

Revestimentos Obtidos por Laminação de Pós de Precursor Vitrocerâmico do Sistema LZSA

Gian Mateus Reitz^a, Oscar Rubem Klegues Montedo^b, Elisa Comini^{c,f},

Karoline Bastos Mundstock^d, Dachamir Hotza^{d,e}, Antonio Pedro Novaes de Oliveira^{d,f,*}

^aCentro de Tecnologia em Materiais – Ctcmat, SENAI, General Lauro Sodré 300, Comércio, 88802-230 Criciúma - SC, Brasil

^bUnidade Acadêmica de Ciências, Engenharias e Tecnologia – UNACET, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Avenida Universitária 1105, 88806-000 Criciúma - SC, Brasil

^cDipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente – DIMA, Università degli studi di Modena e Reggio Emilia – UNIMORE, Itália

^dPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

^eDepartamento de Engenharia Química – EQA, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

^fDepartamento de Engenharia Mecânica – EMC, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Universitário, Trindade, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

*pedronovaes@emc.ufsc.br

Resumo: Este trabalho reporta resultados experimentais referentes a um material vitrocerâmico pertencente ao sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) obtido por laminação a partir de pós (tamanho médio de partículas $\approx 5 \mu\text{m}$) de seu precursor com adição (7% em massa) de ligante inorgânico (bentonita). O vidro obtido foi caracterizado por meio de análises química, granulométrica, por difração a laser, térmicas (ATD/DIL), físico-mecânicas e microestrutural (MEV). Os resultados mostraram que o material vitrocerâmico obtido por sinterização e cristalização (850-1030 °C/10 minutos) de pós de vidro tem propriedades e características melhores do que aquelas referentes aos materiais tradicionalmente utilizados para aplicações como revestimento cerâmico. Conclui-se que a tecnologia de laminação de pós pode ser utilizada na produção de vitrocerâmicos sinterizados para aplicações tais como, por exemplo, lâminas para revestimentos de ambientes internos e externos e/ou painéis para isolamento elétrico e térmico.

Palavras-chave: laminação de pós, vitrocerâmicos, cerâmica, sinterização, cristalização.

1. Introdução

A tecnologia normalmente utilizada na fabricação de materiais vitrocerâmicos consiste na preparação de artigos monolíticos de vidro por meio da aplicação da tecnologia do vidro e subsequente cristalização^{1,2}. Entretanto, a tecnologia de fabricação de vidros requer maiores investimentos e sua aplicação se justifica somente em casos que envolvem grandes volumes de produção³. Por outro lado, a produção de materiais vitrocerâmicos obtidos a partir de pós de vidro e consolidados por meio de sinterização e cristalização constitui-se em uma alternativa válida já que é possível utilizar os mesmos equipamentos de uma fábrica de cerâmica para a produção de componentes com geometrias complicadas^{3,6}. O processo envolve, de maneira geral, as seguintes etapas: a) fusão do vidro e, posteriormente, seu resfriamento em água para a obtenção de uma frita (vidro, ou melhor, neste caso, precursor vitrocerâmico); b) pulverização; c) compactação/conformação por meio da tecnologia cerâmica (prensagem uniaxial⁷, extrusão⁸, colagem de barbotina⁹, moldagem por injeção de pós¹⁰⁻¹¹, método da réplica entre outros processos para a obtenção de materiais celulares ou porosos¹², laminação de pós¹³, etc.); d) secagem; e e) queima para consolidação por sinterização e cristalização. Dentre as tecnologias de compactação, a laminação entre rolos de pós cerâmicos com adição de ligantes é um método alternativo para a manufatura de produtos semi-acabados tais como placas e tarugos.

Para este trabalho, um material vitrocerâmico do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) foi escolhido porque apresenta algumas propriedades interessantes, tais como baixo coeficiente de expansão térmica, elevadas resistências à abrasão e ao risco e boas resistências química e ao choque térmico. Por esta e outras razões relacionadas às suas propriedades, os materiais vitrocerâmicos têm encontrado aplicações nos mais diversos setores da sociedade e da indústria⁹. De fato, neste caso, considerando as propriedades específicas e a relativa estabilidade da zircônia e da alumina que se convertem, mediante tratamentos térmicos, em vidros e materiais policristalinos contendo principalmente silicato de zircônio e espumôênio- β , conforme trabalhos anteriores¹⁴ é possível se obter vidros homogêneos do sistema LZSA como materiais precursores para a produção de materiais vitrocerâmicos com propriedades otimizadas para aplicações específicas.

