

OBTENÇÃO DE PLACAS VITROCERÂMICAS DO SISTEMA LSA UTILIZANDO A PRENSAGEM DE PÓS

F.C. Figueira^a, F.M. Bertan^a, H.G. Riella^b, E. Uggioni^c, A.M. Bernardin^{b,c,d}

amb@unesc.net

^aColorminas Colorifício e Mineração, Rodovia SC 443 km 01, Presidente Vargas, Içara, Santa Catarina, 88820-000, Brazil

^bPrograma de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, Santa Catarina, 88040-900, Brazil

^cEngenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Avenida Universitária 1105, Universitário, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brazil

^dTecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Rodovia BR 101 km 163, Centro, Tijucas, Santa Catarina, 88020-000, Brazil

Uma alternativa de baixo custo para a produção de materiais vitrocerâmicos seria a prensagem do pó de vidro precursor e consolidação simultânea à cristalização em uma única etapa de sinterização. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de vitrocerâmico do sistema LSA com baixa expansão térmica, processado por prensagem e sinterização do pó de uma frita cerâmica. As matérias-primas foram homogeneizadas e fritadas (1480°C, 80min), sendo o vidro vertido em água. A frita foi caracterizada quimicamente (FRX e AAS) e termicamente (ATD, 10°C/min, ar), sendo em seguida moída (60min e 120min). Os pós moídos foram caracterizados (difração laser) e compactados (35MPa e 45MPa), formando assim quatro sistemas. Os compactos foram secos (150°C, 2h) e sinterizados (1175°C e 1185°C, 10°C/min). Os vitrocerâmicos foram caracterizados quanto a sua microestrutura (MEV e DRX), comportamento mecânico ($\sigma_{flexão}$) e térmico (α). Os melhores resultados de coeficiente de expansão térmica dos vitrocerâmicos foram obtidos

para aqueles processados com menor tamanho de partícula e maior pressão de compactação.

Palavras chaves: vitrocerâmicos, conformação de pós, sinterização, cristalização.

1. Introdução

Até aproximadamente os últimos 50 anos as cerâmicas tradicionais, assim como eram conhecidas, baseavam-se em produtos de louças, porcelana, tijolos, telhas, azulejos e ainda os vidros e as cerâmicas de alta temperatura, os quais possuíam como matéria-prima primária a argila. No entanto, a necessidade por parte do mercado de novos produtos que apresentem propriedades cada vez melhores tem estimulado a compreensão da natureza fundamental desses materiais e dos fenômenos que ocorrem neles e que são responsáveis por suas propriedades únicas. Assim, esses estudos deram origem a uma nova geração de materiais, e o termo “cerâmica” tomou um significado mais amplo. Surgiram então as indústrias de componentes eletrônicos, de computadores, de comunicação, a indústria aeroespacial e uma gama de outras indústrias que dependem do uso desses materiais (NEVES, 1997; KNISS, 2001; HÖLAND e BEALL, 2002; BERTAN, 2006).

Nesta classe de novos materiais cerâmicos são encontrados os vitrocerâmicos, que surgiram há pouco mais de 40 anos, materiais preparados a partir da fusão e cristalização de vidros, e que tem se mostrado interessantes pela possibilidade do desenvolvimento de microestruturas diferenciadas, com tamanho de grão reduzido, orientação aleatória, com a presença de fase não cristalina residual em quantidades diferenciadas e com porosidade reduzida. Estas características permitem a obtenção de materiais com propriedades diferentes daquelas obtidas em cerâmicas produzidas por processos convencionais, sendo os vitrocerâmicos caracterizados por uma grande diversidade em seu comportamento (FERNANDEZ NAVARRO, 2003). Esses materiais encontram aplicações em diversos setores industriais, por apresentarem uma série de propriedades interessantes, tais como elevada dureza, resistência à abrasão, resistência mecânica, e resistência ao choque térmico, além de excelente durabilidade química e baixa condutividade térmica e elétrica (NEVES, 1997; KNISS, 2001; BERTAN, 2006).

A fabricação de materiais vitrocerâmicos consiste na preparação de componentes de vidro monolíticos, mediante a aplicação das mesmas tecnologias utilizadas na fabricação de vidros, e posterior cristalização pela aplicação de tratamento térmico de nucleação e crescimento do tamanho dos cristais (FONSECA, 2000). Entretanto, esta tecnologia requer grandes investimentos e somente pode ser justificada para grandes volumes de produção. Uma alternativa viável seria a produção de materiais vitrocerâmicos processados a partir de pós e consolidados por sinterização, pois é possível a utilização dos mesmos equipamentos de uma planta de cerâmica tradicional para a produção de componentes com geometria complexa. O processo envolve as seguintes etapas básicas: (a) fusão do vidro e seu resfriamento; (b) pulverização; (c) conformação por meio de tecnologia cerâmica (prensagem uniaxial, extrusão, colagem de suspensão cerâmica, entre outras); (d) sinterização para consolidação e cristalização (FONSECA, 2000).

