

**JORGE HENRIQUE PIVA**

**ESTUDO DA EVOLUÇÃO DA SINTERIZAÇÃO E  
CRISTALIZAÇÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO A  
PARTIR DE FRITA GRANULAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Agenor de Noni Jr.

Co-Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

**CRICIÚMA, 2013**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P692e Piva, Jorge Henrique.

Estudo da evolução da sinterização e cristalização de material vitrocerâmico a partir de frita granular / Jorge Henrique Piva ; orientador : Agenor de Noni Junior ; co-orientador : Oscar Rubem Klegues Montedo. - Criciúma : Ed. do Autor, 2013.  
85 f. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2013.

1. Sinterização. 2. Cristalização. 3. Cerâmica vitrificada.  
4. Fritas (Cerâmica). I. Título.

CDD. 22. ed. 666.1

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

**PARECER**



## **DEDICATÓRIA**

*...a alguém em especial, que mesmo distante, de uma forma ou de outra sempre esteve presente na minha vida...*



## **AGRADECIMENTOS**

À Deus primeiramente, pela dom da vida e por iluminar a minha caminhada.

Ao Prof. Dr. Agenor de Noni Jr, pelo incentivo e dedicação.

Aos técnicos do IDT Augusto Wanderlind, Jeanini Jiusti e Muniqei W. Elias, pela contribuição nos ensaios de laboratório.

Aos colegas de Mestrado, pela excelente convivência.

A empresa Novacollor Colorifício, na pessoa do Fabrício e Maestrelli, pelo apoio e serviços disponibilizados.

Ao Deivid pelo trabalho na confecção dos moldes.

A minha família, pelo esforço na construção da minha formação.





## RESUMO

Os produtos vitrocerâmicos na sua maioria são obtidos pelo tratamento térmico de cristalização a partir de peças monolíticas. A sinterização como processo de transformação a partir de pós-compactados em altas pressões se apresenta como rota alternativa, e já bastante difundida na obtenção de vitrocerâmicos. Outra alternativa é a sinterização de vidro na forma de grãos (GGs), adotado na fabricação de produtos vitrocerâmicos usados como revestimento na construção civil, além de ser encontrado na literatura o uso dessa técnica na fabricação de vitrocerâmicos usando fritas a partir de rejeitos industriais. Nesse trabalho faz-se o estudo comparativo da sinterização de uma frita vitrocerâmica do sistema CAS na forma de pó (5,3  $\mu\text{m}$ ) e grãos (2100  $\mu\text{m}$ ), depositadas em moldes refratários sem aplicação de pressão. A frita nas duas granulometrias foi submetida a diferentes condições de sinterização e cristalização previamente definidas nos ensaios de análise térmica diferencial e microscopia óptica de calefação, 790 °C, 850 °C, 925 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1145 °C. As amostras do material sinterizado foram avaliadas quanto à densidade relativa, formação de fases cristalinas, micrografias da seção transversal e análise de imagem para determinação da porosidade e distribuição de tamanhos dos poros.

O sistema granular apresentou sinterização mais significativa do que o sistema em pó, inclusive com temperatura de máxima densificação acima da temperatura de cristalização, atingindo valores de densidade relativa da ordem de 95% a 1000 °C, para o pó a máxima densidade foi de 91% a 790 °C e com o aumento da temperatura reduziu-se drasticamente a densidade. O sistema em pó apresentou poros menores e em maior quantidade, enquanto que no granular a porosidade foi menor com poros de maior diâmetro, sendo observado a redução da porosidade nas menores taxas de aquecimento e maior tempo de residência.

A cristalização da frita empregada foi observada com maior intensidade para o pó, entretanto o efeito estético pode ser obtido com o uso de fritas grossas e com cristalização no contorno de grão capaz de gerar contraste com o interior da partícula.

Palavras chaves: Sinterização. Cristalização. Vitrocerâmico.



## ABSTRACT

Glass-ceramic products can be obtained mostly by crystallization heat treatment from monolithic parts. Getting of glass-ceramic from the sintering as a transformation process from compacted powders at high pressures is showed as an alternative way. Another alternative is to sinter the glass in a grain shape (GGS), adopted in manufacturing of glass-ceramic products used as a coating in the civil construction industry, and this technique is cited in the manufacture of glass-ceramic used in frits from industrial wastes. This is a comparative study of sintering of glass-ceramic frit of CAS system in the powder form (5,3 um) and grains (2100 um), deposited in refractory molds without pressure. The frit of the two granulometries were under different conditions of sintering and crystallization previously defined in tests of differential thermal analysis and optical microscopy heating, 790°C, 850°C, 1000°C, 1100°C e 1145°C. Samples of the sintered material were evaluated as the relative density, formation of crystalline phases, micrographs of the cross section and imagine analysis to determine porosity and pore size distribution. The granular system presented sintering more significant than the powder system, including the temperature of maximum densification above the crystallization temperature, reaching values of relative density of 95% to 1000°C for the powder of 91% to 790°C, for the powder system the increase of temperature reduced density dramatically. The powder system presented smaller pores and in larger quantity, while in granular system, the porosity was lower with larger diameter pores, the reduced of porosity was observed at lower heating rates and longer residence. Crystallization frit used had been seen with greater intensity for the powder, however, the esthetic effect can be obtained using co and with crystallization at the countour of the grain may contrast with the interior of the particle.

Keywords: Sintering. Crystallization. Glass-ceramics.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas Vitrocerâmicos Típicos .....	32
Tabela 2- Composição da Mistura.....	42
Tabela 3: Intervalos Granulométricos .....	43
Tabela 4- Descrição das corridas experimentais. ....	45
Tabela 5- Composição Química da frita.....	46
Tabela 6: Densidade das amostras sinterizadas.....	51
Tabela 7. Análise de variância para a densidade relativa em função do tempo e da taxa de aquecimento.....	59
Tabela 8- Combinações de Tamanhos e Densidade Aparente .....	78



## [LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do arranjo atômico de um Cristal (a) e de um Vidro (b).....	25
Figura 2: Mudança no volume durante o resfriamento de um líquido ..	26
Figura 3: Energia livre do núcleo em função do seu raio (NAVARRO, 1991). .....	29
Figura 4: Curva típica de ATD para um sistema vitrocerâmico com as temperaturas características: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de início de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). .....	31
Figura 5: Vitrocerâmicos sinterizados a partir de resíduos industriais. .	34
Figura 6: Vitrocerâmico obtido pelo processo CGC. ....	35
Figura 7: Densidade relativa em função da temperatura de sinterização para vidros BMAS sinterizados em duas diferentes taxas de aquecimento ( $\square$ ) $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e ( $\Delta$ ) $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	37
Figura 8: Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular. ....	40
Figura 9: Ilustração do preenchimento do molde cilíndrico de mulita (A), placa de cordierita (B), engobe refratário (C) para as fritas PF e CF. ....	44
Figura 10: distribuição de tamanho de partículas.....	47
Figura 11: Termograma (ATD) do pó da frita em estudo, realizado com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	48
Figura 12: Comparação entre as curvas de ATD e de RL na mesma escala de temperatura para a frita em pó, realizado com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	50
Figura 13: Densidade Relativa em função da temperatura de sinterização para as amostras PF e CF, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . e $120\text{ min}$ . ....	52
Figura 14: Diagrama de fases sistema Wollastonita, Pseudo-wollastonita. ....	54





Figura 15: Difratoogramas de raios X para as amostras PF, para diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e 120 min. na máxima temperatura. ....	55
Figura 16: Difratoogramas de raios X para as amostras CF, para diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e 120 min na máxima temperatura. ....	57
Figura 17: Intensidade do pico de cristalização para as amostras CF e PF, em função da temperatura de sinterização, com 10 °C/min. de taxa de aquecimento e 120 min. na máxima temperatura. ....	58
Figura 18: Densidade relativa em função da taxa de aquecimento e do tempo de permanência para amostra CF na temperatura de 1000 °C....	59
Figura 19: Difratoogramas de raios X para as amostras CF: A) 2 °C/min. e 120 min. a 1000 °C; B) 2 °C/min. e 360 min. a 1000 °C; C) 10 °C/min. e 120 min. a 1000 °C; D) 10 °C/min. e 360 min. a 1000 °C; E) 25 °C/min. e 120 min. a 1000 °C; e F) 25 °C/min. e 360 min. a 1000 °C..	61
Figura 20: Intensidade do pico de cristalização para as amostras CF, em função da taxa de aquecimento e dois tempos de permanência na máxima temperatura (120 e 360 min.). ....	62
Figura 21: Início de cristalização na superfície de um poro. ....	62
Figura 22: Micrografias da seção transversal das amostras: PF (a) 790 °C e (b) 1145 °C; CF (c) 790 °C, (d) 850 °C, (e) 925 °C, (f) 1000 °C, (g) 1100 °C, (h) 1145 °C. ....	64
Figura 23: Efeito estético superficial. ....	66
Figura 24: Distribuição de tamanhos de poros a 790 e 1000 °C para as fritas PF e CF, respectivamente. ....	67
Figura 25: Análise microestrutural da amostra PF a) e CF b) nas temperaturas de 790 e 1000 °C, realizado com taxa de aquecimento de 10 °C/min. ....	67
Figura 26: Porosidade acumulada em função do diâmetro dos poros, para a região da superfície (a) e do interior (b) da peça com tempo de residência de 120 min. a 2, 10 e 25 °C/min. ....	68
Figura 27: Porosidade acumulada em função do diâmetro dos poros, para a região da superfície (a) e do interior (b) da peça com tempo de residência de 360 min. a 2, 10 e 25 °C/min. ....	70
Figura 28: Densidade de empacotamento em função da composição granulométrica. ....	79



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
2.1 ESTRUTURA E COMPORTAMENTO TÉRMICO DE VIDRO E CRISTAL .....	24
2.2 CRISTALIZAÇÃO .....	26
2.2.1. Nucleação .....	27
2.2.2 Crescimento dos cristais .....	30
2.3 SISTEMAS VITROCERÂMICOS TÍPICOS .....	32
2.4 VITROCERÂMICOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL .....	33
2.5.1 Sinterização em sistemas vitrocerâmicos .....	35
2.6. EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS .....	39
2.6.1 Fatores que afetam o empacotamento de partículas .....	39
2.6.2 Efeito da distribuição de tamanhos de partículas .....	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
3.1 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DA FRITA .....	42
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRITA .....	43
3.3 OBTENÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA .....	43
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA .....	45
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	46
4.1 ANÁLISE QUÍMICA .....	46
4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	46
4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL .....	47
4.4 MICROSCOPIA DE CALEFAÇÃO .....	48
4.5 DENSIDADE RELATIVA .....	50
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	53
4.7 EFEITO DA TAXA DE AQUECIMENTO E DO TEMPO DE RESIDÊNCIA .....	58
4.7.1 Sinterização .....	58
4.7.2 Cristalização .....	60
4.9 DISTRIBUIÇÃO E TAMANHO DOS POROS PARA FRITA CF E PF .....	66
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	71
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	72
ANEXOS .....	77



## 1 INTRODUÇÃO

A construção civil é um setor de grande demanda por materiais cerâmicos. Neste setor destacam-se os materiais destinados ao acabamento de superfícies. As pedras ornamentais são os grandes materiais precursores desta aplicação, devido aos atributos técnicos e estéticos. Os pisos e azulejos são produtos substitutos das pedras naturais, sendo que em muitos aspectos possuem melhor desempenho técnico.

O interesse pelo desenvolvimento de produtos cerâmicos, diferentes dos tradicionais pisos e azulejos tem criado a necessidade pela busca de materiais e processos de fabricação que aliem desempenho técnico (resistência mecânica, dureza ao risco, resistência ao manchamento) e propriedades estéticas (aspectos visuais e dimensionais). Alguns produtos comerciais como o Laminun<sup>TM</sup> (DONDI *et al.* 2010) e Neoparies® (HOLLAND & BEALL, 2002), são exemplos dessa categoria de produtos. O primeiro é um porcelanato com dimensões de 1200 mm x 3600 mm e 3 mm de espessura, obtido por prensagem em esteira contínua. O segundo é um material vitrocerâmico, em placas de 900 mm x 1200 mm e 20 mm de espessura obtidos por sinterização de uma frita depositada em moldes refratários.

Vitrocerâmicos são materiais policristalinos produzidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos. Os mais conhecidos são obtidos a partir de peças monolíticas de vidro, que são transformadas em um material vitrocerâmico através de tratamento térmico controlado, podemos citar como exemplos: placas de fogões para cozinhas, utensílios domésticos, espelhos de telescópios, materiais odontológicos (HOLLAND & BEALL, 2002).

Pelo tratamento térmico adequado o vidro sofre um processo de cristalização, que consiste no ordenamento dos átomos em estruturas cristalinas, passando de um material amorfo para cristalino. A presença de cristais na sua microestrutura confere melhoramento de algumas propriedades quando comparados aos vidros que deram origem ou até mesmo melhores que outros materiais. Entre elas, maior dureza, maior resistência à abrasão, maior tensão de ruptura, menor coeficiente de expansão térmica, maior constante dielétrica e maior estabilidade térmica. Estas características dependem basicamente, da natureza, do tamanho e da distribuição dos cristais formados e também da fase vítrea residual (NAVARRO, 1991). Existem três vias principais para produzir vitrocerâmicas:

- Tratamento térmico de peças monolíticas de vidro;
- Resfriamento controlado de um vidro fundido;
- Sinterização seguida de cristalização de pós.

O processo de obtenção a partir do pó envolve a fabricação de uma frita e posterior moagem, transformando-se em um pó com granulometria da ordem de micrometros. A conformação pode ser feita por prensagem, prensagem a quente, extrusão, etc. (VITROCERÂMICAS, 2011).

Vitrocêramicos obtidos a partir de uma frita em pó vêm sendo desenvolvidos como alternativa ao produto obtido pelo método tradicional (cristalização de peças monolíticas). A sinterização nesse caso acontece por formação de fase líquida, levando à densificação do material.

O aumento na densificação dos materiais vitrocêramicos e, como consequência, redução da porosidade, visando melhorar as propriedades finais do material. Boccaccini *et al.* (1996), avaliaram a densificação e cristalização de vitrocêramicos em taxas diferentes de tratamento térmico. Ferreira *et al.* (2001), estudaram o efeito da adição de diferentes proporções de vidro de borossilicato como agente de fluxo em vitrocêramicos de Cordierita sobre a densificação do material. Montedo *et al.* (2012) avaliou a sinterização de vitrocêramicos do sistema LZSA tratados por troca iônica. Tulyaganov *et al.* (2006) estudaram vitrocêramicos do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CAS) com limitadas quantidades ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), adicionadas para promover a sinterização em temperaturas mais baixas, produziram material com alta densidade com formação de wollastonita e diopsídio.

Alguns produtos vitrocêramicos destinados ao uso como revestimento na construção civil são obtidos a partir da sinterização de grãos de vidro (tamanhos entre 1,0 e 5,0 mm), em processo conhecido como *Glass Grain Sintering GGS* (ZHOU *et al.*, 2008) ou sinterização de frita granular.