Neste contexto, este artigo reporta resultados referentes a um material vitrocerâmico do sistema LZSA obtido por laminação de pós com adição de ligante inorgânico.

2. Procedimento Experimental

Uma batelada de um vidro de composição/formulação pertencente ao sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) foi preparada a partir de matérias-primas disponíveis comercialmente, cuja análise química,

obtida por espectroscopia de absorção atômica, AA (Unicam 969) e por espectroscopia de fluorescência de raio x, FRX (Philips PW 2400), é mostrada na Tabela 1. A batelada, para produzir aproximadamente 150 kg de vidro, foi introduzida em forno com refratários de mulita e fundida a 1500 ± 5 °C por 7 horas em forno a gás. O fundido foi vazado em água e secado. A frita obtida (vidro) foi moída durante 20 horas em moinho de porcelana aluminosa contendo bolas de alumina e água. Subseqüentemente, a suspensão resultante, contendo pós de vidro e água, foi novamente moída em moinho contínuo contendo micro-esferas de zircônia tal que o tamanho médio de partícula encontrado, determinado por difração a laser (Modelo 1064L, Cilas), foi de 5 µm. Com o intuito de se obter compactos por extrusão e laminação de pós, uma bentonita comercial (composição química mostrada na Tabela 1, tamanho médio de partículas de aproximadamente 4,5 µm), foi adicionada (7% em massa) ao pó de vidro e misturada e umidificada com 18% em massa de água. Em seguida, a mistura foi estocada por 12 horas para homogeneização da umidade e então extrudada em uma extrusora de laboratório (Netzsch MA 01) e laminada em um laminador (Modelo CS-400 LIEME). Na prática industrial, trata-se de um processo contínuo onde pré-formas extrudadas são então secadas e queimadas como mostrado no esquema da Figura 1. A retração linear de amostras compactadas foi medida por meio de um dilatômetro (Netzsch, Modelo DIL 402PC) a 10 °C/minuto, utilizando-se alumina como material de referência e corpos-de-prova cilíndricos com 10 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro.

A temperatura de cristalização do pó de vidro foi determinada em um equipamento de análise térmica diferencial, ATD (Netzsch, STA EP 409) em ar a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, utilizando-se amostras em pó de aproximadamente 30 mg apoiadas em suportes de alumina e com cadinho de alumina vazio como material de referência. As amostras extrudadas foram então laminadas de maneira que placas com espessuras variando entre 4 e 5 mm foram obtidas. As amostras laminadas foram então secas (60 °C/2 horas) e, em uma etapa posterior, queimadas (sinterização e cristalização) em forno elétrico a rolos com controle de temperatura de ± 2 °C em temperaturas previamente especificadas (de 850 a 1030 °C), com base no comportamento térmico do material, permanecendo por 10 minutos na temperatura e então iniciando o seu resfriamento.

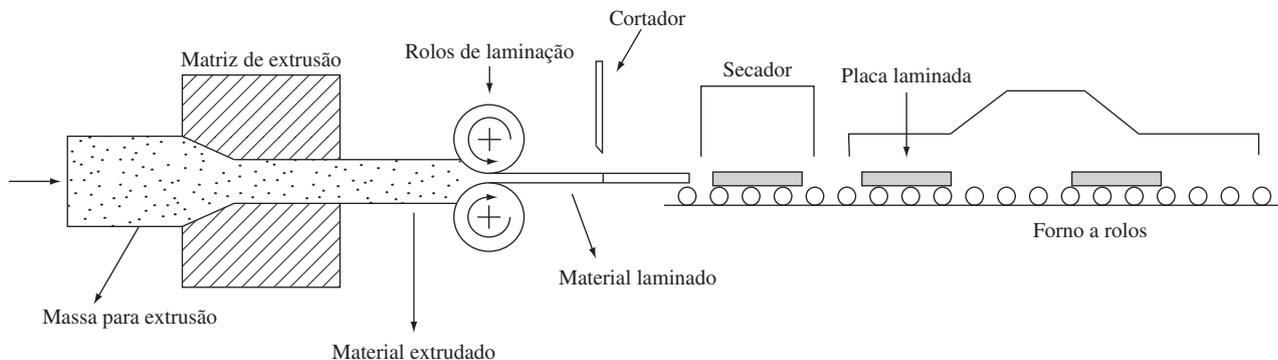


Figura 1. Esquema geral do processo de produção de placas vitrocerâmicas (LZSA) obtidas a partir da extrusão e laminação de pós.