De acordo com a definição de vitrocerâmico, a sua obtenção a princípio parece ser fácil, no entanto são poucas as empresas existentes no mercado mundial que dominam a tecnologia e produzem vitrocerâmicos com propriedades comercialmente aceitas. Desta forma, o foco de interesse deste trabalho baseia-se em um estudo preliminar para obtenção de um vitrocerâmico com baixa expansão térmica, utilizando uma técnica de conformação de pós simples, como a prensagem uniaxial. Entre as técnicas usadas para conformação de vidro a prensagem uniaxial destaca-se, pois permite elevada produtividade e confere ao produto conformado uma elevada resistência mecânica em verde. A prensagem é o processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento cujo corpo é conformado em prensas, a partir de uma mistura finamente moída, contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou de um aglutinante, e é compactada na forma desejada, mediante pressão.

Por sua vez, os vitrocerâmicos do sistema LSA ($\text{SiO}_2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) apresentam grande interesse, por apresentarem muitas propriedades especiais, tais como mínima expansão térmica (ou até mesmo nula) em um grande intervalo de temperaturas ao mesmo tempo que propriedade óticas desejáveis, como elevada translucidez e alta transmissibilidade. Estas propriedades tornam este tipo de vitrocerâmico satisfatório para um grande número de aplicações, particularmente no

campo tecnológico (MONTEDO et al., 2004; MONTEDO et al., 2005; MONTEDO et al., 2006).

Esta combinação incomum de propriedades é obtida devido à formação de uma solução sólida de cristais de espodumênio β e de quartzo β no vitrocerâmico. A combinação das propriedades supracitadas é obtida pela precipitação de uma grande fração volumétrica destas fases cristalinas no vitrocerâmico em uma morfologia controlada, com cristais muito pequenos (nm a μm).

No sistema LSA as principais fases da solução sólida de cristais de espodumênio β com eucryptita β são produzidas nos vitrocerâmicos por uma cristalização controlada de um vidro base com um intervalo de composição entre 55% a 70% de SiO_2 , 15% a 27% de Al_2O_3 e 1% a 6% de Li_2O , e pela incorporação de aditivos específicos (HÖLAND e BEALL, 2002).

Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de vitrocerâmicas do sistema LSA ($\text{LiO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) por fusão do vidro na forma de uma frita cerâmica, seguido da moagem do vidro, granulação, compactação por prensagem uniaxial e sinterização simultânea à cristalização do sistema (SILIGARDI et al., 2000).

2. Procedimento Experimental

As matérias-primas utilizadas para a fabricação do sistema LSA em estudo foram feldspato de lítio, carbonato de lítio e dióxido de titânio como agente nucleante. As matérias-primas foram secas, mescladas em um moinho excêntrico de laboratório (porcelana, 5min) e a formulação foi fundida em um cadinho de alumina em um forno a gás a 1480°C por 80min para homogeneização. Em seguida, o vidro foi vertido em água sob agitação para se obter a frita vitrocerâmica, e a frita foi seca em estufa (150°C , 24h). A análise química da frita foi obtida por fluorescência de raios X (Philips PW2400, amostra fundida) e por espectrometria de absorção atômica em chama, esta para determinação do elemento lítio (Unicam 969).

Após caracterização a frita foi moída em moinho excêntrico (Servitech CT 42, esferas de alta alumina, 300mL) durante 60min e 120min para obtenção de duas distribuições de tamanhos de partículas. As distribuições de tamanho das partículas foram determinadas por difração a laser (Cilas 1064, 10s de tempo de leitura) e o

comportamento térmico determinado por dilatométrica ótica (Misura HT, 10°C/min, amostras compactadas a 25MPa com 9% de umidade e 2mm de diâmetro e altura).

Após moagem as fritas em pó foram compactadas por prensagem uniaxial (prensa hidráulica Gabbrielli, compactos de 32mm x 100mm) com adição de 7% em massa de umidade e para pressões de compactação de 35MPa e 45MPa. Após prensagem os compactos foram novamente secos em estufa (150°C, 2h).

Com os resultados da dilatométrica ótica foram obtidas duas temperaturas principais para sinterização, 1175°C e 1185°C, sendo as amostras sinterizadas em forno elétrico de laboratório (Jung LF0612) nestas temperaturas com taxa de aquecimento de 10°C/min para proporcionar a cristalização simultânea à sinterização.