Vale ainda ressaltar a possibilidade de obtenção de um produto com características estéticas diferenciadas com a utilização de grãos ao invés de pó. O tipo de cristalização confere efeito translúcido e aspecto que o torna comparável aos mármore e granitos. A conformação sem aplicação de pressão permite a obtenção de peças grandes, espessas e com formatos variados. A literatura a respeito dessa rota de fabricação

faz referência à técnica similar, utilizando fritas produzidas a partir de resíduos (KARAMANOV, 2009). Desta forma, esta rota torna-se atrativa quanto a estudos de valorização de resíduos industriais. O sistema da wollastonita é normalmente empregado e citado como a fase de maior interesse pelos aspectos estéticos semelhantes aos mármore (ZHOU *et al.*, 2008; NOUR *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2013).

Por outro lado, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre sinterização de sistemas vitrocerâmicos utilizam rota de processamento de conformação a partir do pó. Os mecanismos de sinterização são bem conhecidos e os métodos para compatibilizá-la com a cristalização também são bem explorados com o intuito de maximizar ambos os fenômenos.

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar em nível laboratorial a sinterização e cristalização de um sistema vitrocerâmico do sistema CAS obtido por sinterização de frita granular. Os objetivos específicos são:

- Obter efeito estético semelhante aos mármore brancos;
- Determinar melhores condições de sinterização e cristalização de sistema granular a partir de técnicas tradicionais aplicadas ao pó;
- Estudar comparativamente a sinterização e cristalização a partir do pó com a sinterização de vidro granular;
- Estudar o efeito da taxa de aquecimento e tempo de residência sobre a porosidade e cristalização.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESTRUTURA E COMPORTAMENTO TÉRMICO DE VIDRO E CRISTAL

Os vidros tradicionalmente são conhecidos como sólidos inorgânicos obtidos por fusão e resfriados em condições que não proporcionem cristalização (NAVARRO,1991).

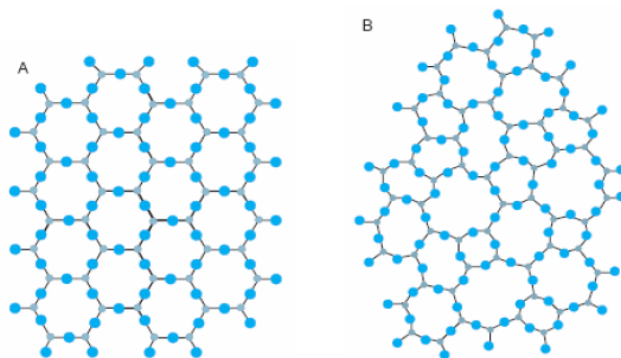
Vidros também são definidos como líquidos super-resfriados, que atingiram um estado de grande viscosidade, adquirindo rigidez suficiente para se comportar como um sólido. Dessa forma, devido à dificuldade de mobilidade atômica, não ocorreria ordenamento cristalino de longa distância (SHELBY, 1997).

Muitos consideram o vidro como um produto que contém como principal componente a Sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sendo necessário a sua presença para que se obtenha um Vidro. Atualmente existem muitos vidros que não são obtidos por fusão. Os vidros também podem ser obtidos por deposição de vapor e por processamento sol-gel. A sílica não é componente obrigatório em muitos tipos de vidros. A natureza química também não pode ser um requisito para classificar os vidros, pois além dos tradicionais inorgânicos, existe um grande número de vidros orgânicos e metálicos, que estão se tornando mais comuns (SHELBY, 1997).

Todos os vidros encontrados até hoje compartilham duas características comuns: (1) não exibem arranjo atômico de longo alcance; (2) exibem um comportamento dependente do tempo de transformação. Esse comportamento ocorre ao longo de uma faixa de temperatura conhecida como a região de transição vítrea. A Figura 1 mostra a representação esquemática de um arranjo atômico simétrico e periódico de um cristal (a) e de um arranjo desordenado típico de um vidro (b).



Figura 1: Representação do arranjo atômico de um Cristal (a) e de um Vidro (b)

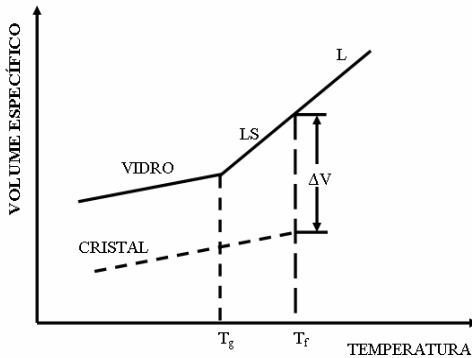


Fonte: GIMENEZ *et al.*, 2011.

Os materiais na sua grande maioria apresentam uma temperatura de fusão definida ( $T_f$ ). Entretanto, quando um vidro sofre um processo de resfriamento, pode passar por dois estágios peculiares: a transição vítrea ( $T_g$ ) e a cristalização ( $T_c$ ). Na Figura 2 são demonstradas as condições de resfriamento a partir de um material fundido. Se o resfriamento for de forma bastante lenta, ocorrerá a formação de um cristal (linha pontilhada). No caso em que houver uma diminuição muito rápida da temperatura, ocorrerá a formação de um vidro (linha cheia).

Um vidro pode ser definido como "um sólido amorfo completamente desprovido de estrutura atômica periódica, exibindo uma região de temperaturas de transição vítrea". Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que apresenta uma região de transição vítrea tem comportamento de um vidro (SHELBY, 1997).

Figura 2: Mudança no volume durante o resfriamento de um líquido



Fonte: SHELBY, 1997

## 2.2 CRISTALIZAÇÃO

A cristalização controlada de vidros é um dos principais pré-requisitos para o desenvolvimento de vitrocerâmicos. A cristalização pode ser definida como o processo pelo qual, a partir de uma fase estruturalmente desordenada, se forma uma fase sólida estável, com ordenação geométrica da estrutura (HÖLLAND & BEALL, 2002). Esse processo ocorre devido ao fato das substâncias vítreas possuírem menor estabilidade que sua fase cristalina com um conteúdo energético maior que o seu equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, quando submetido às condições favoráveis, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema, que leva à formação de estruturas cristalinas (NAVARRO, 1991). A cristalização ocorre em duas etapas: (1) Nucleação, ou formação dos germes cristalinos estáveis; (2) Crescimento dos cristais, ou deposição de material sobre os núcleos primários.

### 2.2.1. Nucleação

A nucleação é um fator decisivo na cristalização controlada onde se desenvolve os cristais a partir do vidro base. No que se refere ao desenvolvimento de vitrocerâmicos, a nucleação é influenciada por dois fatores gerais:

- seleção apropriada da composição química do vidro base, com usual adição de agentes nucleantes;
- tratamento térmico controlado do vidro base, com tempo e temperatura variáveis (HÖLLAND & BEALL, 2002).

A nucleação pode ser de dois tipos, originando-se a partir dos próprios constituintes do fundido e, neste caso, sendo de mesma composição química da fase cristalina que se desenvolve sobre eles (nucleação homogênea), ou formando-se sobre partículas já existentes de composição diferente do fundido, por exemplo, impurezas, ou sobre interfaces correspondentes às superfícies que limitam o fundido (nucleação heterogênea) (NAVARRO, 1991).

#### a) Nucleação homogênea

A aproximação dos átomos promovida pela diminuição da temperatura conduz à formação de “embriões” em um fundido. Para formação desses embriões, é necessária uma acumulação local de componentes que se agrupem de acordo com o princípio de ordenação correspondente a um determinado agrupamento cristalino. Estas condições podem acontecer por efeito de flutuações da composição e temperatura, que coincidem, em um dado momento e em certo elemento de volume, com um número suficiente de moléculas. Ao formar-se a fase cristalina, tem lugar uma variação da energia livre do sistema, que vem dada por dois termos, um negativo que corresponde à energia de cristalização liberada por unidade de volume ao produzir-se a cristalização, e outro, de sinal contrário, que representa o trabalho necessário para a criação de uma nova superfície (NAVARRO, 1991). Supondo que os núcleos que se formem sejam esféricos e de raio  $r$ , a variação de energia livre é dada pelo balanço energético mostrado na equação 1.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi.r^2.\Delta G_v + 4\pi.r^2\sigma \quad 1)$$

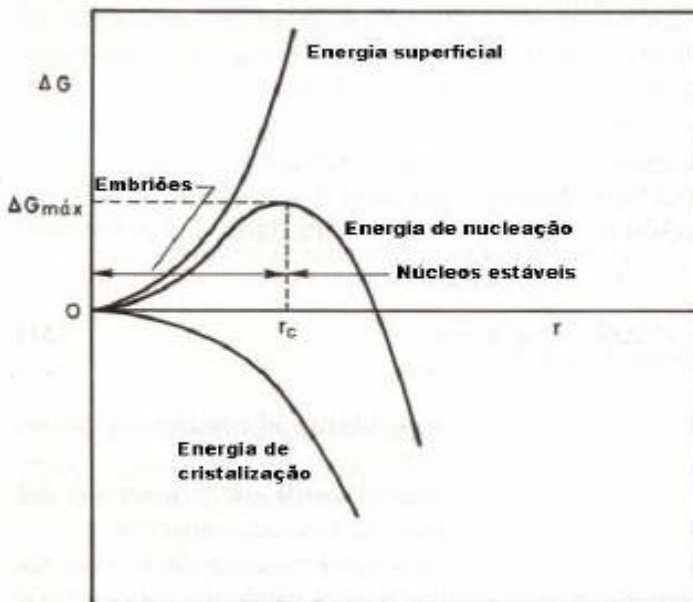
Onde:  $\sigma$  representa a tensão superficial na interface formada entre o núcleo cristalino e o fundido e  $\Delta G_v$  representa a energia livre de Gibbs por unidade de volume.

Dependendo do balanço energético anterior, se predominar o valor do primeiro ou do segundo termo, a nucleação estará favorecida ou impedida. Ao formar-se uma fase cristalina, se produz uma diminuição da energia livre do sistema, que favorece a estabilidade do embrião; se o raio deste é muito pequeno e, portanto, sua superfície muito grande com respeito ao seu volume, predominará o termo correspondente à energia superficial. Então, como o balanço resulta positivo, a energia livre total do sistema aumentará e o núcleo não será estável. Por isso, os núcleos muito pequenos são de vida “curta” e voltam a dissolver-se no fundido. As condições de sobrevivência só se dão quando, estatisticamente, se produz um agrupamento molecular ao acaso suficientemente grande, que permita a formação de um embrião cujo raio seja igual ou superior ao valor crítico que exige sua estabilidade. Aos embriões estáveis que chegam a esse tamanho se denominam núcleos de cristalização. A partir do momento que o raio dos núcleos alcançam esse valor crítico (Equação 2), predomina o termo correspondente à energia de cristalização, o que conduz a uma diminuição da energia livre total e, em consequência, a um sistema estável (NAVARRO, 1991).

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad 2)$$

Substituindo a Equação 2 na Equação 1, se obtém a variação máxima de energia livre, que equivale à energia de ativação necessária para vencer a barreira de nucleação. A Figura 3 representa a energia livre resultante durante o processo de nucleação.

Figura 3: Energia livre do núcleo em função do seu raio



Fonte: NAVARRO, 1991.

### b) Nucleação heterogênea

Quando na fase fundida existem partículas estranhas à fase nucleante, o trabalho de formação de núcleos experimenta uma modificação apreciável. A pré-existência de superfícies devido à presença de impurezas, bolhas, ou as paredes do recinto em que se encontra contido o fundido, reduzem a energia interfacial "s" e, portanto, o valor da variação de energia livre com respeito ao de um processo de nucleação homogênea. O mecanismo da nucleação heterogênea é explicado por um decréscimo na barreira termodinâmica para a nucleação (NAVARRO, 1991). A influência da fase heterogênea é determinada pelo ângulo de contato "θ" entre ela e a fase fundida. O valor deste ângulo vem definido pela relação entre as tensões interfaciais das diferentes fases, de acordo com a Equação 3:

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \left[ \frac{(2 + \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (3)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{HF} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CF}} \quad 4)$$

Onde:  $\sigma_{HF}$  representa a tensão interfacial entre a heterogeneidade e o fundido,  $\sigma_{HC}$ , a tensão interfacial entre a heterogeneidade e a fase cristalina primária, e  $\sigma_{CF}$ , a tensão interfacial entre a fase cristalina e a fase fundida.

A Cristalização pode ser Volumétrica ou Superficial. A *cristalização volumétrica* ocorre quando os cristais formam-se ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro precursor, sendo originada a partir dos núcleos dispersos no material, que podem ser da mesma composição ou de impurezas, interfaces existentes (Nucleação Homogênea e Heterogênea). Por outro lado, a cristalização superficial é iniciada pela nucleação heterogênea, que ocorre na superfície livre devido à presença de impurezas, bolhas, ou as paredes do recinto em que se encontra contido o fundido; seu crescimento é perpendicular a sua superfície livre. A direção de crescimento e a velocidade são funções dos gradientes químico e térmico (NAVARRO, 1991)

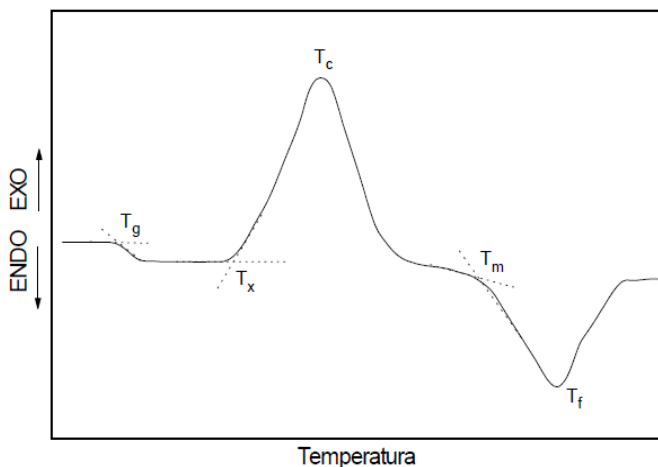
### 2.2.2 Crescimento dos cristais

Os núcleos de tamanho crítico, formados no vidro por um dos dois processos anteriormente descritos, podem continuar crescendo por sucessiva deposição de material sobre eles até formar cristais propriamente ditos. Em temperaturas elevadas o crescimento é pequeno, como consequência da dificuldade para dissipar do sistema o calor de cristalização liberado, e a temperaturas baixas, que favoreceriam esta liberação, seu crescimento é dificultado pelo contínuo e rápido aumento da viscosidade do vidro, que dificulta a difusão dos elementos constituintes do cristal (NAVARRO, 1991)

A determinação das temperaturas de nucleação e crescimento de cristais realiza-se por análise térmica, tipicamente análise térmica

diferencial (ATD). A Figura 4 apresenta um ATD típico de um material vitrocerâmico. O primeiro ponto refere-se à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Este ponto não é um pico propriamente dito, é uma redução de temperatura decorrente do aumento súbito da capacidade calorífica do vidro ao passar pela  $T_g$ . Considera-se o primeiro estágio de nucleação próximo desta temperatura. O primeiro pico exotérmico é devido à liberação do calor de cristalização ( $T_c$ ), com início em  $T_x$ . O segundo pico endotérmico representa a temperatura de fusão ( $T_f$ ) da fase cristalina formada, com início em  $T_m$  (GIMENEZ *et al.*, 2011)

Figura 4: Curva típica de ATD para um sistema vitrocerâmico com as temperaturas características: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de início de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ).



