microcristais ou fase cerâmica acrescentada ao vidrado na moagem e que por sua insolubilidade nele aparece no vidrado queimado;
- Porosidade ou fase de inclusões de ar (porosidade fechada) que não foram eliminadas no processo de queima.

Os elementos formadores do retículo vítreo que apresentam potenciais iônicos altos tais como Ti, Zr, Sn ou Al, apresentam uma certa tendência a formar unidades estruturais MO_n dada sua acidez relativa, e sairão portanto do retículo vítreo e cristalizarão nanocristais no meio da rede. As fases de cristalização comumente encontradas em vidrados cerâmicos são apresentadas na Tabela 1: assim o Zn cristaliza willemita, o Ti rutilo, anatásio e esfeno, o Zr zircônia e silicato de zircônio (zircão), o Sn cassiterita e esfeno de estanho e o Al coríndon, gahnita, anortita, ghelenita, espodumenio ou celsiana. O calcio também devitrifica em determinadas condições um amplo grupo de fases cristalinas como wollastonita, diopsídio, scheelita ou powelita^{2,3}.

Estes materiais podem gerar vidrados brancos e brilhantes nas condições térmicas de queima dos materiais gresificados (grês de

pasta vermelha ou branca e porcelanato), que pela ausência de defeitos e estética gozam de uma ampla utilização.

2. Objetivos e Métodos de Caracterização

As propriedades mecânicas e óticas de um vidrado cerâmico devitrificado são o resultado da composição e da microestrutura que adota. O objetivo deste trabalho é analisar a relação entre composição, microestrutura e propriedades mecânicas e óticas de uma família de vidrados cerâmicos brancos e brilhantes do sistema $ZnO-CaO-SiO_2$ que devitrificam fases cristalinas predominantes diferentes:

- vidrados que devitrificam zircão e/ou diopsídio; OR + DI
- lustros de scheelita e powelita com zircão como fase secundária; SC + PO
- vidrados que devitrificam wollastonita;
- vidrados que devitrificam no sistema willemita-gahnita-anortita. NA + GA

Conhecida a composição dos vidrados de partida, se caracteriza-
rão mediante as seguintes técnicas:

- A caracterização morfológica, microestrutural e composicional das amostras foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio LEYCA-400 e micro-análise por dispersão de energia de raios X (EDX) de Oxford;
- A identificação das fases cristalinas devitrificadas foi realizada por difração de raios X com um difratômetro Siemens modelo D5000 com radiação Ka do Cu e monocromador de grafite, com velocidade do goniômetro de $0,05^\circ 2\theta/s$, com uma voltagem de 40 kV e 20 mA de intensidade;
- As propriedades óticas de brilho e brancura foram realizadas com um reflectômetro portátil Multi-gloss 268 (que cumpre com as condições das normas DIN 67 530, ISSO 2813 e ASTM D523) e um espectrofotômetro Lambda 19 da marca Perkin Elmer por varredura no intervalo de comprimento de onda do visível por reflectância difusa (entre 380 e 780 nm) respectivamente;

- d) As propriedades mecânicas analisadas foram:
- O estudo de abrasão foi realizado segundo o método PEI (Porcelain Enamel Institute) com carga abrasiva para via úmida, sendo utilizadas amostras de revestimento cerâmico queimadas em forno rápido de laboratório cortadas em 100 × 100 mm segundo Norma UNE-67 – 154-85 ou EN154 para revestimentos cerâmicos com um equipamento de abrasão do tipo PEI da marca Gabrielli;
 - O teste de microdureza Vickers, utiliza um indentador piramidal de diamante que se comprime contra a superfície do metal (classicamente é um teste metalográfico) sob uma carga de W Kg medindo-se a longitude da diagonal d da marca da indentação e obtida como média dos valores de vários ensaios;
 - A tenacidade à fratura medida através o fator de intensidade de tensões críticas para geometrias planas tipo I (K_{Ic}) a partir da medida da trinca lateral obtida pela tensão de deformação de um indentador Vickers. A tenacidade do

material segundo a aplicação das idéias de Lawn e Fuller desenvolvida por Roesler à trincas laterais se obtém através da Equação 1;

$$K_{Ic} = 0,0513 P c^{(-3/2)} \quad (1)$$

onde K_{Ic} é o fator crítico de intensidade de tensões, P é a carga aplicada em N, c é a frente da trinca lateral. As unidades da tenacidade K_{Ic} são obtidas da equação em (GPa m^{1/2}).

- O índice de fragilidade B é a relação entre a microdureza Vickers (resistência à deformação plástica) e a resistência à fratura (K_{Ic}): o material fica mais frágil se apresentar alta resistência a deformar-se plasticamente e baixa resistência para se quebrar;
- A determinação da dureza aos riscos na superfície segundo a escala de Mohs foi realizada por riscos na superfície com a coleção de materiais da escala segundo norma EN101.

3. Procedimento Experimental

Os vidrados foram escolhidos entre as fritas comerciais de diferentes fornecedores, com exceção dos vidrados PO e SC que foram preparados com adição na moagem de WO₃ e MoO₃, fornecidos por PANREAC S.A., aos vidrados DI e OR respectivamente.