Finalmente, os compactos queimados foram caracterizados por difração de raios X (Philips PW1830, CuK α (1,5418Å), operando a 30kV e 15mA, com intervalo 2 θ entre 0° e 75°, passo de 0,05° e tempo de leitura de 1s), microscopia eletrônica de varredura (Philips XL 30, 10kV, amostras atacadas com HF 5%vol por 60s), dilatométrica de contato (BP RB 3000-20, 10°C/min, 25°C a 325°C) e resistência mecânica à flexão em três pontos (EMIC DL 10000, 1mm/min)

3. Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta a análise química da frita (FRX e AA), evidenciando os principais óxidos constituintes do vidro (SiO₂, Al₂O₃, Li₂O e TiO₂), os quais se encontram dentro dos valores esperados para o vitrocerâmico final.

Tabela 1. Análise química do vidro (espectrometria de fluorescência de raios X e por absorção atômica em chama)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂
Teor (%)	64,7	22,4	6,8	0,5	0,8	1,0	1,8	0,6

Pode ser verificada a presença de outros óxidos como impurezas, principalmente o Na₂O, que atua no vidro como fundente. A presença destes óxidos foi considerada desprezível para o vitrocerâmico em estudo.

A figura 1 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partículas (cumulativa e histograma) do vidro moído por uma e duas horas, respectivamente. Para o vidro moído durante uma hora o diâmetro médio de partícula foi de $9,1\mu\text{m}$, com 90% da distribuição abaixo de $22,0\mu\text{m}$. Para o vidro moído durante duas horas o diâmetro médio de partícula encontra-se em torno de $7,1\mu\text{m}$, com 90% da distribuição abaixo de $16,7\mu\text{m}$.

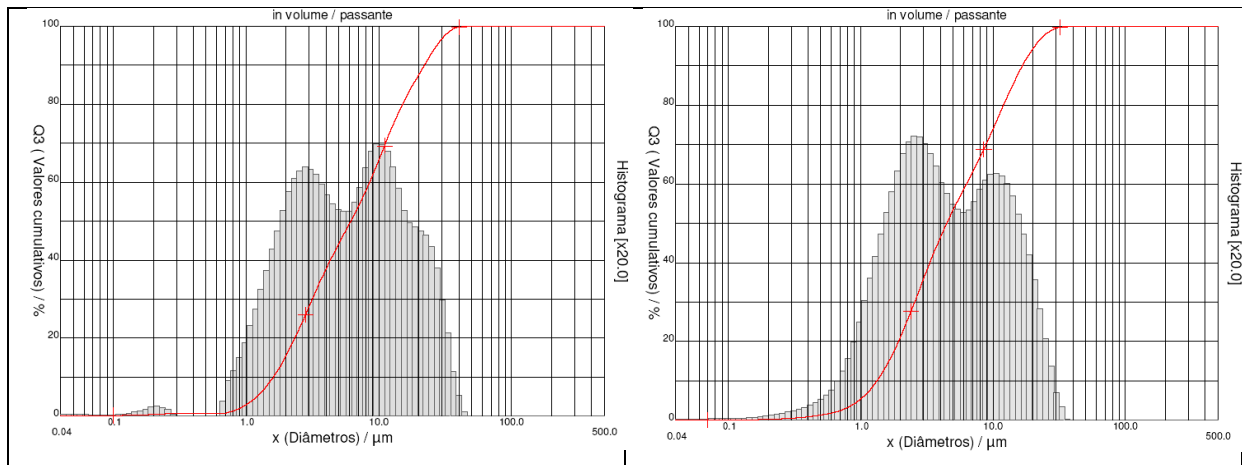


Figura 1. Curvas de distribuição do tamanho de partícula para o vidro moído durante 1h e 2h, respectivamente

Analisando-se os gráficos de dilatometria ótica da figura 2 pode-se verificar que o vidro moído durante 1h apresentou início de retração a 669°C e a máxima taxa de sinterização próxima a 1185°C . Para o vidro moído durante 2h o início de retração ocorre a 647°C , e a máxima taxa de sinterização ocorreu aproximadamente a 1175°C . Esse comportamento pode ser explicado pela maior reatividade do vidro moído por 2h devido ao menor tamanho de partícula ($D_{50}=7,1\mu\text{m}$) que é resultante de um maior tempo de moagem.