Tabela 1. Composição química do precursor vitrocerâmico (vidro LZSA) e da bentonita.

Óxidos (% massa)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Vidro LZSA	59,4	13,6	15,6	8,60	0,30	0,70	0,10	0,20	0,60	-	0,02	0,82
Bentonita	62,8	20,3	-	-	0,50	2,40	0,10	3,80	1,20	< 0,10	2,30	0,20

A densidade real (ρ_r) das amostras sinterizadas foi medida por meio de um picnômetro a gás (hélio) e a densidade aparente (ρ_{ap}) foi determinada aplicando o princípio de Arquimedes a 20 °C. Levando em consideração as medidas de densidade a densidade relativa (ρ_r) foi calculada ($\rho_r = (\rho_{ap}/\rho_r) \times 100\%$).

Amostras sinterizadas foram transversalmente seccionadas, lixadas e polidas com pasta de alumina de 1 µm e então atacadas, depois de lavadas e secas, com HF 0,5% por 25 segundos. Subseqüentemente, após lavagem e secagem, todas as amostras foram recobertas com um fino filme de ouro (Au) para análise ao microscópio eletrônico de varredura, MEV (Model Philips XL-30). Para identificar e determinar as fases cristalinas formadas durante processo de queima, amostras, sob a forma de pó, foram analisadas em um difratômetro (Cu K α) de raio x (Philips PW 3710). A resistência mecânica de amostras queimadas foi determinada por meio de ensaios de flexão em uma máquina de ensaios mecânicos (EMIC-Modelo DL 2000) de acordo com procedimentos e recomendações da norma ISO 10545-4. O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) de amostras na forma de barras (3 x 5 x 15 mm) queimadas, a diferentes temperaturas, foi medido e determinado por meio de um dilatômetro (Netzsch, DIL 402 PC) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. Para avaliar a resistência ao desgaste por abrasão dos materiais obtidos, a diferentes temperaturas, foi aplicado o ensaio de abrasão profunda em um equipamento Gabrielli (Modelo CAP) de acordo com a norma ISO 10545-6.

3. Resultados e Discussão

A curva de retração linear é mostrada na Figura 2. De acordo com esta figura, o processo de densificação do material começa a aproximadamente 850 °C completando-se a 950 °C, quando a taxa de retração linear tende a praticamente zero. A cristalização começa e se intensifica logo após o término do processo de densificação associado, neste caso, à máxima retração linear do compacto de pós. Para temperaturas superiores a 950 °C, até pelo menos 1030 °C, um aumento de volume pode ser observado, o qual, por sua vez, está associado à fusão das fases cristalinas formadas conforme mostrado na curva de análise térmica diferencial (Figura 3).

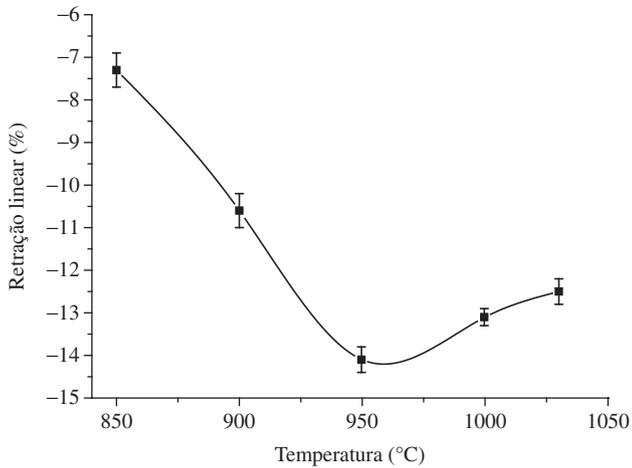


Figura 2. Retração linear em função da temperatura de compactos de pós de vidro LZSA com adição de bentonita.