As fritas foram moídas até o resíduo pré-fixado pelo fornecedor em moinhos de bolas, o material passado através de peneira com aberturas de 125 µm foi seco e posteriormente utilizado em porções de 100 g misturando cola carboximetilcelulósica e água até se obter uma barbotina de densidade aparente de 1,6 g/ml por homogeneização em moinho de bolas. A barbotina foi depositada pelo método do Doutor Blade ou bilil.

A composição dos sete vidrados está indicada na Tabela 2. Em nenhum deles entra na composição o boro. Do ponto de vista da composição todos os vidrados pertencem ao sistema ZnO-CaO-SiO₂, o primeiro se utiliza como agente fundente para massas de grês já que induz a fusão do vidrado a temperaturas superiores aos 1050 °C quando sua concentração no vidrado é moderada, da mesma maneira, o cálcio melhora a fundência diminuindo a viscosidade acima dos 1000 °C, nestes vidrados atua como agente endurecedor ao melhorar as propriedades mecânicas do vidrado, por último o SiO₂ é o formador da rede vítrea^{4,5}. Por outro lado, ao transitar da família a até a d, neste grupo característico de vidrados, podemos observar as seguintes mudanças de composição:

- os modificadores principais mudam de forma contrária ao passar de a a d: o ZnO aumenta (quase duplica) e o CaO diminui (quase se reduz à metade);

Tabela 1. Resistência ao riscado e índice de refração de opacificantes e fases de comum devitrificação em vidrados para pavimento cerâmico (Fonte: Dana² e Fichas ASTM de Difração de raios X).

Composto	Mohs	n	
Willemita	Zn ₂ SiO ₄	6	1,7
Rutilo	TiO ₂	6-61/2	2,8
Anatásio	TiO ₂	51/2-6	2,5
Esfeno	CaSiTiO ₅	5-51/2	1,91
Zircão	ZrSiO ₄	71/2	1,9
Baddeleyita	ZrO ₂	61/2	2,2
Cassiterita	SnO ₂	6-7	2,0
Esfeno	CaSiSnO ₅	6	1,8
Coríndom	Al ₂ O ₃	9	1,77
Gahnita	ZnAl ₂ O ₄	6	1,9
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	6	1,58
Ghelenita	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	5-6	1,7
Espodumenio	LiAlSi ₂ O ₆	6-7	1,67
Celsiana	BaAl ₂ Si ₂ O ₅	6	1,59
Wollastonita	CaSiO ₃	5-51/2	1,63
Diopsídio	CaMg(SiO ₃) ₂	6	1,7
Scheelita	CaWO ₄	41/2-5	1,9
Powelita	CaMoO ₄	31/2-4	1,97

Tabela 2. Composição l dos sete vidrados com indicação da fase principal devitrificada e o suporte utilizado. (Vermelho: massa vermelha 1140 °C, porc.: porcelanato 1200 °C)

	a		b		c	d	
	OR zircão (vermelho)	DI diopsídio (vermelho)	SC scheelita (vermelho)	PO powelita (vermelho)	WO wollastonita (porc)	NA anortita (porc)	GA gahnita (porc)
ZnO	10,0	9,7	9,3	9,7	13,0	18,0	17,5
CaO	19,8	19,1	18,4	19,2	16,0	10,7	7,0
MgO	1,0	4,3	2,9	1,0	1,0	5,0	5,0
K ₂ O	2,3	2,2	2,1	2,0	5,0	4,0	4,0
Na ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Al ₂ O ₃	8,0	7,7	7,4	7,8	5,0	22,0	22,0
SiO ₂	52,5	50,7	48,8	51,0	59,0	43,0	47,1
ZrO ₂	4,6	4,6	4,4	4,5	-	-	-
WO ₃	-	-	4,0	-	-	-	-
MoO ₃	-	-	-	2,9	-	-	-
PF	1,6	1,5	1,5	1,5	1,0	1,2	1,5

- ii) Al_2O_3 passa de valores em torno de 8% a só 5 no vidro que devitrifica wollastonita e cresce até 22% nos de gahnita. O alumínio estabiliza a rede vítrea aumentando a resistência mecânica da mesma, no entanto, aumenta a viscosidade do fundido razão pela qual diminui a tendência à devitrificação dos vidrados;
- iii) Os fundentes alcalinos, K_2O já que o Na_2O é pouco significativo nestas composições, aumentam de 2,5 nos vidrados de

zircão a quase o dobro nos de gahnita. Além da fundência, a maior presença de alcalinos na rede provocará uma perda de resistência mecânica nos vidrados de gahnita contrastada pela forte presença de alumínio;

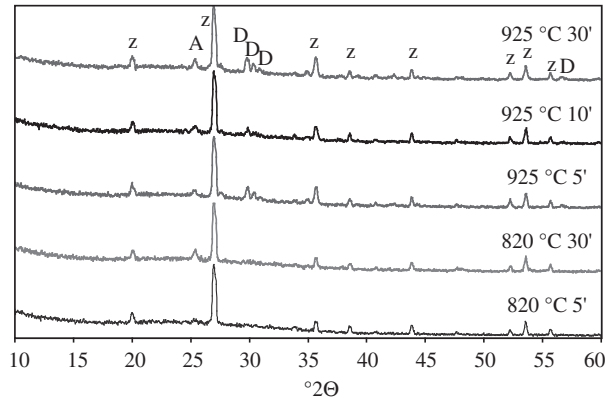
- iv) Nos vidrados que devitrificam zircão, powelita ou scheelita há presença de ZrO_2 , MoO_3 e WO_3 , respectivamente.