Fonte: GIMENEZ *et al.*, 2011.

Uma das aplicações das temperaturas encontradas no ATD está relacionada ao estudo do tipo de cristalização do sistema. De acordo com James & Jones (1982) e Zanotto (1987), para a relação  $T_g/T_m > 0,58$  a cristalização é do tipo superficial ou mista e volumétrica para  $T_g/T_m < 0,58$ .

### 2.3 SISTEMAS VITROCERÂMICOS TÍPICOS

Os produtos vitrocrystalinos são produzidos a partir de várias composições ou sistemas, cada qual com propriedades diferenciadas. Os mais utilizados comercialmente são apresentados na Tabela 1: (MONTEDO, 2005; HÖLLAND & BEALL, 2002).

Tabela 1: Sistemas Vitrocerâmicos Típicos

SISTEMAS	FASES CRISTALINAS
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	espodumênio- $\beta$ e eucryptita- $\beta$
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Cordierita
$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Diopsídio
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	Wollastonita e Anortita
$\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$	Fluormica

Fonte: MONTEDO, 2005

Os sistemas  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (CAS, fases Wollastonita e Anortita), e  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , fase Diopsídio, são bastante difundidos. Estudos mostraram vitrocerâmicos desse sistema obtidos por cristalização de vidros formulados a partir de escórias siderúrgicas (BOCCACCINI *et al.*, 1995), cinzas volantes, resíduos de marmoraria (NOUR *et al.*, 2008), ou resíduos de vidro soda-cal (ZHANG *et al.*, 2013).

Na década de 60 foi desenvolvido um produto comercial pertencente a este sistema, denominado *Slagsitall*, baseado nas fases cristalinas wollastonita ( $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ) e anortita ( $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ), obtido a partir de escórias de aço na antiga União Soviética (ZHOU *et al.*, 2008).

Em geral, os materiais vitrocerâmicos pertencentes ao Sistema CAS têm boa resistência mecânica e química e excelente resistência à abrasão, conforme relatado por Strnad *apud* Montedo (MONTEDO, 2005).



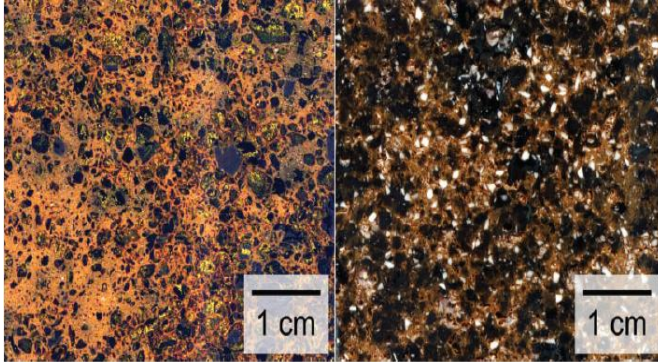
## 2.4 VITROCERÂMICOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Para a área da construção civil, os vitrocerâmicos também têm encontrado aplicações, como as marcas Enduro<sup>®</sup>, principalmente porque melhoram algumas propriedades mecânicas, a resistência química e à abrasão (MONTEDO, 2005). Alguns produtos vitrocerâmicos destinados ao uso como revestimento na construção civil são obtidos a partir da sinterização de grânulos de vidro (tamanhos entre 1,0 e 7,0 mm) (HÖLLAND & BEALL, 2002; ZHOU *et al.*, 2008). Por esse processo são produzidos vitrocerâmicos para aplicação na forma de placas para revestimento de superfície (900 mm x 1200 mm). A sinterização desses grânulos vítreos inicia-se por volta de 850 °C, seguindo de tratamento térmico de cristalização até 1100 °C (KARAMANOV, 2009; ZHOU *et al.*, 2008). O produto final apresenta aspecto visual semelhante a uma pedra, possui melhores propriedades mecânicas e resistência à abrasão quando comparados a certos tipos de materiais usados como revestimentos.

As características estéticas finais são resultado da formação de cristalitos de  $\beta$ -wollastonita de dimensões de 1-3 mm, contendo cerca de 40% desses macrocristais em todo o volume. Como resultado, as características ópticas do vitrocerâmico são decorrentes de diferentes índices de refração da luz entre os cristais de  $\beta$ -wollastonita e a matriz vítrea, que o torna com aspecto visual semelhante aos mármore e granitos (HÖLLAND & BEALL, 2002). Karamanov (2009) desenvolveu um produto vitrocerâmico com aspecto similar às rochas graníticas, a partir da sinter-cristalização de fritas, utilizando como matérias-primas resíduos industriais de marmoraria, cinzas volantes, etc., adicionados de outras como feldspato, quartzo, alumina e carbonato de cálcio. A frita obtida foi utilizada na forma de grãos de vidro depositadas em molde refratário, seguido de sinterização e tratamento térmico de cristalização (processo GGS).

As características do produto obtido são comparáveis ao original japonês (Neoparies<sup>®</sup>) e supera consideravelmente as pedras naturais e cerâmica tradicional. O produto apresentou alto desempenho quanto às propriedades de resistência química e mecânica, comparativamente às características das pedras naturais, além do aspecto estético diferenciado (Figura 5).

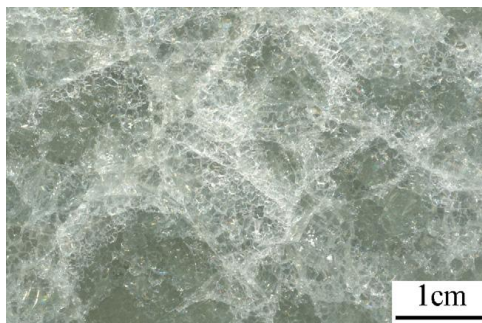
Figura 5: Vitrocerâmicos sinterizados a partir de resíduos industriais.



Fonte : KARAMANOV, 2009

ZHOU *et al.* (2008) desenvolveram pesquisas com vidro de composição química clássica adotada no processo convencional GGS (sinterização de grãos de vidro), pertencente ao sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Nesse trabalho, um novo processo de preparação de vitrocerâmicos foi proposto, a cristalização de vidro com trincas (*Cracked-Glass Crystallization - CGC*). Nestes, as trincas são induzidas pelo resfriamento com água, o vidro trincado é usado como precursor, que então é sinterizado e cristalizado. A aparência da superfície do vitrocerâmico preparado pelo processo CGC é um pouco diferente daqueles produtos obtidos pelo método convencional GGS, mostra variações e texturas compostas e se assemelha às pedras com fósseis de plantas remanescentes (Figura 6).

Figura 6: Vitrocerâmico obtido pelo processo CGC.



Fonte: ZHOU *et al.* (2008)

## 2.5 SINTERIZAÇÃO

A sinterização pode ser compreendida como um conjunto de transformações ativadas mediante um tratamento térmico apropriado, em que uma redução da superfície específica do material e de sua porosidade permite a obtenção de um corpo compacto e resistente. A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema (BARSOU, 1997).

O processo de sinterização pode ocorrer segundo dois principais mecanismos:

- sinterização no estado sólido, onde não ocorre fusão ou formação de fase líquida e o transporte de matéria ocorre por difusão;
- Sinterização com formação de fase líquida, em que o transporte da fase líquida formada conduz ao aumento do contato entre as partículas, densificando o material.

Nos materiais vitrocerâmicos obtidos a partir do pó, o tratamento térmico combina, geralmente, sinterização seguida de cristalização. A sinterização nesse caso acontece pela presença da fase vítrea precursora, cuja viscosidade é reduzida com o aumento da temperatura.

### 2.5.1 Sinterização em sistemas vitrocerâmicos

A cinética de sinterização tem sido objeto de estudo de vários autores (PRADO & ZANOTTO, 2002; MACKENZIE-SCHUTTLEWORTH, 1949). Frenckel *apud Soares* (2005) desenvolveu o modelo de sinterização por fluxo viscoso, que descreve o estágio inicial de sinterização para partículas esféricas, permitindo calcular a taxa de retração de duas partículas que estão em contato no aquecimento, Equação 5:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta a} \cdot t \quad (5)$$

Onde: t = tempo;  $\eta$  = viscosidade;  $\gamma$  = tensão superficial; a = raio da partícula.

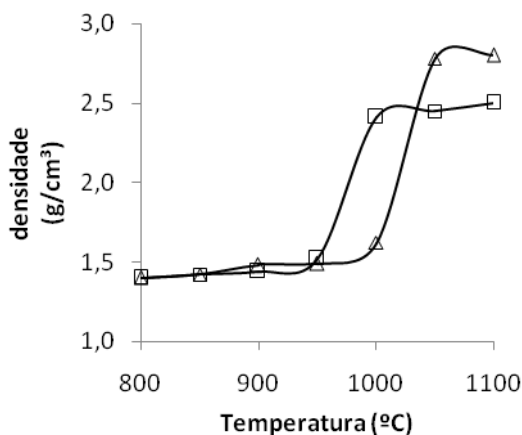
Por esse modelo, a retração durante a sinterização é diretamente proporcional à tensão superficial e ao tempo e inversamente proporcional à viscosidade e ao tamanho da partícula. O efeito da viscosidade é influenciado pela temperatura e composição, e também pela formação de fase cristalina concorrente à sinterização. A variação da viscosidade influencia a sinterização dos vitrocerâmicos. Quando não ocorre formação de fase cristalina, a cinética de sinterização pode ser explicada pelas teorias de fluxo viscoso, enquanto que a cristalização antecipada leva a um aumento da viscosidade, podendo reduzir a densificação (KARAMANOV *et al.*, 1999).

No modelo apresentado, a sinterização é afetada pelo diâmetro da partícula. No presente estudo, com o emprego de partículas de tamanho maior, espera-se maior dificuldade na sinterização em relação ao sistema em pó. Para se conseguir elevadas densidades no vitrocerâmico, uma medida no tratamento térmico deve ser assegurada para que a densificação completa ocorra ainda na fase amorfa, antes que se inicie a cristalização (SOARES, 2007; BOCCACCINI *et al.*, 1996). Se a cristalização ocorrer antes da total densificação, uma parte será impedida devido ao aumento da viscosidade da matriz, causada pela formação de fase cristalina.

Os estudos da densificação em vitrocerâmicos mostram que se aplicando tratamentos térmicos em dois estágios em que a sinterização

se completa antes da cristalização, resultam em aumento da densidade (ATLASBAF *et al.*, 2011). Boccacini *et al.* (1996) avaliou a densificação e cristalização de vidros a partir de pós compactados aplicando diferentes taxas de aquecimento. Os resultados mostraram que a composição estudada, quando submetida a tratamento térmico entre 800 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min., não atingiu a completa densificação, mas quando usou taxa de aquecimento de 15 °C/min obteve valores de densidades maiores. Os valores de densidade em função da temperatura para as duas taxas de aquecimento podem ser observadas no gráfico da Figura 7.

Figura 7: Densidade relativa em função da temperatura de sinterização para vidros BMAS sinterizados em duas diferentes taxas de aquecimento ( $\square$ ) 1 °C.min<sup>-1</sup> e ( $\triangle$ ) 15 °C.min<sup>-1</sup>.



Fonte: BOCCACINI *et al.*, 1996.

Este comportamento foi atribuído ao fato de que, em taxas mais baixas de aquecimento, o início da cristalização aconteceu antes que o material atingisse a completa densificação.

Nesse contexto, para se obter vitrocerâmicos com maior densidade possível é fundamental conhecer a relação entre sinterização e cristalização que possa estabelecer as condições ideais de sinterização. Alguns autores (TULYAGANOV *et al.*, 2006; KARAMANOV *et al.*, 1999), constataram a formação de porosidade em vitrocerâmicos com fase diopsídio, decorrente da variação de volume durante a cristalização. O sistema do diopsídio apresenta densidade na fase vítrea de 2,75 g/cm³

e na fase cristalina de  $3,27 \text{ g/cm}^3$ . Essa diferença é causada pela redução no volume quando a estrutura cristalina é formada, entretanto a retração ocorrida leva à formação de poros intragranulares induzidos pela cristalização.

Uma forma encontrada para melhorar a densificação de vitrocerâmicos é por meio da introdução de um material vítreo, capaz de promover o preenchimento dos espaços vazios pela formação de fase líquida na sinterização. O estudo de Mei, Yang & Ferreira (2001) avaliou o efeito da adição de diferentes proporções de vidro de borossilicato em vitrocerâmicos de cordierita sobre a densificação do material, os resultados mostraram valores de densidade relativa de 97% com a mistura das duas fases. Para o sistema  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , a adição de materiais como  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaF}_2$  favoreceram a sinterização, por aumentar a fase líquida em temperaturas entre 625 e 700 °C. A cristalização iniciou acima dos 700 °C, resultando em um vitrocerâmico denso, tendo como fases predominantes a wollastonita e o diopside (TULYAGANOV *et al.*, 2006).

A microscopia de calefação ou aquecimento (HSM) é um ensaio térmico utilizado na caracterização de materiais cerâmicos, massas, vidros, etc. O equipamento é composto por uma câmera acoplada a um forno tubular e um programa de análise de imagens. As imagens são adquiridas da amostra sólida ou em pó compactado à medida que segue a evolução da temperatura. Durante a medida se registra a variação da área da amostra e dos ângulos de contato. Com isso determinam-se as temperaturas de amolecimento ( $T_s$ ), de esfera ( $T_{sp}$ ), de meia esfera ( $T_{hsp}$ ) e de fusão ( $T_m$ ). Com as informações retiradas da amostra durante o aquecimento, define-se a curva de retração linear em função da temperatura de aquecimento. Por essa curva identifica-se a temperatura de máxima taxa de sinterização ( $T_{ms}$ ), assim como outros parâmetros térmicos de interesse (MONTEDO *et al.*, 2012).

Sobrepondo-se as curvas de ATD e HSM, pode-se avaliar o comportamento de sinterização e cristalização. A diferença entre a temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) com a temperatura de máxima sinterização ( $T_{ms}$ ) é um indicador importante para se avaliar a independência dos processos; quanto maior esta diferença, menor a interferência de um destes processos no outro (FERREIRA *et al.*, 2010).

## 2.6. EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

Os conhecimentos sobre empacotamento de partículas têm sido utilizados em diversos tipos de processamento cerâmico, uma vez que proporcionam importantes propriedades aos compactos. Distribuições de tamanhos de partículas que favorecem a obtenção de compactos densos apresentam algumas vantagens em relação a estruturas com menor grau de empacotamento, como menor retração durante a queima e melhor sinterização (ORTEGA *et al.*, 1997).