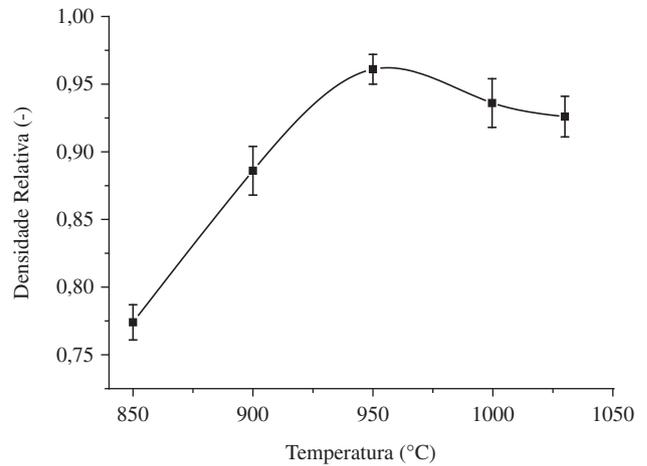


Figura 4. Densidade relativa em função da temperatura de compactos de pós de vidro LZSA com adição de bentonita.

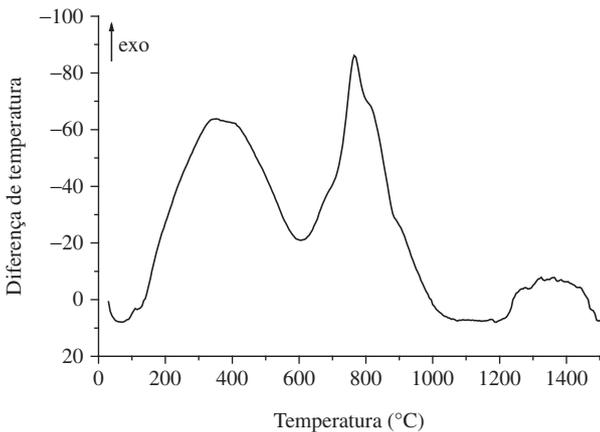
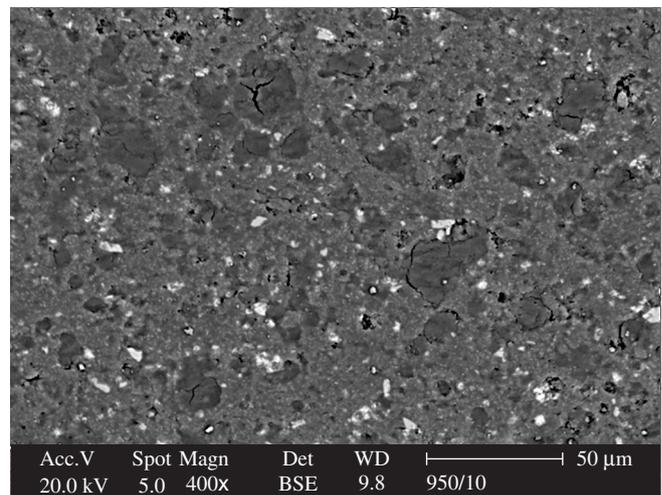
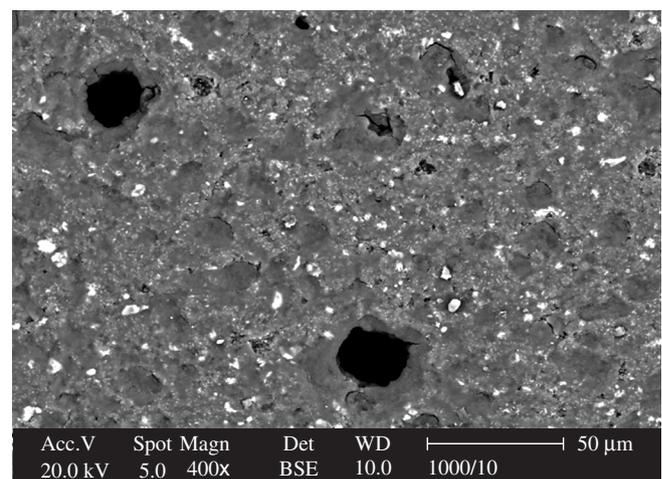


Figura 3. Curva de análise térmica diferencial (ATD) do pó vítreo LZSA. Velocidade de aquecimento 10 °C/minuto em ar sintético.



(a)



(b)

Figura 5. Micrografias (MEV) referentes a amostras sinterizadas a: a) 950 °C/10 minutos e b) 1000 °C/10 minutos.