4. Vidrados que Devitrificam Zircão e/ou Diopsídio

Estes vidrados têm obtido um grande progresso pelo seu brilho, brancura e propriedades mecânicas e resistência química adequadas. São utilizados tanto em formulações de monoporosa como de grês.

Quando na composição do vidro aparece o óxido de magnésio MgO , a viscosidade no fundido aumenta, motivo pelo qual, dependendo do tipo de tratamento térmico, o vidro pode desenvolver devitrificação de diopsídio com tratamentos prolongados e/ou temperaturas elevadas. Na Figura 1 está representada a evolução dos difratogramas do vidro OR ao ser recalcinado. Observa-se que a recalcinação a 820 °C não desenvolve diopsídio, mas a 925 °C detectam-se os pontos de diopsídio que vão crescendo progressivamente: 27 cps por 5 minutos, 50 cps por 10 minutos e 70 cps por 30 minutos, enquanto a intensidade do zircão se mantém constante por volta de 1200 cps.

Na Figura 2 está representada a evolução da microestrutura do vidro OR ao ser recalcinado. A 820 °C o vidro permanece homogêneo, a 925 °C aparecem as cristalizações de diopsídio em



FASES CRISTALINAS: ZIRCÃO ZrSiO_4 ($2\theta = 27$), DIOPSÍDIO $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ($2\theta = 30$).

Figura 1. Recalcinações do vidro OR a diferentes temperaturas e tempos de manutenção com ciclo rápido modificado de monoporosa.

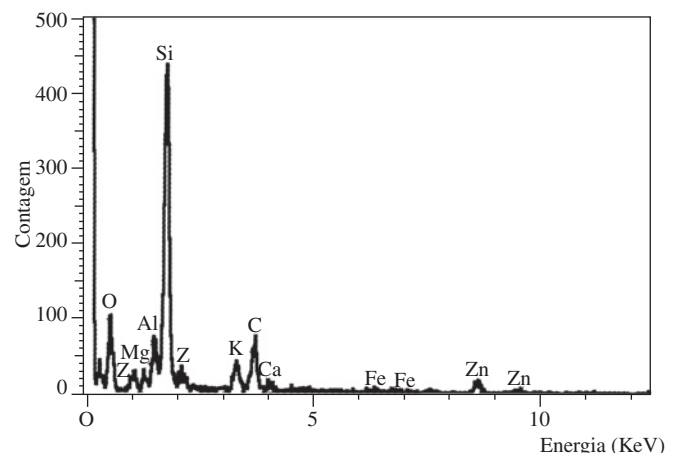
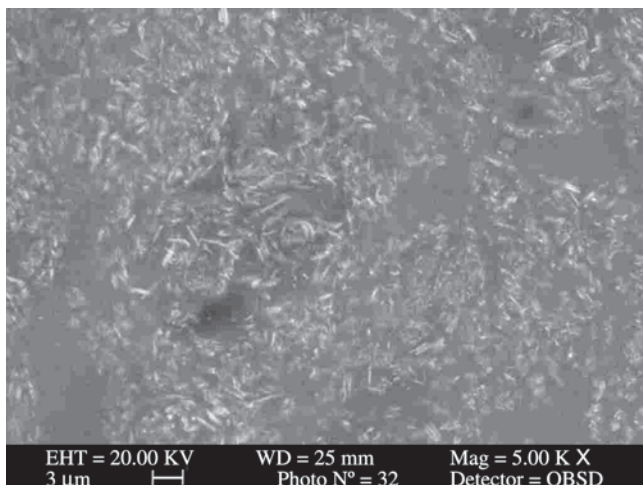
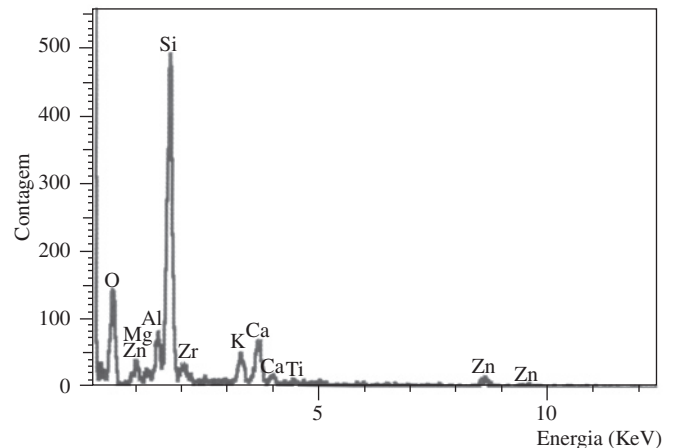
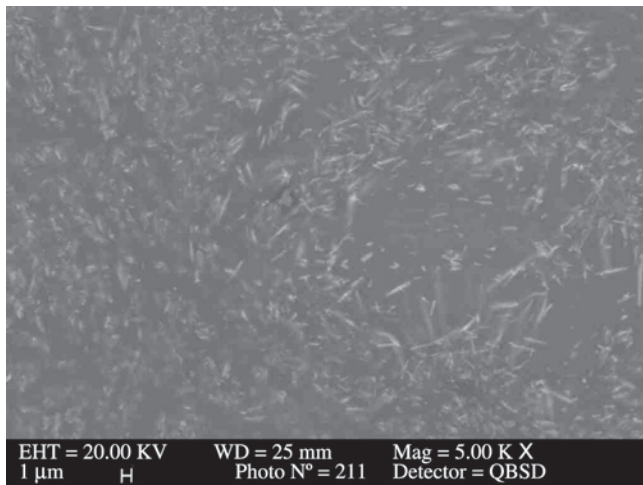