### 2.6.1 Fatores que afetam o empacotamento de partículas

Segundo Pandofelli (2000), o primeiro fator a ser considerado é a *existência de diversas distribuições granulométricas* alterando a condição de dispersão inicial. Com isso, podem-se obter sistemas com fatores de empacotamento elevados – próximos de 100%, até misturas onde esse fator se aproxima do nível das monodispersões:

- A *morfologia* das partículas altera a condição de empacotamento. Quanto menos esférica for a partícula, menor será a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha; o formato geométrico irregular impede o contato;

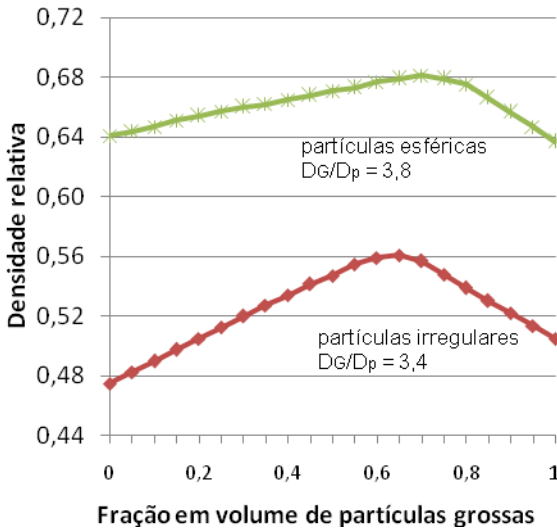
- A *porosidade interna das partículas* também altera a densidade de um material. As partículas podem ser totalmente densas, com porosidade interna fechada ou com porosidade aberta;

- Uma *distribuição de tamanhos de partículas* ampla permite o preenchimento dos vazios existentes entre as partículas. Empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas de uma dispersão forem preenchidos por partículas menores que os mesmos, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Porém, caso sejam introduzidas partículas maiores que os vazios existentes, essas promoverão o surgimento de novos vazios, levando a um aumento na porosidade e redução da eficiência do empacotamento (PANDOFELLI *et al.*, 2000).

## 2.6.2 Efeito da distribuição de tamanhos de partículas

Para misturas de dois tamanhos de partículas, quando se compara partículas esféricas e não esféricas, o comportamento em relação à densidade de empacotamento é o mesmo (Figura 8). Observa-se que os picos de máxima densidade ocorrem aproximadamente com a mesma proporção entre partículas grossas e finas, tanto para esféricas e não esféricas. Assim, a melhor combinação verificada está próxima de 70% de partículas grosseiras e 30% de finos, mantendo-se a relação de tamanhos entre grossos e finos de 3,4 e 3,8.

Figura 8: Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular.



Fonte: PANDOFELLI *et al.*, 2000.

Através do controle da distribuição granulométrica, é possível aperfeiçoar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por



partículas não esféricas. Geralmente, a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e os das menores (PANDOFELLI *et al.*, 2000).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DA FRITA

Para a realização do estudo, foi escolhida uma frita com composição comercial, semelhante às composições empregadas na fabricação de alguns materiais vitrocerâmicos sinterizados do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CAS) A Tabela 2 mostra a composição das matérias primas utilizadas na preparação da frita. Os materiais utilizados para essa composição foram: Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Óxido de Cálcio ( $\text{CaO}$ ), Carbonato de Bário ( $\text{BaCO}_3$ ), Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ), Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e Nitrato de Potássio ( $\text{KNO}_3$ ). A mistura dessas matérias-primas previamente calculadas foi fundida em cadinho a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h e resfriada em água para se obter a frita que foi utilizada no desenvolvimento do trabalho

Tabela 2- Composição da Mistura

(%)	Matéria Prima
50 - 60	Quartzo
5 - 7	Alfa-alumina
8 -12	Óxido de Cálcio
5 - 7	Nitrato de potássio
5 - 7	Nitrato de sódio
4 - 6	Oxido de zinco
6 - 8	Carbonato de bário

Fonte: O autor.

O material frito foi seco a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Uma parte da frita foi submetida à moagem a seco em moinho de bolas de laboratório até resíduo de 5,0% na # 325 mesh (amostra PF). A outra parte foi separada em três faixas de tamanho, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Intervalos Granulométricos

<b>INTERVALOS</b>	<b>TAMANHO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Finos (F)	250 - 850
Médios (M)	850 -1400
Grossos (G)	1400 - 4700

Fonte: O autor.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRITA

Com a frita granular (CF) foi definida uma composição entre as frações de finos, médios e grossos para maximizar o empacotamento, buscando-se melhorar a fração de fritas grossas e médias. O melhor resultado foi obtido com a proporção de 70% G, 15% M e 15% F. Este resultado é coerente com a literatura (PANDOFELLI *et al.*, 2000), uma vez que com 70% de grossos e 30% de médios e finos obteve-se maior empacotamento que as frações individuais. Os demais resultados estão apresentados nos Anexos. A distribuição de tamanhos de partículas da frita PF foi caracterizada por difração a laser em equipamento CILAS 1064L.

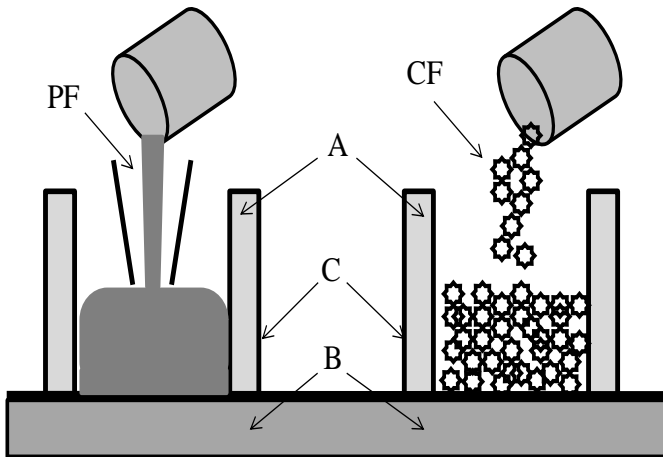
O fator de empacotamento foi determinado a partir da relação entre a densidade aparente e a densidade das partículas. A densidade das partículas foi medida por picnometria de gás He (Micromeritics). A densidade aparente foi medida por picnometria convencional, utilizando-se uma proveta graduada de 250 mL, preenchendo-se o volume da proveta com uma amostra da frita CF. Para a frita PF, foram adicionados 20% de água para melhorar o empacotamento, sendo descontada massa de água para a determinação da densidade.

A caracterização térmica da frita foi realizada, sendo determinadas as temperaturas de transição vítrea e de cristalização, por meio de ensaio de análise térmica diferencial (ATD) na amostra da frita em pó (150 g) com taxa de aquecimento de 10 °C/min. até 1100 °C (Netzsch STA 409 EP). A curva de sinterização da frita foi obtida por microscopia de aquecimento (HSM, Expert System Solutions, Misura HSM ODHT 1400, 10 °C/min), definindo-se as temperaturas de máxima taxa de sinterização, esfera, meia-esfera e início da fusão.

### 3.3 OBTENÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Os corpos-de-prova foram produzidos a partir do preenchimento das fritas em molde cilíndrico de mulita (A) (diâmetro de 40 mm, altura de 40 mm) e base de placa de cordierita (B) de 10 mm espessura. As paredes dos moldes foram revestidas com uma camada de engobe refratário (C) a base de magnesita, aplicada por imersão na barbotina do engobe. A frita PF foi aplicada ao molde por *slip casting* (80% em massa de conteúdo de sólidos) e a frita CF por *dry casting*. A Figura 9 mostra uma representação da etapa de conformação. A massa do material em cada molde foi de 40 g. Antes da queima eles foram levados para secagem a 80 °C por 24 h.

Figura 9: Ilustração do preenchimento do molde cilíndrico de mulita (A), placa de cordierita (B), engobe refratário (C) para as fritas PF e CF.



Fonte: O autor.

### 3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental da queima foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa os corpos-de-prova foram queimados em forno de laboratório (FORTLAB - FR 1300, São Carlos), em seis temperaturas distintas. As temperaturas foram definidas a partir dos resultados de ATD e HSM, mostradas na Figura 12 (T1, T2, T3, T4, T5 e T6). As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min e o tempo de permanência na temperatura máxima foi de 120 min. A

segunda etapa foi realizada apenas com a frita CF e na temperatura onde se atingiu os melhores resultados quanto à densidade relativa e cristalinidade. Foram aplicadas três taxas de aquecimento e dois tempos de permanência na temperatura máxima, desta forma sendo possível avaliar qual a influência dessas duas variáveis sobre os resultados. A Tabela 4 mostra as condições experimentais das corridas.

Tabela 4- Descrição das corridas experimentais.

Corrida	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min.)	Tempo (min.)	Frita
1	790	10	120	PF, CF
2	850	10	120	PF, CF
3	925	10	120	PF, CF
4	1000	10	120	PF, CF
5	1100	10	120	PF, CF
6	1145	10	120	PF, CF
7	1000	10	360	CF
8	1000	2	120	CF
9	1000	2	360	CF
10	1000	25	120	CF
11	1000	25	360	CF

Fonte: O autor.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Após a queima, os corpos-de-prova foram caracterizados pela densidade aparente (empuxo em água). Os pós dos corpos-de-prova foram caracterizados por picnometria de He (Micromeritics) e difratometria de raios X (Philips PW 3710, ângulo  $2\theta$  de 0 a  $80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ ). A seção transversal foi analisada por microscopia óptica (Olympus). Dez imagens de cada corpo-de-prova foram capturadas e a distribuição de tamanhos de poros (software Digimizer versão 4.2.2.0) foi determinada e quantificada. Esta quantificação foi feita em duas regiões diferentes: próxima à superfície e na região central.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 5 mostra a composição química da frita obtida por fluorescência de raios X (Philips PW 2400).

Tabela 5- Composição Química da frita

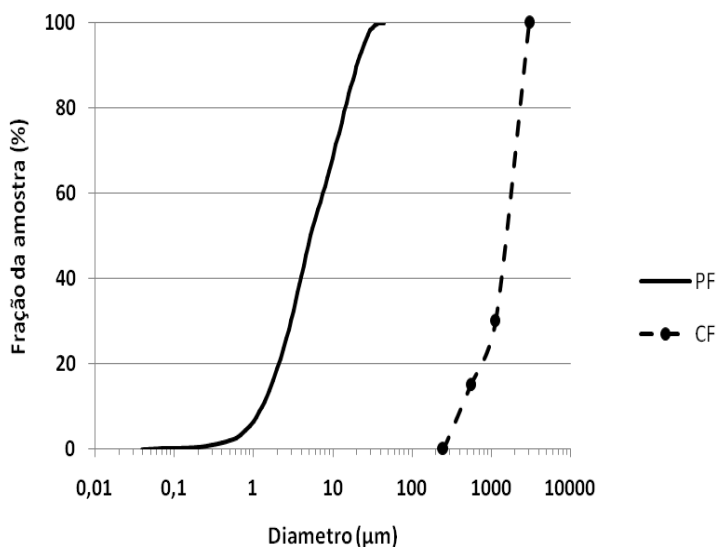
Óxidos	Fração Mássica (%)
SiO <sub>2</sub>	60,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0
CaO	9,7
MgO	0,2
K <sub>2</sub> O	4,7
Na <sub>2</sub> O	3,3
ZnO	4,9
BaO	7,3

Fonte: O autor.

### 4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A distribuição de tamanhos de partículas da frita PF foi caracterizada por difração a laser em equipamento CILAS 1064L; a frita apresentou tamanho médio  $D_{50} = 5,3 \mu\text{m}$ , enquanto que a frita granular (CF) apresentou  $D_{50} = 2100 \mu\text{m}$ . A Figura 10 mostra a distribuição de tamanhos de partículas das fritas.

Figura 10: Distribuição de tamanho de partículas.

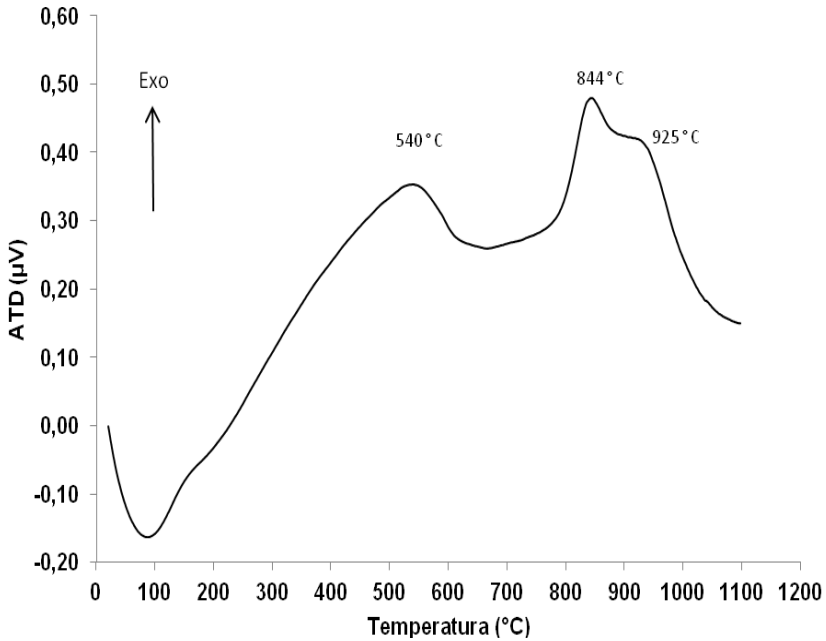


Fonte: O autor

#### 4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

O resultado do comportamento do pó da frita nas condições do ensaio é mostrado na Figura 11. Na temperatura aproximada de 540 °C, a frita apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), é uma redução de temperatura decorrente do aumento súbito da capacidade calorífica do vidro ao passar pela  $T_g$ . As reações exotérmicas são decorrentes da liberação de energia durante a cristalização. De acordo com os picos exotérmicos mostrados na Figura 11, foram identificadas duas temperaturas de cristalização, um de maior intensidade a  $T_{c1} \cong 850$  °C e um segundo pico de menor intensidade a  $T_{c2} \cong 925$  °C. Também foi identificado o início da cristalização ( $T_x$ ), em torno de 790 °C.

Figura 11: Termograma (ATD) do pó da frita em estudo, realizado com taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Fonte: O autor.