De fato, estas observações estão em bom acordo com as medidas de densidade (Figura 4) já que os valores de densidade relativa (ρ_r) aumentaram de 77%, a 850 °C, para aproximadamente 96%, a 950 °C. Nesse caso, o número e o tamanho dos poros são afetados pela quantidade de cristais e seus tamanhos, já que, para amostras sinterizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 1000 e 1030 °C por 10 minutos, ocorreu, provavelmente, crescimento de cristais de acordo com as ATD e as observações em microscópio (MEV), como mostrado na Figura 5.

Conforme mostram os difratogramas da Figura 6, as reflexões associadas com as amostras sinterizadas foram atribuídas às fases cristalinas silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), JCPDS 6-266, metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), JCPDS 29-828 e espudomênio- β (alumonossilicato de lítio), JCPDS 21-503. Levando em consideração o comportamento durante os processos de sinterização e cristalização do vidro objeto de estudo neste trabalho, amostras de compactos (laminados) de vidros foram preparadas e queimadas no intervalo de temperatura compreendido entre 850 e 1030 °C por 10 minutos, respectivamente, em cada temperatura selecionada, com aplicação de um único ciclo térmico.

As amostras foram, em uma etapa posterior, submetidas a algumas medidas para determinação de propriedades típicas de cerâmica de revestimento como mostrado na Tabela 2. A partir da análise dos

Tabela 2. Propriedades referentes às amostras sinterizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 850 e 1030 °C por 10 minutos, respectivamente.

Propriedades	Temperaturas de sinterização				
	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1030 °C
MRF (MPa)	65,2 ± 5,1	79,6 ± 2,9	109,8 ± 0,5	88,2 ± 3,9	83,6 ± 5,3
AP (mm ³)	222 ± 15	147 ± 13	108 ± 10	94 ± 12	100 ± 13
*CETL x 10 ⁶ (°C ⁻¹)	4,05 ± 0,10	3,97 ± 0,11	4,00 ± 0,08	3,99 ± 0,12	3,93 ± 0,11

*(25-325 °C)

valores das propriedades apresentadas na Tabela 2 pode-se concluir que os resultados têm forte correlação com o comportamento observado durante sinterização e cristalização dos materiais das amostras preparadas. Assim, o aumento da temperatura de sinterização (850-1030 °C) produziu, de acordo com os resultados obtidos com difração de raio x, uma maior cristalinidade e, conseqüentemente, para temperaturas maiores que 950 °C, uma diminuição de densidade, a qual pode ser observada a partir dos resultados de densidade relativa. Este comportamento reflete diretamente sobre as propriedades mecânicas, em particular no módulo de ruptura à flexão (MRF). Nesse caso, a porosidade e a cristalinidade assumem papéis fundamentais. O aumento da cristalinidade resulta em maiores valores de resistência à flexão (MRF) e de resistência à abrasão profunda (AP). Por outro lado, mesmo considerando que maiores valores de cristalinidade podem melhorar as propriedades mecânicas por meio de controle da cristalização, a porosidade ($1-\rho_r$) aumentou causando a diminuição observada das propriedades mecânicas. De fato, a cristalinidade e, especialmente, a porosidade têm um forte efeito sobre as propriedades mecânicas como evidenciado nos casos de amostras queimadas a 850 e 1030 °C por 10 minutos, nas quais as resistências à flexão e à abrasão profunda foram drasticamente afetadas.

Observa-se que baixos valores de AP significam elevados valores de resistência à abrasão profunda já que o volume de material removido no ensaio (teste) é menor. Nesse contexto, a relação entre a cristalinidade e a porosidade deve ser estabelecida de maneira tal que seja possível se obter materiais vitrocerâmicos com propriedades otimizadas para uma aplicação específica. O relativamente constante e baixo coeficiente de expansão térmica linear (CETL) do material resultante pode ser explicado já que o espudomênio- β ($0,9 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$) e o silicato de zircônio ($4,0 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$) têm baixos coeficientes de expansão térmica em confronto com os silicatos de lítio ($11,0 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$).