Figura 2. Micrografias MEV e espectro EDX associado para a amostra OR recalcinada a: a) 820 °C/5min; b) 925 °C/30 min.

forma de cubos mais escuros que a matriz vítrea, já que a imagem, realizada com detetor de elétrons retroespalhados, apresenta menor absorção para o dióxido de menor poder de retroespalhamento por ter massa molecular relativa inferior à matriz.

Na Figura 3 se apresenta a micrografia MEV do vidro OR com os espectros MEV associados ao campo global e aos cristais. Na Figura 4 se apresentam os difratogramas de raios X da superfície vidrada com OR e DI respectivamente.

Das microestruturas observadas nestes vidrados se deduz que se trata de vidrados de alta homogeneidade no caso do OR, com um precipitado de silicato de zircônio em forma de agulhas e orientado na direção a $27^\circ 2\theta$ ($hkl = 200$) que se observa com uma intensidade muito alta diante das demais orientações. O tamanho das partículas oscila entre 1-5 μm e aumenta com a temperatura. A fração volumétrica dos cristais se situa em torno de 20% se considerarmos proporcional a superfície ocupada pela fase cristalina nas micrografias.

A devitrificação preferencial de dióxido na amostra DI se traduz em uma microestrutura heterogênea.

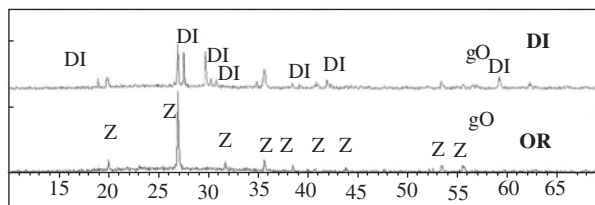
O resultado da microestrutura com heterogeneidades DI é, compatível com os resultados apresentados na Tabela 3, onde pode se perceber que o brilho diminui, a brancura é similar, a microdureza e a tenacidade aumentam mas o índice de fragilidade aumenta, de modo que ainda que se mantenha o PEI IV, as perdas de massa medidas no ensaio PEI a 12.000 voltas indicam perdas maiores em DI.

5. Lustros de Scheelita e Powelita com Zircão como Fase Secundária

As adições na moagem de WO_3 e MoO_3 respectivamente nas fritas DI e OR produzem a devitrificação de formas tetragonais de scheelita CaWO_4 e powelita CaMoO_4 respectivamente.

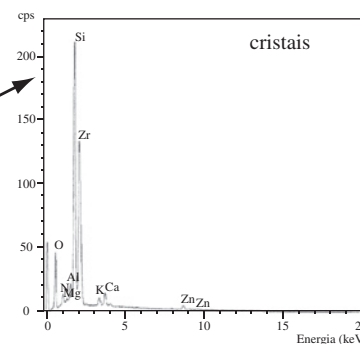
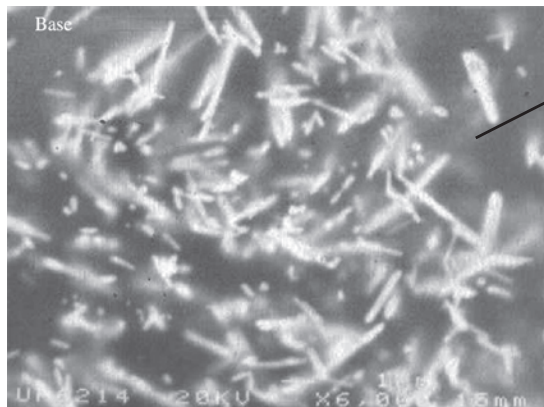
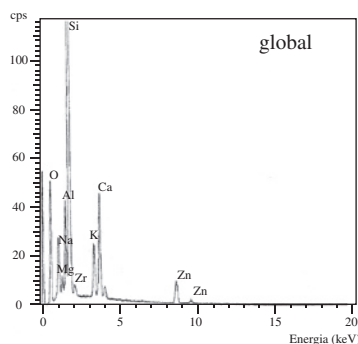
Na Figura 5 são apresentadas as micrografias MEV das superfícies vidradas com ciclo de grês de massa vermelha a 1.140°C . Na Figura 6 são apresentados os difratogramas obtidos nas superfícies vidradas.