#### 4.4 MICROSCOPIA DE CALEFAÇÃO

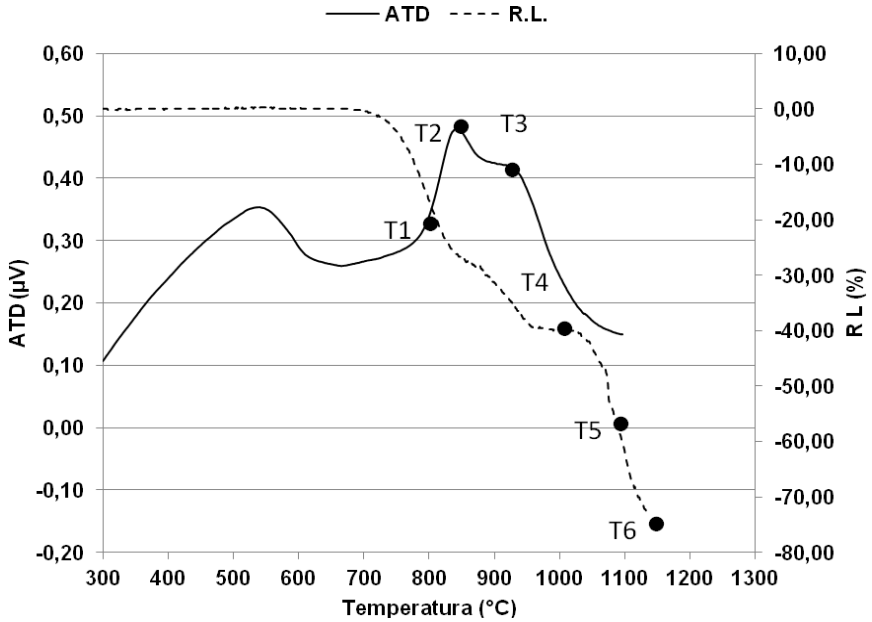
A Figura 12 mostra o comportamento da sinterização a partir do resultado de retração linear em função do aumento da temperatura. Observa-se que a sinterização inicia em torno de 700 °C e continua com elevada retração até atingir a máxima taxa de sinterização ( $T_{ms} \cong 790$  °C), a partir da qual a taxa sofre redução. Na comparação com o resultado da análise térmica diferencial, identificou-se o início da cristalização por volta de 790 °C. O início da cristalização reduz a retração do material, pois inibe a formação de fluxo viscoso, que é o responsável pela sinterização. O final da sinterização ( $T_{fs}$ ) ocorreu a aproximadamente 960 °C e início de fusão ( $T_m$ ) a aproximadamente



1025 °C. A 1145 °C foi identificada a temperatura de esfera. A relação para  $T_g/T_m$  encontrada foi de 0,63, que, segundo a literatura, é indicativo de cristalização superficial ou mista (ZANOTTO *apud* MONTEDO, 2005).

A curva de sinterização mostra também que a retração do material atinge taxa de sinterização quase nula em torno de 960 °C, demonstrando uma fase de cristalização mais acentuada. Comparando com o resultado de ATD, verifica-se que próximo a essa temperatura ocorre um segundo pico exotérmico, indicando a formação de fase cristalina. Segundo Ferreira *et al.* (2010), para que a sinterização seja completa é necessário que ocorra antes do processo de cristalização. De acordo com os autores, o parâmetro que compreende a diferença entre a temperatura de máxima taxa de sinterização ( $T_{ms}$ ) e o início da cristalização ( $T_x$ ) é o que mede a facilidade com que o processo de sinterização irá ocorrer em sistemas vitrocerâmicos obtidos a partir do pó; quanto maior esta diferença, maior a independência entre os processos de sinterização e de cristalização. Neste caso,  $T_{ms} \cong 790$  °C e  $T_x \cong 800$  °C, entretanto a frita continua a sinterizar até 960 °C. Desta forma, a frita em estudo apresenta cristalização concorrente à sinterização (Figura 12), pois o processo de cristalização inicia-se sem que a sinterização tenha se completado, sendo uma característica do processo de sinterização em vitrocerâmicos em pó, devido à alta área superficial das partículas disponível para nucleação.

Figura 12: Comparação entre as curvas de ATD e de RL na mesma escala de temperatura para a frita em pó, realizado com taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Fonte: O autor.

#### 4.5 DENSIDADE RELATIVA

Com os resultados de Densidade aparente das amostras sinterizadas e de Densidade real do pó, foram calculadas a Densidade Relativa e mostradas na Tabela 6:

Tabela 6: Densidade das amostras sinterizadas.

Composição	Condição*	Dap (g/cm <sup>3</sup> )	D.real (g/cm <sup>3</sup> )	D. Relativa
CF	10-120-790 °C	2,388	2,827	0,845
PF		2,570	2,824	0,910
CF	10-120-850 °C	2,666	2,828	0,943
PF		2,543	2,820	0,902
CF	10-120-925 °C	2,659	2,854	0,932
PF		2,520	2,820	0,894
CF	10-120-1000 °C	2,660	2,786	0,955
PF		2,500	2,838	0,881
CF	10-120-1100 °C	2,659	2,824	0,942
PF		2,440	2,832	0,862
CF	10-120-1145 °C	2,660	2,820	0,943
PF		2,370	2,840	0,835

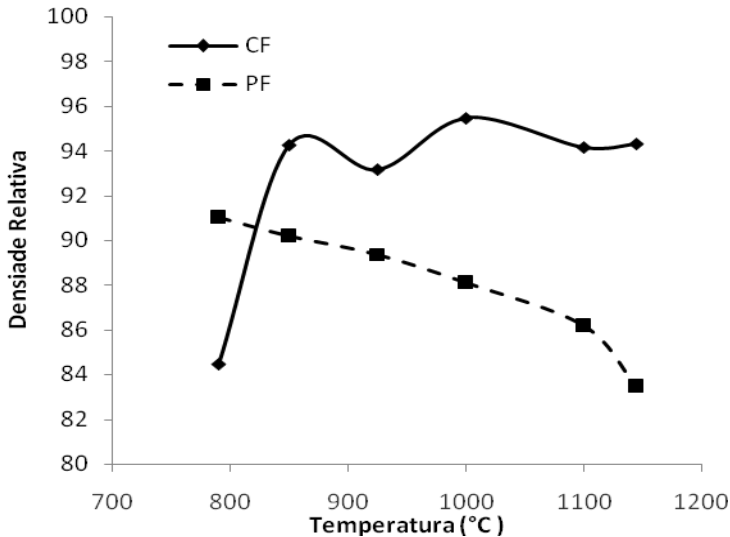
\*Condição: 10 °C/min, 120 min. na máxima temperatura conforme ensaio.

Fonte: O autor

A Figura 13 apresenta a evolução da densidade relativa em função da temperatura para as duas fritas. Para a frita PF, a máxima densidade relativa, 0,91, foi obtida na temperatura de máxima taxa de sinterização (790 °C). Esse resultado está de acordo com a curva de sinterização, que mostra que grande parte da retração do material acontece antes dos 800 °C. A partir desse ponto, o material começa a cristalizar e a densidade aparente sofre redução. No caso das amostras CF, a sinterização teve seu início retardado devido ao maior tamanho de partícula, que reduz a taxa de sinterização. Por terem menor superfície específica, os grânulos também apresentam menor taxa de cristalização, permitindo que a sinterização ocorra de forma mais intensa, atingindo valores de densidades maiores. Observa-se que a densidade relativa para as amostras em grânulos mantém certa estabilidade a partir de 850 °C, tendo como valor máximo 0,955 na temperatura de 1000 °C. Estes valores são compatíveis aos encontrados na literatura. Bertan (2006), em seu trabalho, obteve vitrocerâmicos extrudados com densidades de

94,5%. Soares (2007) obteve vitrocerâmicas do sistema LAS via troca iônica com densidade relativa de 98%. Mohammadi (2011), por sua vez, em trabalho sobre vitrocerâmicos de Wollastonita, obteve densidade relativa de 96% para vitrocerâmicos obtidos a partir do pó.

Figura 13: Densidade Relativa em função da temperatura de sinterização para as amostras PF e CF, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. e 120 min.



Fonte: O autor

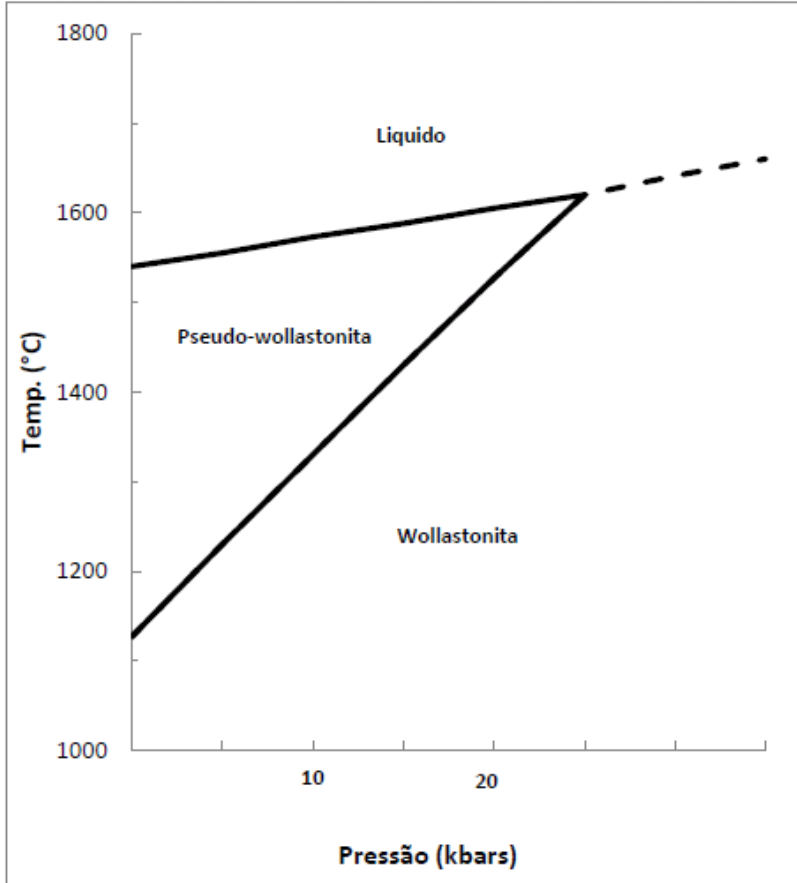
Pelo modelo de sinterização de Frenkel (ZANOTTO, 2002), espera-se que a sinterização tenha um comportamento inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Isso de fato foi observado para a temperatura de 790 °C. Para temperaturas superiores, os resultados de sinterização obtidos das amostras entre pó foram piores do que para a frita. Neste caso, a sinterização foi prejudicada pela cristalização superficial do vidro. A formação de fase cristalina aumenta a viscosidade da mistura, resultando em um efeito inverso ao esperado

inicialmente, com a sinterização por fase líquida. Isso acontece devido à alta área superficial disponível para nucleação (SOARES, 2007), que significa maior energia livre superficial e quanto maior a energia livre do sistema melhores as condições para cristalização. Este resultado também é reportado por outros autores (MOHAMMADI & ALIZADEH, 2011) no estudo de vitrocerâmico de wollastonita com diferentes granulometrias da frita. Marques, Tulyaganov & Ferreira (2008), com vitrocerâmicos do sistema Anortita-Diopsídio, observaram redução da densidade conforme o avanço da temperatura em pós com granulometrias mais finas (2  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

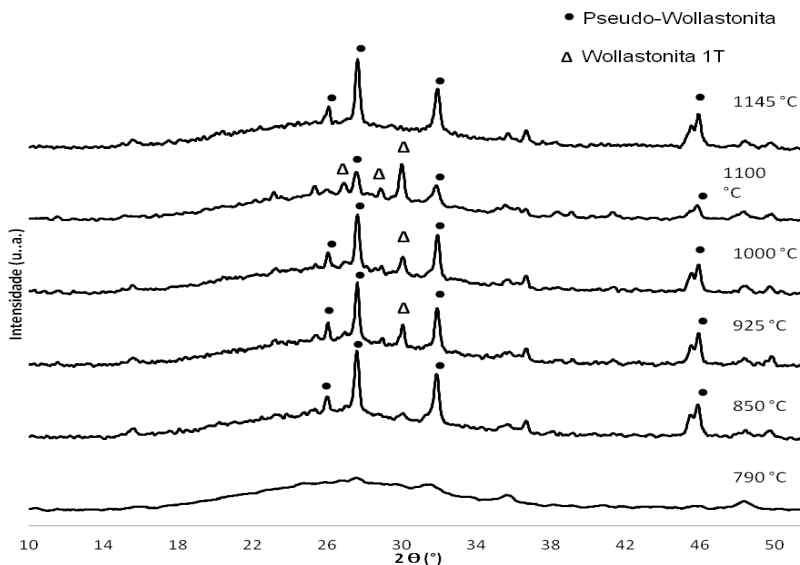
Os difratogramas de raios X mostrados na Figura 15 mostram a evolução da formação de fases cristalinas com o aumento da temperatura. A cristalização já ocorre na temperatura de 850 °C, em concordância com o primeiro pico exotérmico do ATD. A fase predominante é a pseudo-wollastonita. A 925 °C, o pico de Wollastonita 1T tem sua intensidade significativamente aumentada, o que está de acordo com o segundo pico exotérmico observado no resultado de ATD. A 1100 °C, o pico de pseudo-wollastonita perde intensidade e a 1145 °C a wollastonita apresenta transformação polimórfica, transformando-se em pseudo-wollastonita. A literatura indica que esta transformação ocorre a 1127 °C (WENK, 1969; PHILIP, 1959), como mostrado na figura 14.

Figura 14: Diagrama de fases sistema Wollastonita, Pseudo-wollastonita.



Fonte: Phase Diagrams for Ceramists, 1969.

Figura 15: Difratogramas de raios X para as amostras PF, para diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e 120 min. na máxima temperatura.



Fonte: O autor

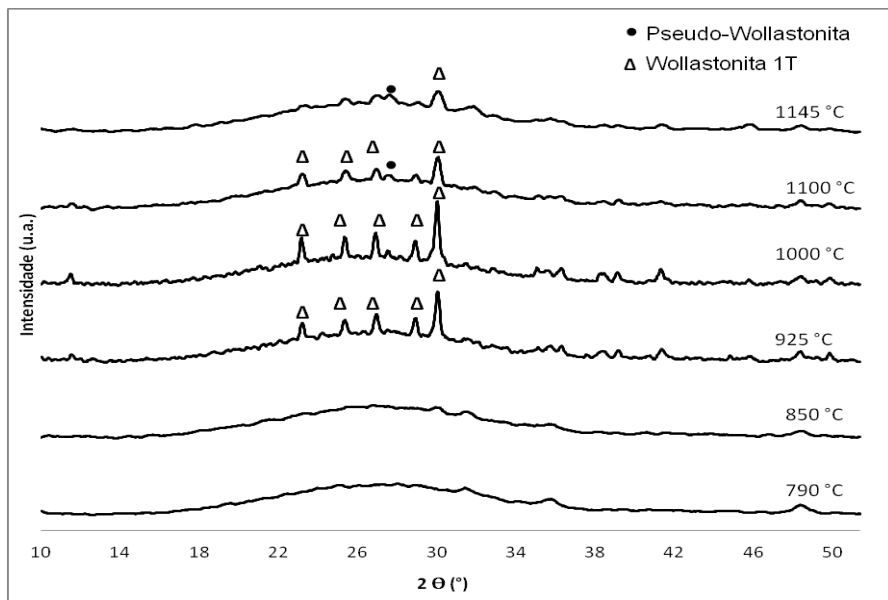
Com base no trabalho de Nour *et al.* (2008), onde se refere ao valor de  $2\theta \cong 27,6^\circ$  para formação de pseudo-wollastonita, a wollastonita foi sintetizada a partir de resíduos de mármore e pó de sílica e os resultados foram comparados com o uso de carbonato cálcio, quartzo e sílica gel. A quantificação das fases cristalinas foi determinada pela intensidade do pico majoritário na análise de DRX. A formação de wollastonita foi identificada nas composições com relação molar  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  (1:1) nas temperaturas de 1000 e 1100 °C, mudando para a forma polimórfica pseudo-wollastonita a 1150 °C e 1200 °C. Adotando relação molar 1:1,125, 1:1,166 e 1:1,25, ocorreu aumento na formação de wollastonita, ocorrendo polimorfismo somente para 1:1,25 na temperatura maior (1250 °C). Outra forma polimórfica da wollastonita foi observada por Khater (2010) na obtenção de vitrocerâmicos a partir de resíduos industriais compostos por  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , usando

várias composições. Foi identificada a formação de duas fases cristalinas para wollastonita, 1T (sistema triclínico) e 2M (monoclínico). A transformação de wollastonita monoclínico em triclínico foi atribuída ao aumento da quantidade de óxido de cálcio nas composições. Estes resultados sugerem que a formação da wollastonita e da pseudo-wollastonita sofre interferência da concentração de cálcio e de impurezas, que podem atuar como mineralizadores. Ainda assim não foram encontrados trabalhos na literatura que relatem a formação de pseudo-wollastonita a baixa temperatura.