4. Conclusão

Placas vitrocerâmicas sinterizadas do sistema LZSA foram obtidas por extrusão e laminação de pós de vidro ligados com bentonita. O processo de densificação do material começou a aproximadamente 850 °C completando-se a 950 °C quando teve início o processo de cristalização. O aquecimento de amostras de compactos dos pós de vidro preparados resultou em materiais policristalinos contendo fase vítrea residual e, sobretudo cristais de silicato de zircônio, metassilicato de lítio e espudomênio- β . A microestrutura dos materiais obtidos é constituída de finos cristais distribuídos e aleatoriamente orientados através da fase vítrea bem como de porosidade residual.

Os resultados relacionados às propriedades demonstraram que o sistema estudado é um potencial candidato para produzir vitrocerâmicos sinterizados para muitas aplicações, tais como, por exemplo, grandes placas de painéis para isolamento térmico e elétrico, mas, sobretudo para o revestimento de pisos e paredes em ambientes externos e internos.

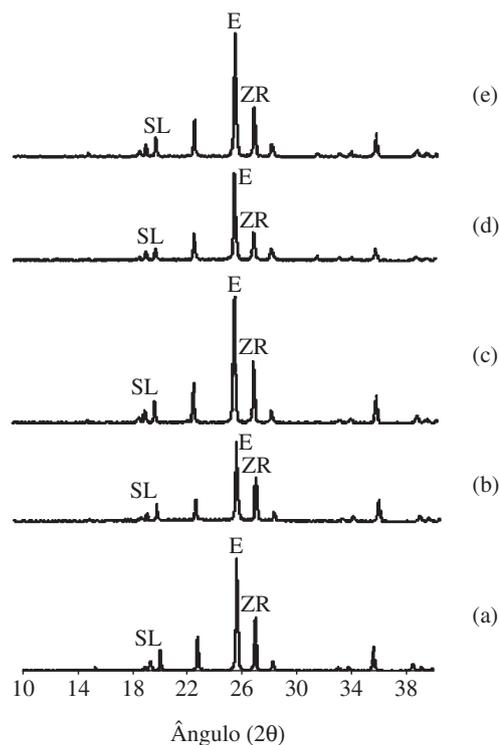


Figura 6. Difratogramas de raio x. a) Amostra em pó sinterizada a 850 °C por 10 minutos; b) Amostra em pó sinterizada a 900 °C por 10 minutos; c) Amostra em pó sinterizada a 950 °C por 10 minutos; d) Amostra em pó sinterizada a 1000 °C por 10 minutos; e e) Amostra em pó sinterizada a 1030 °C por 10 minutos. ZR: Silicato de zircônio (ZrSiO_4), SL: Metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e E: Espudomênio- β .

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo constante auxílio.

Referências

1. Mc MILLAN, P. W. **Glass ceramics**. 2 ed. New York: Academic Press, 1979.
2. SIMMONS, J. H. et al. Nucleation and crystallization in glasses. **Advances in Ceramics**, v. 4, 1982. (Edited by The American Ceramic Society).
3. RABINOVICH, E. M. Review: preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4259-4297, 1985.
4. MILLER, D. M. US Patent 3926648, 1975.
5. TAKHER, E. A. et al. Cordierite material with sintered condition extending over a 300 °C interval. **Glass and Ceramics**, v. 34, n. 7, 1977.
6. HELGESSON, C. I. Science of ceramics. **British Ceramic Society**, v. 8, n. 347, 1976.

7. OLIVEIRA, A. P. N. Materiales vitrocerámicos: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: **Introducción a los Esmaltes Cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2002.
8. OLIVEIRA, A. P. N.; REITZ, G.; MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D. Extruded LZS glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 83, n. 8, p. 9201-9206, 2004.
9. STRNAD, Z. **Glass science and technology**. New York: Elsevier, 1996.
10. OLIVEIRA, A. P. N. et al. Sintering and crystallization of LZSA glass powder compacts formed by injection moulding. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 84, n. 6, p. 9301-9306, 2005.
11. OLIVEIRA, A. P. N. et al. Injection moulding of $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) glass ceramics. **Glass Technology**, v. 46, n. 3, p. 277-280, 2005.
12. OLIVEIRA, A. P. N. et al. LZSA glass ceramic foams prepared by replication process. **Advances in Applied Ceramics - Structural, Functional and Bioceramics**, v. 104, n. 1, p. 22-29, 2005.
13. THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993.
14. OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; CORRADI, A. B.; DI LANDRO, L. In: 9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN MATERIALS AND TECHNOLOGIES – CIMTEC 98, **Proceedings...** Italy, June 1998.