A scheelita e a powelita são isoestruturais apresentando um difratograma muito semelhante na Figura 6, na qual se observa que a fase zircão devitrificada segue apresentando a típica orientação cristalina evidenciada pela alta intensidade do pico a $27^\circ 2\theta$.

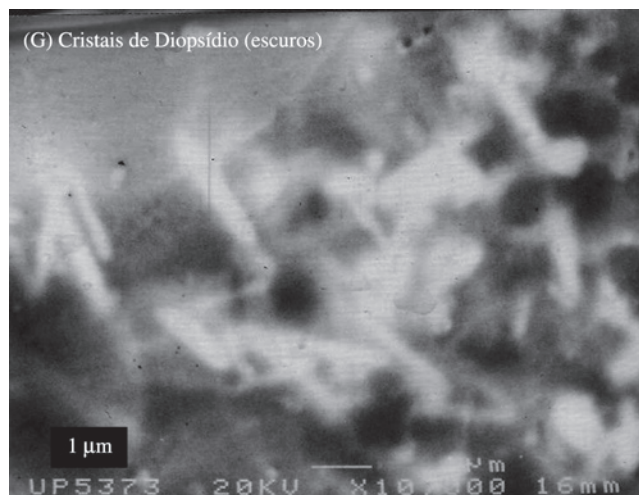
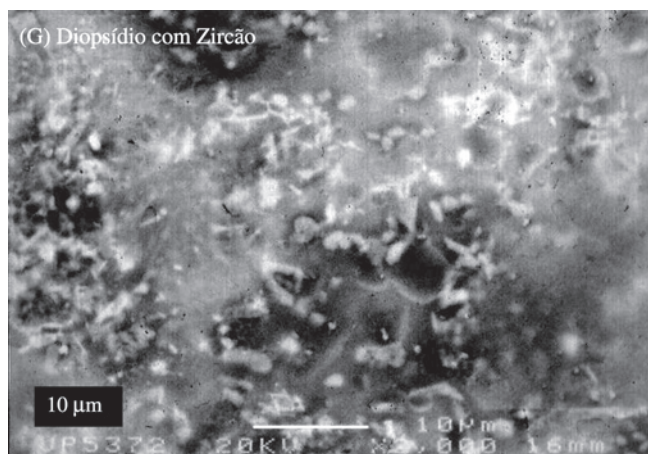


FASES CRISTALINAS: Z Zircão ZrSiO_4 ($2\theta = 27^\circ$), DI Dióxido CaMgSi_2O ($2\theta = 30^\circ$).

Figura 4. DRX das amostras OR e DI.



(a)



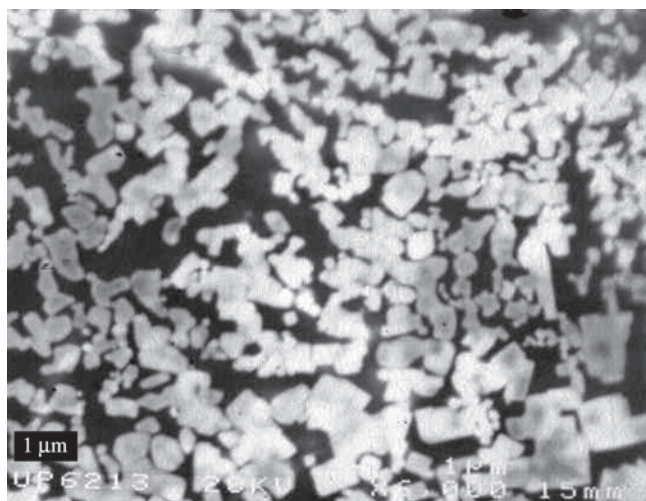
(b)

Figura 3. Micrografias SEM com detetor de retroespalhados: a) OR: devitrificação de zircão ZrSiO_4 ; b) DI: cristalização de dióxido com zircão e cristais de dióxido (escuros) junto a agulhas de zircão (branco).

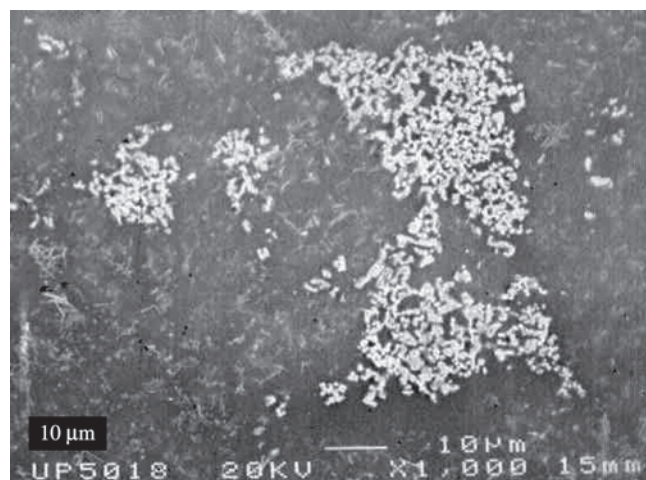
Tabela 3. Resultados da caracterização das amostras com fases principais diferentes.