Os difratogramas mostrados na Figura 16 correspondem aos tratamentos térmicos realizados com a frita CF. A fase formada é a Wollastonita 1T (triclínico). (NOUR *et al.*, 2008) De acordo com os resultados dos difratogramas, as amostras CF apresentaram formação de fase cristalina a partir da temperatura de 925 °C. Este resultado está de acordo com o segundo pico de cristalização observado no ATD. Neste caso, não ocorreu formação precoce de pseudo-wollastonita. O pico da wollastonita diminuiu a partir de 1100 °C e a 1145 °C observou-se uma pequena formação de pseudo-wollastonita, conforme os resultados para a frita PF. Conforme literatura, o resultado encontrado também pode ser observado pelos estudos de Zhang & Liu (2013). Eles obtiveram wollastonita vitrocerâmico pela mistura de resíduos de vidro soda-cal com um ativador de sinterização e cristalização composto por caulim, carbonato de cálcio, carbonato de bário e óxido de zinco. Os resultados demonstraram que para uma mesma composição, a formação de wollastonita aumentou para tratamentos térmicos maiores, de 2 a 12 h. O crescimento dos cristais de wollastonita também foi observado em função do aumento da temperatura, usando temperaturas de 850 °C a 1000 °C. Os picos indicaram que o aumento da temperatura promove a formação de wollastonita.



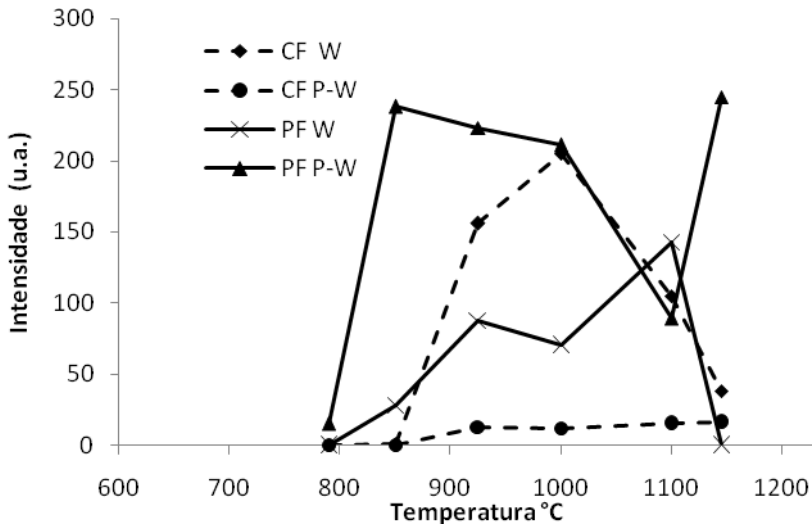
Figura 16: Difratogramas de raios X para as amostras CF, para diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e 120 min na máxima temperatura.



Fonte: O autor.

O gráfico da Figura 17 relaciona a intensidade dos picos das fases wollastonita e pseudo-wollastonita em função da temperatura, onde se observa o relatado anteriormente. Desta forma, observa-se que a temperatura de máxima cristalização foi de 1000 °C, também observado no resultado de HSM na região entre 960 e 1025 °C, onde ocorre estabilização da retração, devido à formação de fase cristalina. Observa-se ainda que o material com granulometria menor apresenta picos de cristalização de maior intensidade, típico de sistemas que apresentam cristalização superficial, onde a redução do tamanho de partícula aumenta o número de núcleos formados, aumentando a probabilidade de formação de cristais (MOHAMMADI & ALIZADEH, 2011).

Figura 17: Intensidade do pico de cristalização para as amostras CF e PF, em função da temperatura de sinterização, com 10 °C/min. de taxa de aquecimento e 120 min. na máxima temperatura.



Fonte: O autor.

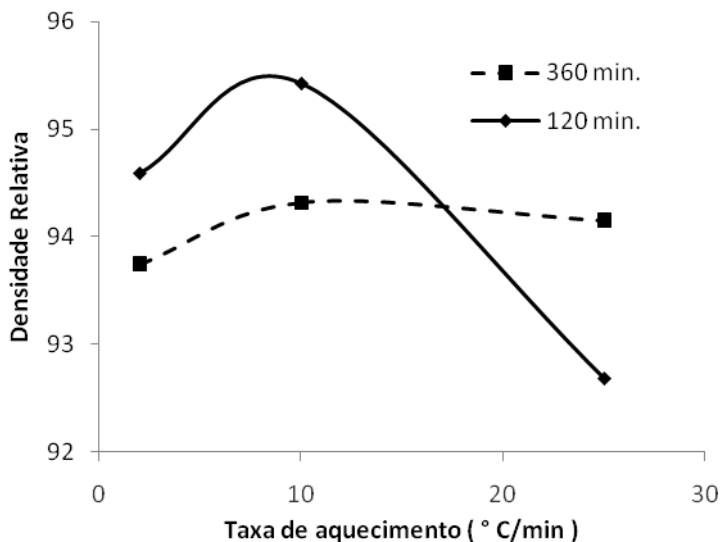
## 4.7 EFEITO DA TAXA DE AQUECIMENTO E DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

### 4.7.1 Sinterização

Com os resultados obtidos na primeira etapa de sinterização, definiu-se que a composição CF teve o melhor resultado quanto à densidade aparente e às características de cristalização, quando submetida a 1000 °C por 120 min. A Figura 18 apresenta os resultados de densidade relativa para diferentes taxas de aquecimento e tempo de residência. Os resultados de densidade relativa variaram entre 0,927 e 0,954. Embora estas variações tenham sido pequenas, a análise de

variância, Tabela 7, resultou que a taxa de aquecimento e a interação entre o tempo e a taxa são fatores relevantes.

Figura 18: Densidade relativa em função da taxa de aquecimento e do tempo de permanência para amostra CF na temperatura de 1000 °C.



Fonte: O autor.

Tabela 7. Análise de variância para a densidade relativa em função do tempo e da taxa de aquecimento.

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
<b>tempo</b>	1,26E-05	1	1,26E-05	<b>1,141313</b>	<b>0,306395</b>	4,747225
<b>taxa</b>	0,000638	2	0,000319	<b>29,00667</b>	<b>2,54E-05</b>	3,885294
<b>Interações</b>	0,000603	2	0,000301	<b>27,39242</b>	<b>3,37E-05</b>	3,885294
Dentro	0,000132	12	1,1E-05			
Total	0,001385	17				

Fonte: O autor.

Os resultados mostrados na Figura 18 indicam que a taxa de aquecimento interfere diretamente sobre os resultados de densidade relativa. Para a taxa de 2 °C/min., a cristalização concorrente interferiu na sinterização, resultando em menor densidade do que para taxa de 10 °C/min. Para a taxa de 25 °C/min a densidade diminuiu. O maior tempo de exposição minimiza os efeitos da taxa de aquecimento. A sinterização conforme explicado pelo modelo de Frenkel é caracterizado pela retração das partículas em função de algumas variáveis como tensão superficial, viscosidade do fundido, temperatura, raio da partícula e tempo. A sinterização tem relação direta com o tempo de exposição. No caso do experimento, as amostras tratadas com taxa de 25 °C/min foram sinterizadas em tempo menor, provocando uma menor densificação, sendo compensada essa deficiência quando se aplicou tempo de residência de 360 min. Para as taxas de aquecimento de 2 e 10 °C/min. no menor tempo de residência a densidade relativa se mostrou maior do que a 360 min. Este resultado pode ter relação com a porosidade induzida pela cristalização, conforme reportado por MOHAMMADI & ALIZADEH, 2011.

#### 4.7.2 Cristalização

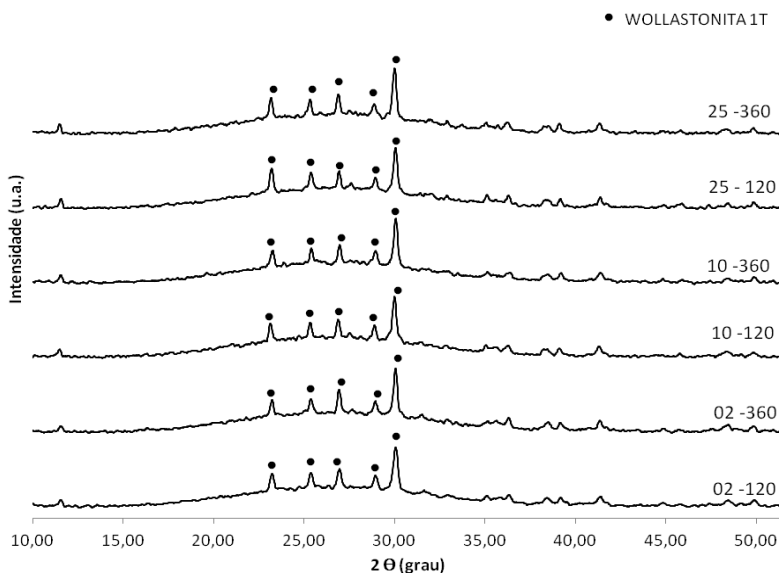
Os gráficos de DRX, Figura 19, para amostras CF, em todas as condições, mostram que a fase majoritária formada é a wollastonita, com muita similaridade na intensidade encontrada em cada condição. A formação de wollastonita é condizente com outros trabalhos que utilizaram composição similar pertencente ao sistema CAS (ZHOU & WANG, 2008).

O gráfico da Figura 20 apresenta os resultados de intensidade do pico da wollastonita em função do tempo de residência e da taxa de aquecimento. A 25 °C/min. apresentou maior cristalização quando comparados às demais condições (2 e 10 °C/min.), como foi constatado no resultado de densidade relativa para as mesmas amostras (Figura 18). A existência de maior quantidade de poros induziu a formação de núcleos cristalinos pela maior área superficial, como é demonstrado na Figura 21. Desta forma, a cristalização foi favorecida, tornando-se concorrente à sinterização.

O maior tempo de exposição (360 min.) também contribuiu para maior intensidade de cristalização, pois o processo de crescimento

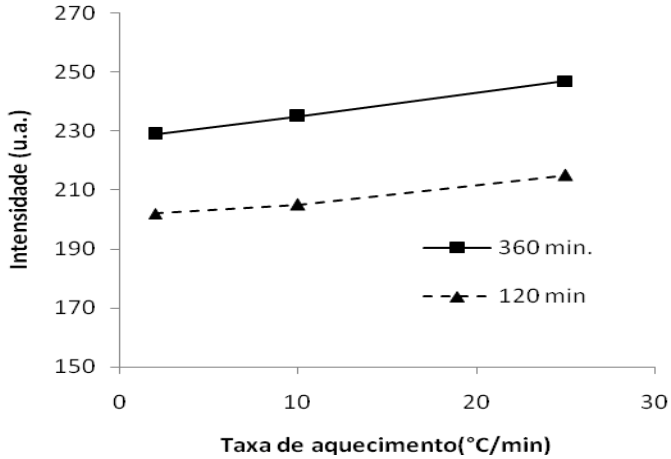
depende do tempo. Quanto maior o tempo, maior o crescimento dos cristais.

Figura 19: Difratogramas de raios X para as amostras CF: A) 2 °C/min. e 120 min. a 1000 °C; B) 2 °C/min. e 360 min. a 1000 °C; C) 10 °C/min. e 120 min. a 1000 °C; D) 10 °C/min. e 360 min. a 1000 °C; E) 25 °C/min. e 120 min. a 1000 °C; e F) 25 °C/min. e 360 min. a 1000 °C.



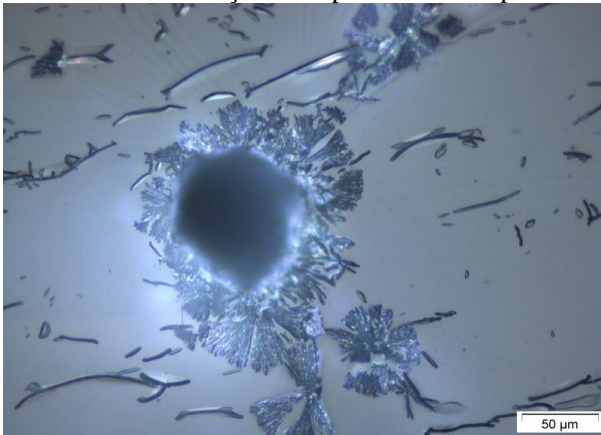
Fonte: O autor.

Figura 20: Intensidade do pico de cristalização para as amostras CF, em função da taxa de aquecimento e dois tempos de permanência na máxima temperatura (120 e 360 min.).



Fonte: O autor

Figura 21: Início de cristalização na superfície de um poro.