Amostra	Mohs	HV (± 7) (Kg/mm ²)	K _{ic} ($\pm 0,1$) (MPa.m ^{1/2})	B ($\pm 0,1$) ($\mu\text{m}^{-1/2}$)	Δm (1200 v) mg	PEI	índice brancura (brilho 60°)	DRX
OR	5	502	2,2	2,2	260	IV	6,4 (91)	Z (1240)
DI	7	620	2,3	2,6	280	IV	6 (80)	Z (490) DI (632)
SC	7	542	2,5	2,1	220	IV	6,0 (95)	Sc (1300) Z (400)
PO	5	560	2,4	2,3	260	IV	7 (93)	Z (1166) PO (656)
WO	5	572	2,2	2,5	280	IV	80,1 (3,4)	WO (825)
NA	6	668	2,4	2,7	330	IV	67,6 (33,7)	Na (370) Ga (50)
GA	5	653	2,0	3,2	390	IV	16,8 (95,7)	Ga (470) Na (50) F (40)

Fases Cristalinas: Z Zircão ZrSiO_4 ($2\theta = 27$) GA Gahnita, ZnAl_2O_4 ($2\theta = 31$); WO Wollastonita CaSiO_3 ($2\theta = 30,3$); AN Anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($2\theta = 28$); MO Badeleyita, ZrO_2 ($2\theta = 28,2$); AD Diopsídio, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ($2\theta = 30$); PO Powelita CaMoO_4 ($2\theta = 31,5$); SC Scheelita CaWO_4 ($2\theta = 31,5$), Forsterita (Mg_2SiO_4 , pico $22^\circ 2\theta$).

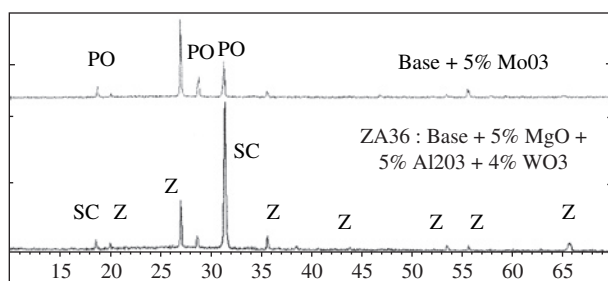


(a)



(b)

Figura 5. Micrografias MEV com detector de retroespalhados: a) SC: cristalização de Scheelita CaWO_4 ; b) PO: cristalização de powelita CaMoO_4 formando clusters de cristais.



FASES CRISTALINAS: Z Zircão ZrSiO_4 , PO powelita CaMoO_4 .

Figura 6. DRX de lustros de scheelita e powelita.

A microestrutura das devitrificações é também muito semelhante em ambas amostras: os cristais tetragonais aparecem formando clusters ou agregados entre 20-10 μm de 2 μm de aresta, da mesma maneira os cristais de zircão são menores que os observados em OR e DI alcançando tamanhos submicrométricos, de forma que é difícil observá-los mascarados pela intensa cristalização de powelita ou scheelita. Não se detecta devitrificação de diopsídio que tenha sido inibida pela de scheelita igual ao que ocorre parcialmente com o zircão.

A microestrutura em clusters dos microcristais de scheelita ou powelita produzem um aumento do brilho do material (Tabela 3) dada a alta refração das fases devitrificadas (Tabela 1), da mesma maneira, o índice de brancura se mantém.

O vidro com scheelita tem mantido, ou inclusive, tem melhorado as propriedades mecânicas a respeito do DI, seu índice de fragilidade tem diminuído e também as perdas de massa a 12.000 voltas ainda que mantenha PEI IV. A powelita mantém os valores da base OR.

6. Vidrados que Devitrificam Wollastonita

No vidro WO o aumento dos fundentes alcalinos no sistema ZnO-CaO-SiO_2 produz a devitrificação de wollastonita CaSiO_3 (6).

Na Figura 7 é apresentada a microestrutura do vidro queimado no ciclo de porcelanato a 1200 °C. Observa-se a cristalização de agulhas escuras de wollastonita ao redor de zonas do vidro que aparecem mais brancas, enriquecidas em zinco, provavelmente devido ao desenvolvimento de uma imiscibilidade líquida previa à cristalização. O tamanho das agulhas é da ordem de 2-4 μm .

A microestrutura acicular anastomosada da wollastonita resulta mais branca que a do zircão (Tabela 2), ainda que perca brilho e as propriedades mecânicas sejam afetadas, reduz a resistência ao riscado apesar de medir-se uma microdureza maior que resulta em índices de fragilidade mais altos. No ensaio PEI mantém a classificação IV.

7. Vidrados que Devitrificam no Sistema Willemita-Gahnita-Anortita

Os vidrados GA e NA da Tabela 2 apresentam elevadas proporções de ZnO e Al_2O_3 com presença de fundentes alcalinos que

permitem a devitrificação de willemita Zn_2SiO_4 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ anortita ou ZnAl_2O_4 gahnita ou uma mistura das três.

Na Figura 8 são apresentadas as microestruturas de ambos os vidrados, com vista superficial e transversal. Na Figura 9 são apre-

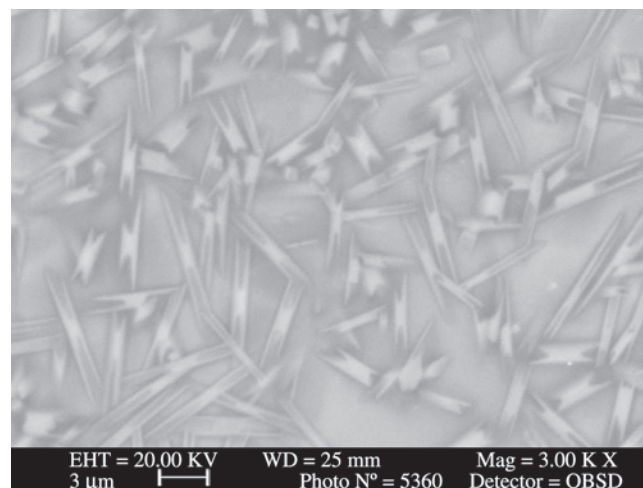


Figura 7. Micrografias MEV com detetor de retroespalhados, WO devitrificação de wollastonita CaSiO_3 .

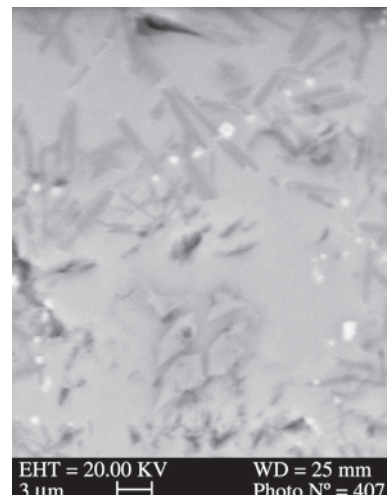
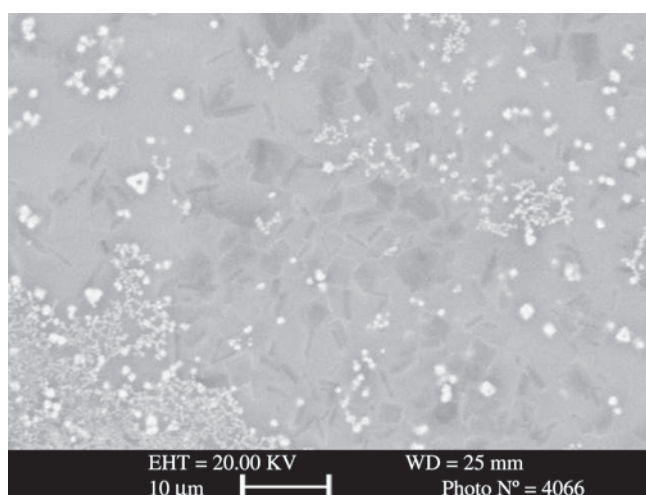
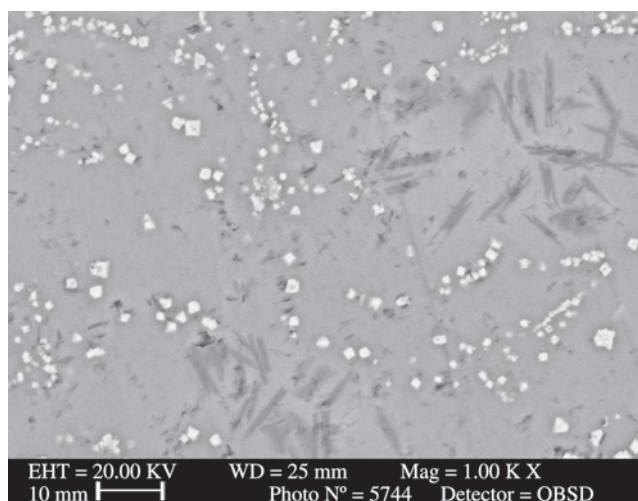
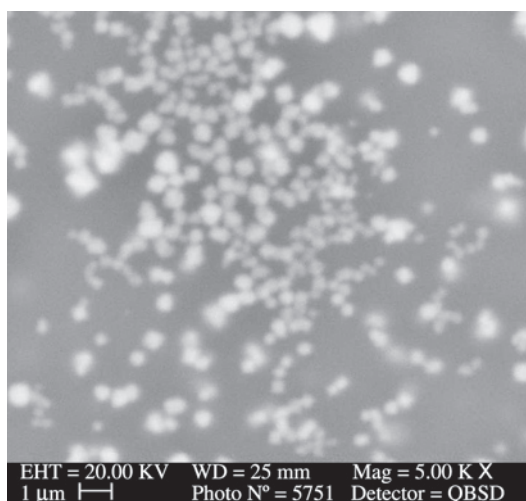


Figura 8. Micrografias MEV com detetor de retroespalhados: a) GA: cristalização de gahnita ZnAl_2O_4 junto a uma secundária de anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ observada na superfície da peça e em corte transversal polido; b) NA: cristalização de anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ junto a uma secundária de gahnita ZnAl_2O_4 observada na superfície da peça e em corte transversal polido.

sentados os difratogramas correspondentes.