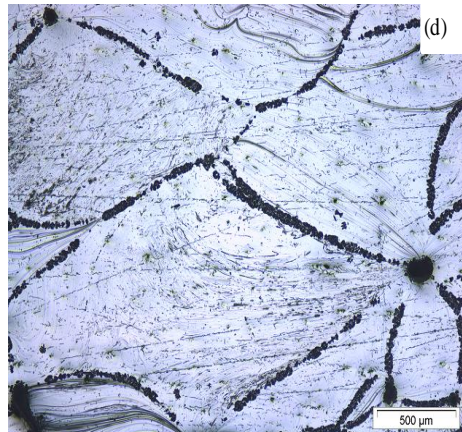
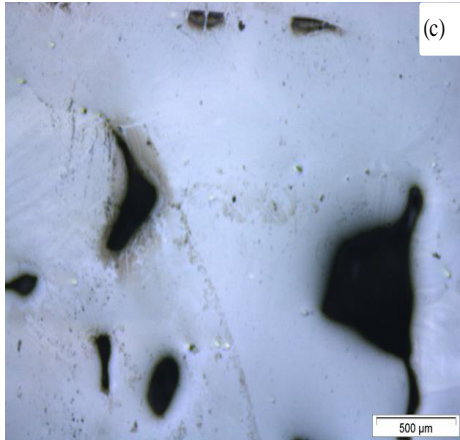
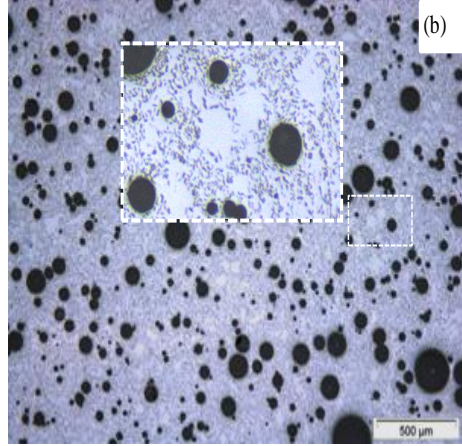
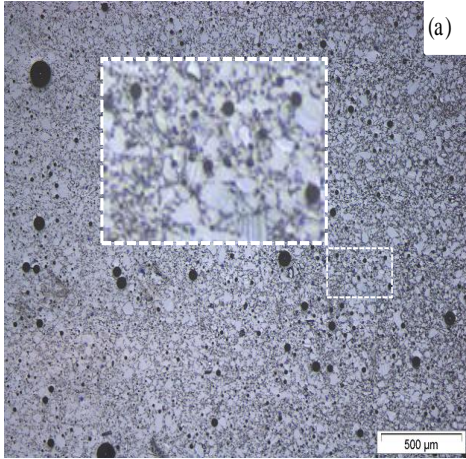
Fonte: O autor

#### 4.8 AVALIAÇÃO DAS IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA

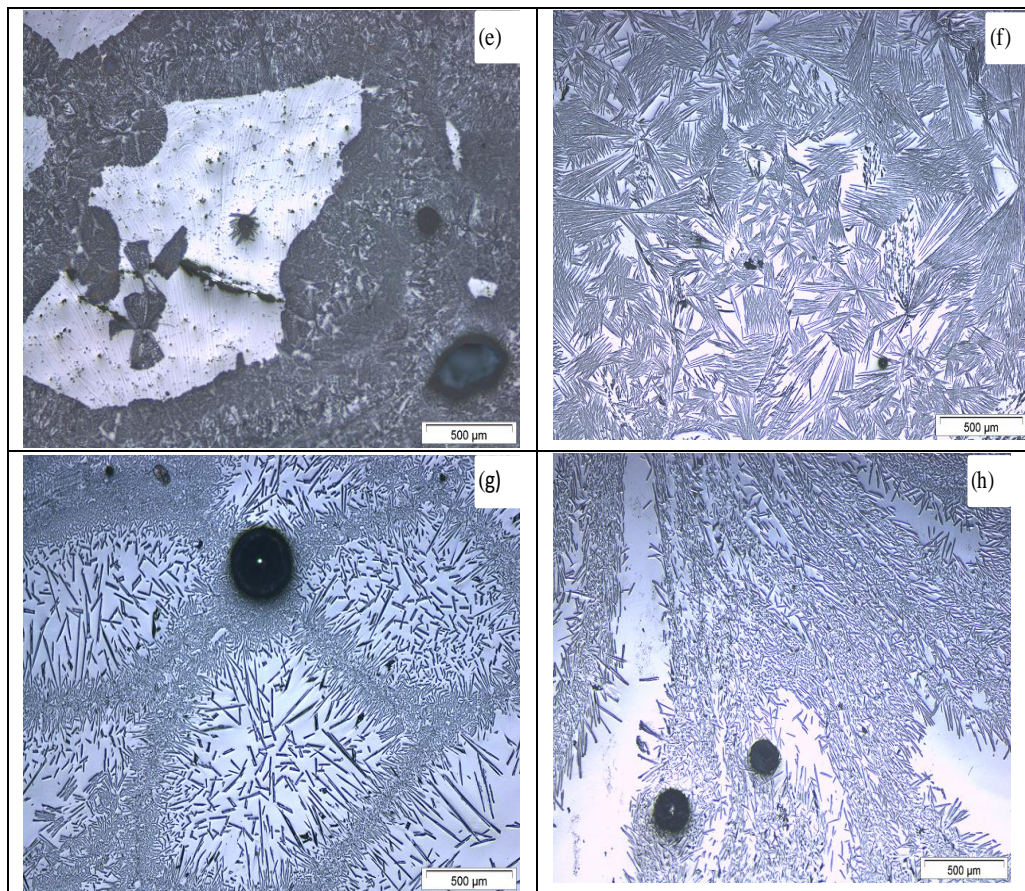
Na Figura 22 (a e b), comparou-se a porosidade da menor com a maior temperatura para amostra PF. Conforme demonstrado no resultado de densidade relativa, o maior valor foi para a temperatura de 790 °C, diminuindo com o avanço da temperatura, evidenciado pelo grande número de poros a 1145 °C (Figura 22b).

A Figura 22-C mostra as imagens obtidas em microscópio óptico da amostra CF após sinterização na temperatura de 790 °C, é possível verificar que não ocorreu sinterização completa. Ainda há muitos espaços vazios entre os grânulos. A partir de 850 °C (Figura 22-D), com maior formação de fase líquida, ocorreu maior densificação e redução da porosidade, resultado também verificado no ensaio de densidade relativa. É possível também verificar o início da cristalização na superfície dos grânulos, sendo mais intenso na temperatura de 925 °C (22-E). Em comparação com o resultado da análise térmica, esse intervalo de temperatura é onde ocorrem os picos de cristalização. O resultados dos difratogramas dessas amostras também comprovam que a partir dessas temperaturas os picos são de maior intensidade, indicando maior formação de fase cristalina, conforme se visualiza na Figura 16. Na temperatura de 1000 °C (22-F), os resultados mostram a condição com maior formação de fase cristalina, sendo possível verificar os cristais em toda extensão do grânulo. Na sequência, avaliando-se o resultado do tratamento a 1100 °C (22-G), verifica-se menor quantidade de cristais concentrados na superfície do grânulo. A menor presença de fase cristalina pode ser explicada pelo início da fusão (1025 °C). A 1145 °C (22-h) observa-se efeito semelhante e ainda ocorre deformação do grânulo, dissolvendo os cristais pelo aumento da temperatura.

Figura 22: Micrografias da seção transversal das amostras: PF (a) 790 °C e (b) 1145 °C; CF (c) 790 °C, (d) 850 °C, (e) 925 °C, (f) 1000 °C, (g) 1100 °C, (h) 1145 °C.







Fonte: O autor.

A figura 23 mostra a imagem da superfície do corpo de prova referente a condição de 02 °C min., à 1000 °C durante 360 min. Verifica-se que o efeito visual alcançado apresenta os nuances provocados pela cristalização dos grânulos conferindo aspecto translúcido.

Figura 23: Efeito estético superficial

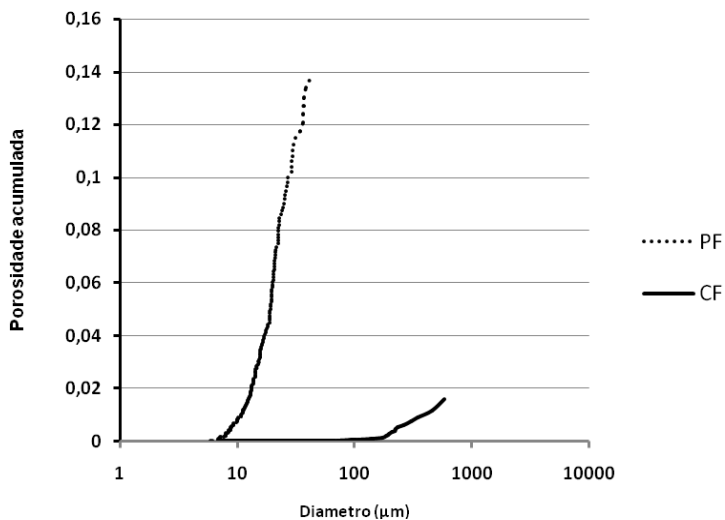


Fonte: O autor.

#### 4.9 DISTRIBUIÇÃO E TAMANHO DOS POROS PARA FRITA CF E PF

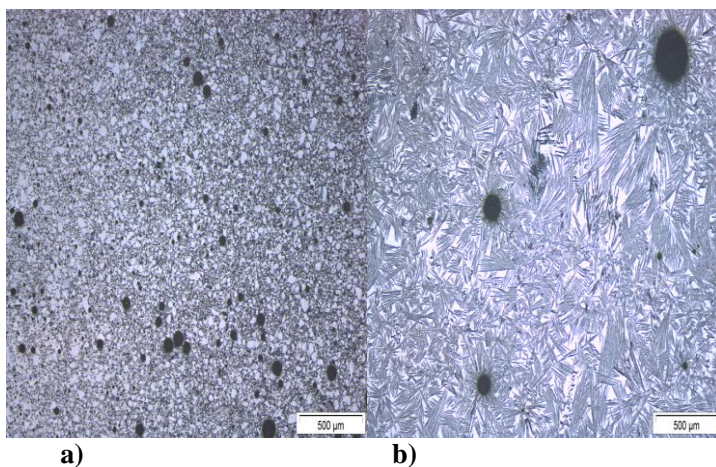
A Figura 24 apresenta a porosidade acumulada em função do diâmetro dos poros para as queimas a 790 e a 1000 °C para a seção transversal. Assim como os resultados de densidade relativa, a frita PF apresenta maior porosidade. O valor medido por análise de imagem foi compatível com os valores de densidade relativa. O diâmetro médio dos poros foi de  $P_{50} \cong 30 \mu\text{m}$  para PF e  $P_{50} \cong 700 \mu\text{m}$  para CF. Na Figura 25 estão mostradas as micrografias destes corpos-de-prova. Observa-se maior quantidade e menor tamanho para PF em relação a CF.

Figura 24: Distribuição de tamanhos de poros a 790 e 1000 °C para as fritas PF e CF, respectivamente.



Fonte: O autor.

Figura 25: Análise microestrutural da amostra PF a) e CF b) nas temperaturas de 790 e 1000 °C, realizado com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

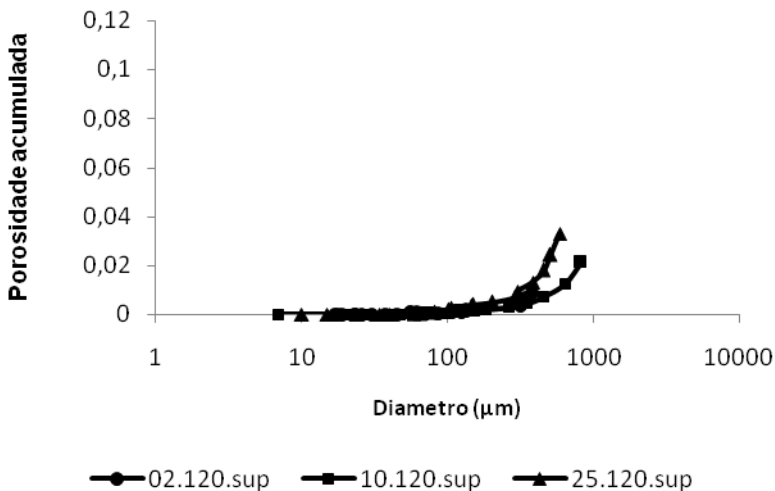


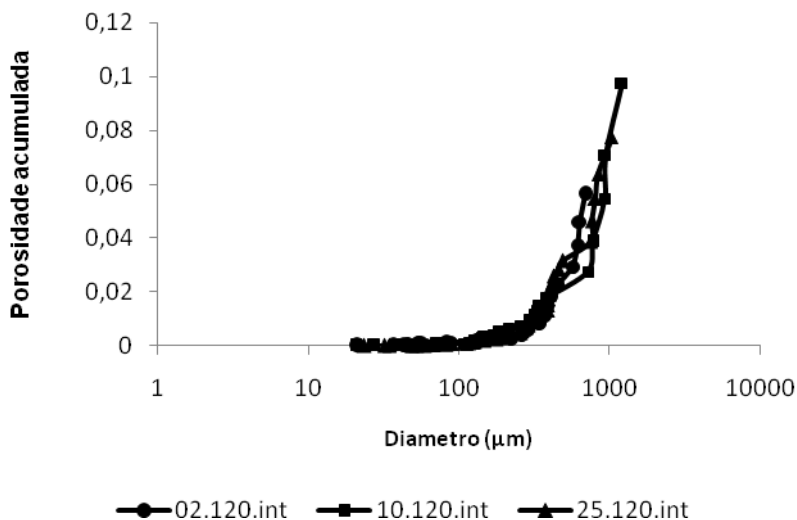
Fonte: O autor.

#### 4.9.1 Distribuição e tamanho dos poros para diferentes tratamentos térmicos

A Figura 26 apresenta a porosidade acumulada em função do diâmetro dos poros para a queima a 1000 °C, tempo de residência de 120 min. e taxa de aquecimento de 2, 10 e 25 °C/min., comparando a área próxima à superfície (Figura 26a) e o interior (Figura 26b). Na superfície, o tamanho e a quantidade de poros são menores (porosidade de 1 a 3%), em função da menor distância para liberação da porosidade da peça. A porosidade média no interior da peça situa-se entre 7 e 8%, uma diferença bastante significativa, indicando que os poros formados no interior do material acabam coalescendo e ficando aprisionados. Os resultados mostram que para ambos os casos a porosidade é menor na menor taxa de aquecimento, indicando que o tempo maior de exposição na temperatura de sinterização contribuiu para eliminação dos poros.

Figura 26: Porosidade acumulada em função do diâmetro dos poros, para a região da superfície (a) e do interior (b) da peça com tempo de residência de 120 min. a 2, 10 e 25 °C/min.

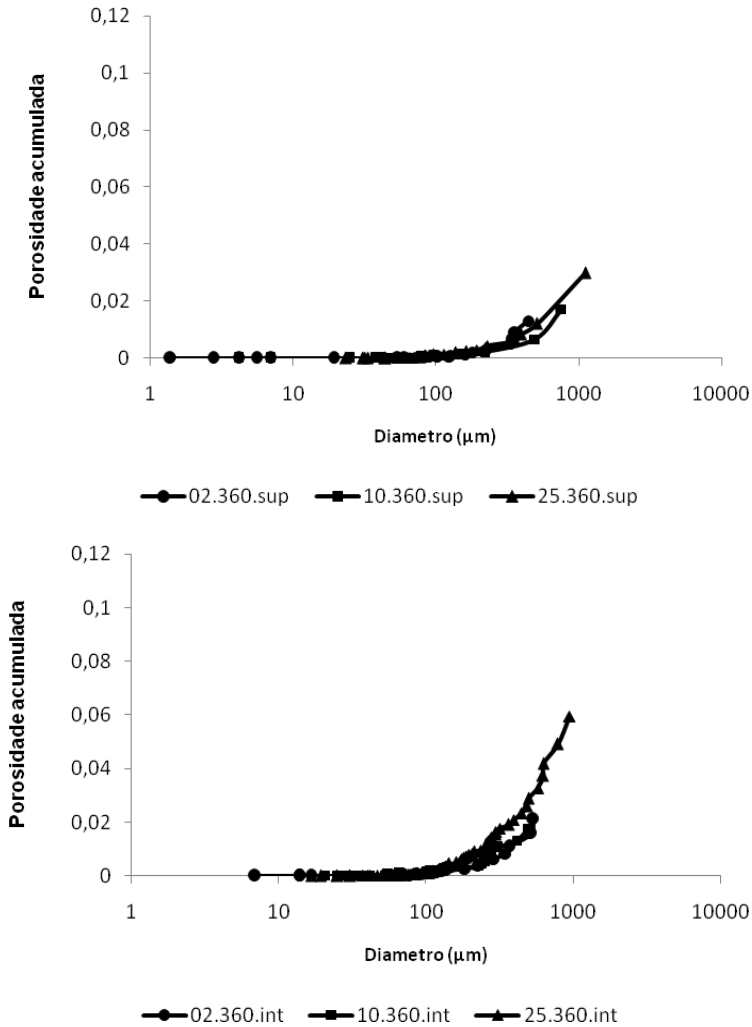




Fonte: O autor.