A microestrutura de devitrificação de gahnita é homogênea como corresponde a um mecanismo de nucleação homogênea e apresenta tamanhos de partícula submicrométricos (entre 400-600 nm, Figura 8), por outro lado, a anortita apresenta cristalizações em conjunto ao redor das interfaces das partículas do vidro no processo de sintetização.

O material que devitrifica anortita apresenta-se mate (Tabela 2), por outro lado, o vidro que devitrifica gahnita é muito brilhante. Ambos aumentam a microdureza mas a anortita é muito mais resistente que o vidro OR que devitrifica zircão, e a gahnita apresenta resultado menos resistente que este⁷, entretanto, ambos têm menor índice de fragilidade e ainda que mantenham a classificação PEI, no ensaio de 12.000 voltas com carga abrasiva, as perdas são maiores que na base OR.

8. Conclusões

Em definitivo, para vidrados do sistema ZnO-CaO-SiO₂, opacos, brancos e brilhantes⁸, analisados, podemos fazer as seguintes considerações:

- a) os vidrados que devitrificam zircão apresentam microestrutura homogênea com frações volumétricas da ordem de 20% de fase devitrificada na forma de precipitação homogênea de microcristais de zircão aciculares de 1-4 µm de comprimento com orientação cristalina. Os materiais são de elevada brancura, brilho e com propriedades mecânicas moderadas-altas, microdureza em torno de 500 kg/mm², baixa tenacidade em torno de

2,2 MPa.m^{1/2} ainda que com resistência à abrasão relativamente altas (PEI IV) e índice de fragilidade de 2,2 µm^{-1/2};

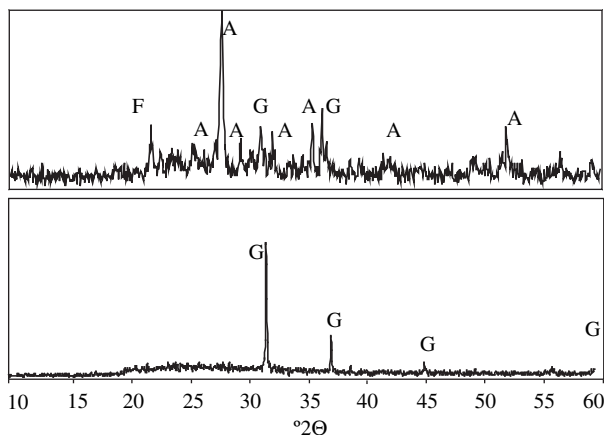
- b) se na formulação aparece magnésio é fácil detectar a fase piroxeno diopsídio CaMgSi₂O₆ que aparece como fase predominante se o sistema se enriquece em MgO. Os materiais bifásicos diopsídio-zircão que são de microestrutura heterogênea apresentam menor resistência à abrasão apesar do aumento tanto na microdureza como na tenacidade;
- c) a adição de óxidos de tungstênio e molibdênio aos vidrados que devitrificam diopsídio-zircão gera vidrados mais brilhantes mantendo as propriedades mecânicas com uma microestrutura de scheelita ou powelita que devitrifica formando clusters ou agregados de cristais tetragonais de 2 µm de aresta, esta devitrificação inibe a cristalização de zircão e diopsídio;
- d) as formulações com alcalinos e equilíbrio CaO-ZnO devitrificam wollastonita em agulhas de 2-4 µm em microestrutura acicular anastomosada que produz mais brancura que a do zircão, ainda que perca brilho e se resista das propriedades mecânicas.
- e) com altas proporções de alumínio no sistema ZnO-CaO-SiO₂ se produz a cristalização de anortita-gahnita de forma heterogênea com a primeira e homogênea com a segunda com cristais submicrométricos. A anortita tende ao mate e a gahnita aumenta o brilho. Ainda que aumente a microdureza, a resistência à abrasão diminui notavelmente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento à “Fundación Bancaja (Proyecto PI-1B2001-23)”.

Referências

- Shelby, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**, RCS Paperbacks eds., 1997.
- Hurlbut, C. S.; Klein, C. **Manual de Mineralogía de Dana**, Reverté, 1989.
- Aparici, J.; Moreno, A.; Escardino, A.; Amorós, J.L.; Mestre, S. Estudio de la Opacificación en vidrados cerámicos de circonio utilizados en la fabricación de baldosas de revestimiento por monococción, **Qualicer**, Castellón España, 1994.
- Romero, M.; Rincón, J.M^a; Acosta, A. Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings. **J. Eur. Ceram. Soc.** 2003.
- Escardino, A. Vidrados cerámicos de naturaleza vitrocrystalina. **Cerámica Información** 231, Junio 1997.
- Robinson, S. Significance of Wollastonite in Ceramic Whitewares. **Ceram. Eng. Sci. Proc.** v. 18, p. 359-366, 1997.
- Rincon, J. Ma.; Capel, F. Microindentation Behavior Klc Factor Determination and Microstructure Analysis of some Li20-Si02 glass-ceramics materials. **Ceramics international**, v. 11, n. 3, p. 97-102, 1985.



FASES CRISTALINAS: G gahnita ZnAl₂O₄, A anortita CaAl₂Si₂O₈, F Forsiterita Mg₂SiO₃.

Figura 9. Difração de raios X das amostras AN e GA.