Na Figura 27, a distribuição e tamanho dos poros são avaliados no tempo de residência de 360 min., para as mesmas condições citadas anteriormente. Os resultados mostram o mesmo comportamento da condição de 120 min., ou seja, a superfície apresentou menor porosidade, ficando da ordem de 1 a 3%. Observa-se a presença de poros menores que 10 µm de diâmetro para a menor taxa e isso se deve principalmente pelo fato dessa condição ser a mais lenta durante a sinterização, permitindo que os poros sejam eliminados ou diminuam de tamanho. Nos resultados para o interior da peça, observa-se que a porosidade acumulada resultou menor do que para o tempo de residência de 120 min. (abaixo de 6%), resultado do maior tempo de exposição.

Figura 27: Porosidade acumulada em função do diâmetro dos poros, para a região da superfície (a) e do interior (b) da peça com tempo de residência de 360 min. a 2, 10 e 25 °C/min.



Fonte: O autor.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a sinterização e cristalização de sistema vitrocerâmico do sistema CAS, obtido por meio da rota *grain glass sintering*. O propósito da aplicação é para produção de placas para uso na construção civil como material decorativo. Buscou-se obter efeito estético similar aos mármore e granitos. Os resultados foram comparados com o sistema em pó.

Com a caracterização térmica do pó por meio das técnicas de DTA e HSM foi possível determinar as temperaturas dos principais eventos térmicos sofridos pelo material. Estes eventos puderam ser correlacionados com a cristalização e sinterização de fritas grossas.

A temperatura de máxima sinterização sofreu deslocamento devido ao maior tamanho de partícula da frita granular. A cristalização superficial de wollastonita não sofreu deslocamento. O sistema granular apresentou sinterização mais significativa do que o sistema em pó, inclusive com temperatura de máxima taxa de densificação acima da temperatura de cristalização. Acima da temperatura de cristalização a porosidade intragranular deixou de ser observada na microestrutura do material.

A cristalização de pseudo-wollastonita foi precoce. Esta formação não pode ser justificada plenamente com este trabalho, mas estaria relacionada com a atuação de algum componente do vidro que atuou como mineralizador.

Mesmo com pouca quantidade de óxido de cálcio, a frita empregada apresentou cristalização significativa. O efeito estético pode ser obtido com o uso de fritas grossas e com cristalização no contorno de grão capaz de gerar contraste com o interior da partícula. Os efeitos estéticos mudaram de característica na faixa entre a temperatura de cristalização e início da temperatura de fusão.

A taxa de aquecimento mais lenta contribuiu para formação do contraste na região do contorno de grão e redução da porosidade superficial. O tempo de residência na temperatura máxima contribuiu para aumento da cristalinidade e na redução da porosidade no interior do material.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARSOUM, M .W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, McGraw-Hill, 1997.

BERTAN, F.M., **Extrusão de material vitrocerâmico do sistema LZSA reforçado com partículas de  $ZrSiO_4$** . Florianópolis 2006. 104 p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.2006.

BOCCACCINI, A. R.; STUMPF, W.; TAPLIN D.M.R; PONTON C.B. **Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering**. *Materials Science and Engineering*, A219, p.26-31, 1996.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. New York, McGraw-Hill, 4ª edição, 1997.

Ciências dos materiais. **Sólidos não cristalinos**. Disponível em: <[www.cienciadosmateriais.org/](http://www.cienciadosmateriais.org/)>. Acesso em: 18/01/12.

DONDI, M.; ZANELLI, C.; RAIMONDO, M.; GUARANI, G.; MARANI, F.; FOSSA, L. **Lâminas grandes de Grés Porcelânico: Propriedades tecnológicas y de proceso**. Qualicer , 2010.

FERREIRA, J.M.F.; GOEL, A.; KANSAL, I.; PASCUAL, M.J.; TULYAGANOV,D.U. **Structural analysis and thermal behavior of diopside-fluorapatite-wollastonite-based glasses and glass-ceramics**. *Acta Biomaterialia* 6, p.4380-4388, 2010.

FUNK, J., DINGER, D. **Particle packing, part I – Fundamentals of particle packing monodisperse spheres**. *Interceram*, 41-1, p.10-14, 1992.

GIMENEZ, I.F., MAZALI, I.O., ALVES. O.L. **Transformação de fase em vidros**. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 26/12/11.



HÖLAND, W.; BEALL, G. **Glass-ceramics Technology**. The American Ceramics Society, Westerville, 2002.

IBRAHIM, D. M.; MOSTAFA, A. A.; NOUR, W. N. **Recycled wastes as precursor for synthesing wollastonite**. Ceramics International 34, p.101-105, 2008.

JAMES, P.F.; JONES, R.W. **Glass Ceramics**, in: M. Cable, J.M. Parker (Eds.), High-Performance Glasses, Blackie, New York, 1982, p. 102-113.

KARAMANOV, A. **Granite like materials from hazardous wastes obtained by sintercrystallisation of glass frits**. Advances in Applied Ceramics vol 108 no, 2009.

KARAMANOV, A.; PELINO, M. **Evaluation of the Degree of Crystallization in Glass-ceramics by Density Measurements**. Journal of the European Society, 19, p.649-654, 1999.

KHATER, G. A. **Glass-ceramics in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system based on industrial waste materials**. Journal of Non-Crystalline Solids 356,p.3066-3070,2010.

MEI, S.; YANG, J.; FERREIRA, J.M.F. **The densification and morphology of cordierite-based glass-ceramics**. Materials Letters 47, p.205-211, 2001.

LEVIN, E.M; ROBBINS, C.R.; McMURDIE, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement**. The American Ceramic Society. Ohio. U.S.A. 1969.

MOHAMMADI, M; ALIZADEH, P.; ATLASBAF, Z. **Effect of frit size on sintering, crystallization and electrical properties of wollastonite glass-ceramics**. Journal of Non-crystalline Solids, 357, p.150-156, 2011.

MONTEDO, O. R. K., **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. Florianópolis 2005. 142 p. Tese de

Doutorado, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

MONTEDO, O. R. K.; FLORIANO, F. J.; ANGIOLETTO, E.; FILHO, J. O.; BERNARDIN, A. M. **Sintering behavior of LZSA Glass-Ceramics**. Materials Research, vol 12, n.2, p.197-200, 2009.

MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; RONSANI, P. **Sinterabilidade de pós de precursor vitrocerâmico do sistema LZSA tratados por troca iônica**. Química Nova, vol. 35, n. 4, p.689-693, 2012.

NAVARRO, J.M.F. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El Vidrio**. 2a ed., Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.

ORTEGA, F.S.; PILEGGI, R.G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V.C. **Influência dos modelos de Alfred e de Andreassen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem**. Cerâmica 43 .1997.

PANDOLFELLI, V.C., OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G. **Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. Fazendo Arte editorial, São Paulo, 2000.

PHILIP, B. Phase diagram of CaO- SiO<sub>2</sub>. 1959.

PRADO, M. O.; ZANOTTO, E.D. **Glass sintering with concurrent crystallization**. C. R. Chimie 5, p.773-786, 2002.

SANCHES, R.C. **Estudos não isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros 20Li<sub>2</sub>O80TeO<sub>2</sub>**. Ilha Solteira S.P. - 2007. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. 2007.

SANCHEZ, E. **Considerações técnicas sobre Produtos de Revestimentos Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte I**. Cerâmica Industrial 8. P.1-16, 2003.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. New York State College of Ceramics at Alfred University: The Royal Society of Chemistry, 1997.

SILVA, A.P.; SEGADÃES, A.M.; DEVEZAS, T.C. **Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina**. Cerâmica 50, p.345-354, 2004.

SOARES, V. O. **Vitrocerâmicos do Sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) via sinterização com cristalização concorrente**. São Carlos. 2007. Dissertação de Mestrado em Eng. De Materiais – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. 2007.

TORRES, F.J.; ALARCÓN, J. **Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles**. Journal of the European Ceramic Society, 23, p.817-826, 2003.

TULYAGANOV, D.U.; AGATHOPOULOS, S.; MARQUES, V. M. F.; FERREIRA, J.M.F. **Low temperature production of glass ceramics in the anorthite-diopside system via sintering and crystallization of glass powder compacts**. Ceramics International 34, p.1145-1152, 2008.

TULYAGANOV, D.U.; AGATHOPOULOS, S.; VENTURA, J.M.; KARAKASSIDES, M.A.; FABRICHNAYA O.; FERREIRA, J.M.F. **Synthesis of glass-ceramics in the  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  system with  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{CaF}_2$  additives**. Journal of the European Society, 26, p.1463-1471, 2006.

VITROCERÁMICAS Disponível em:  
<<https://cv3.sim.ucm.es/access/content/group/.../VitrocerCmicas.pdf>>  
Acesso em: 03/09/11.

WENK, H.R. **Polymorphism of wollastonite**. 1969.

ZANOTTO, E.D. **Isothermal and adiabatic nucleation in glass, J. Non-Crystalline. Sol.** 89 p. 361-370, 1987.

ZHANG, W. Y.; GAO, H.; XU, Y. **Sintering and reactive crystal growth of diopside-albite glass-ceramics from waste glass.** Journal of the European Ceramic Society 31, p.1669-1675, 2011.

ZHANG, W. Y.; LIU, H., **A Low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering .** Ceramics international 39, p.1943-1949. 2013

ZHOU, J.; WANG, Y. **A novel process of preparing glass-ceramics with pseudo-bioclastic texture** Ceramics international 34, p.113-118, 2008.

## ANEXOS

### **Estudo do empacotamento da frita granular**

#### Dosagem e Mistura

A frita granulada foi separada nos 03 intervalos granulométricos apresentados na Tabela 3. O objetivo foi encontrar composições cujas características sejam superiores às características individuais de cada um dos componentes isoladamente. Esta metodologia pode ser aplicada com o objetivo de melhorar a densidade de empacotamento de uma distribuição de partículas em três classes de tamanhos, grossos, médios e finos. Nesse estudo foram escolhidas 09 composições, além das frações individuais e a de partida, para análise da densidade de empacotamento, a quantidade de partículas grossas foi definida acima dos 50%, para que se obtenha o efeito estético desejado, opalescência, resultado da cristalização de grãos de maior tamanho. A Tabela 8 mostra as composições granulométricas realizadas bem como os resultados em termos de densidade de empacotamento.

A definição por essas composições se baseia no fato de que o trabalho visa inicialmente avaliar o efeito da quantidade de partículas grossas, sendo requisito necessário para manter o efeito estético. A proporção dos tamanhos na composição CF foi definida pelo fato de apresentar maior fator de empacotamento conforme Tabela 8 (composição 05), baseada na proporção 70/30, relatado na literatura previamente por Pandolfelli, 2000. Comparativamente foi avaliado o comportamento em relação à sinterização e densidade final usando partículas na forma de pó. Com isso avalia-se o efeito do fator de empacotamento sobre tais propriedades.

Tabela 8- Combinações de Tamanhos e Densidade Aparente

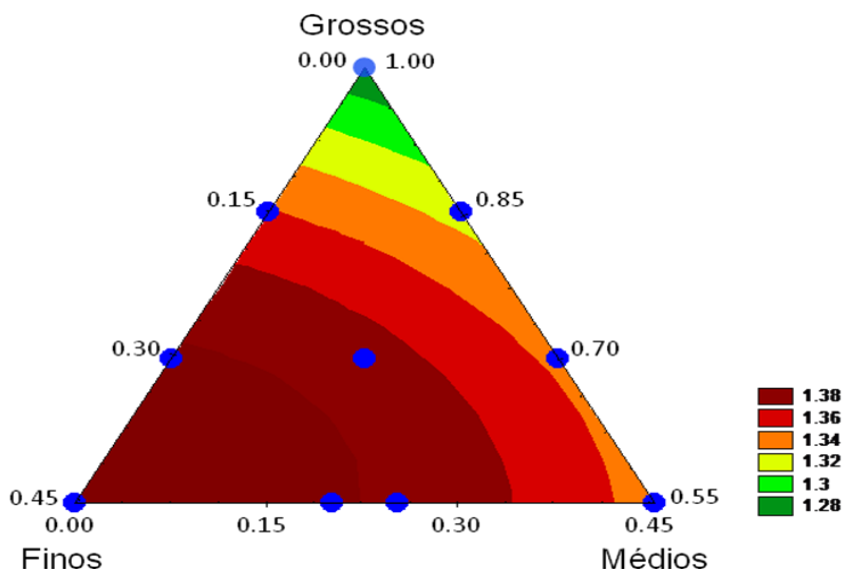
COMPOSIÇÕES	Intervalos Granulométricos				Densidade $\rho_{\text{bulk}_3}$ (g/cm <sup>3</sup> )
	% Finos 250 - 850 $\mu\text{m}$	% Médios 850 - 1400 $\mu\text{m}$	% Grossos 1400 - 4700 $\mu\text{m}$	% Pó < 45 $\mu\text{m}$	
0 *	5,8	10,75	83,4	-	1,317
1	-	15	85	-	1,319
2	15	-	85	-	1,336
3	-	30	70	-	1,325
4	30	-	70	-	1,385
5	15	15	70	-	1,377
6	-	45	55	-	1,334
7	45	-	55	-	1,387
8	20	25	55	-	1,382
9	25	20	55	-	1,373
10	-	-	100	-	1,261
11	-	100	-	-	1,252
12	100	-	-	-	1,170
13	-	-	-	100	1,460

\*Distribuição granulométrica original após fritagem.

Fonte: O autor.

A figura 28 mostra o resultado da densidade de empacotamento em função das combinações granulométricas, observa-se que a densidade aumenta para as combinações entre grossos e finos. Baseado nos resultados, definiu-se pela composição 5 por apresentar maior densidade de empacotamento, combinado com maior quantidade de partículas grossas (efeito estético), embora algumas composições apresentaram densidades ligeiramente superior, na composição 5 o somatório de partículas grossas e médias é maior, sendo portanto um fator importante no resultado superficial desejado.

Figura 28: Densidade de empacotamento em função da composição granulométrica



Fonte: O autor.