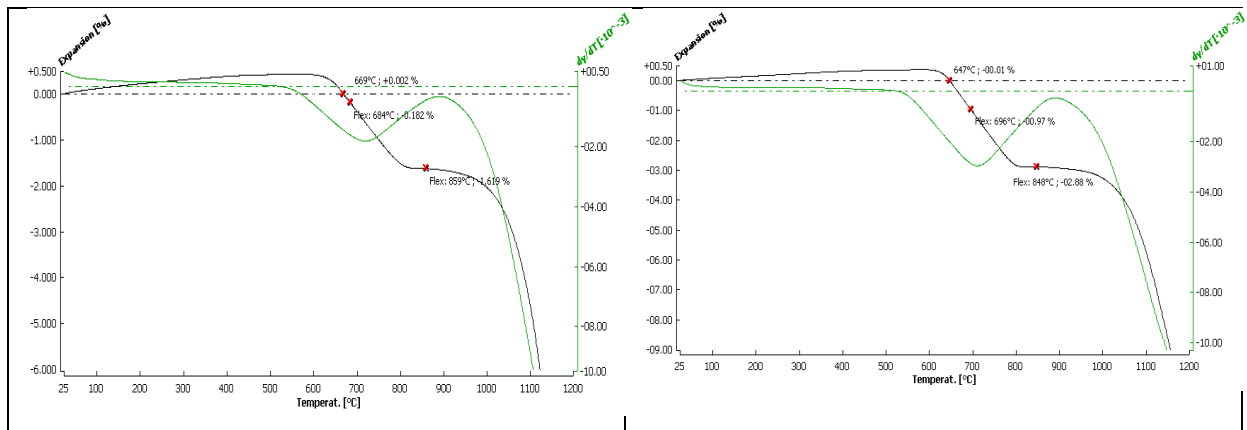


Figura 2. Curvas de retração térmica linear para o vidro moído durante 1h e 2h, respectivamente

Os vitrocerâmicos também foram analisados quanto a seu coeficiente de expansão térmica ($\alpha_{(25-325)}$), sendo esta a propriedade de maior interesse para o sistema em estudo, uma vez que vitrocerâmicos do sistema LSA são aplicados em situações onde o baixo coeficiente de expansão térmica é desejado. A determinação de $\alpha_{(25-325)}$ foi realizada com amostras dos vitrocerâmicos prensados a 35MPa e 45MPa e sinterizados a 1175°C e 1185°C, tabela 2.

Tabela 2. Valores de $\alpha_{(25-325)}$ para diferentes condições de processamento do sistema vitrocerâmico estudado

Condição	60min, 35MPa, 1185°C	60min, 45MPa, 1185°C	120min, 35MPa, 1175°C	120min, 35MPa, 1175°C
$\alpha_{(25-325)}$ (10^{-6} °C ⁻¹)	1,37	1,33	1,29	1,23

Comparando-se as medidas de $\alpha_{(25-325)}$ entre os vitrocerâmicos processados em diferentes condições, verifica-se uma redução do coeficiente de expansão térmica (CET) à medida que se reduz o tamanho de partícula e se aumenta a pressão de compactação, tabela 2. Com a redução do tamanho de partícula e o aumento da pressão de compactação há uma redução da porosidade por aumento do empacotamento das partículas de vidro na prensagem, o que, conseqüentemente aumenta a taxa de cristalização durante a sinterização, reduzindo assim o valor de $\alpha_{(25-325)}$.

O comportamento mecânico do sistema vitrocerâmico foi avaliado pelo ensaio de resistência à flexão em três pontos. A tabela 3 apresenta as médias do módulo de resistência à flexão (MRF) para cada vitrocerâmico obtido em diferentes condições de processamento.

Tabela 3. Valores do módulo de resistência à flexão para diferentes condições de processamento do sistema vitrocerâmico estudado

Condição	60min, 35MPa, 1185°C	60min, 45MPa, 1185°C	120min, 35MPa, 1175°C	120min, 35MPa, 1175°C
Módulo de resistência à flexão (MPa)	80±3	70±10	71±8	79±2

Com relação aos valores medidos de MRF, não se percebe grande variação do módulo em função das condições de moagem, compactação e sinterização impostas ao sistema vitrocerâmico estudado, pois apresentaram valores muito próximos. Percebe-se a necessidade de determinar o comportamento mecânico utilizando-se a distribuição de Weibull para este sistema.

As micrografias apresentadas na figura 3 mostram os cristais formados na superfície dos vitrocerâmicos (tipicamente cristalização superficial) após ataque químico (HF 5%vol, 60s). De acordo como as micrografias, verifica-se que os vidros precursores moídos durante 1h apresentam cristais maiores em comparação aos vidros moídos durante 2h. Como a cristalização ocorre a partir da superfície das partículas, os vitrocerâmicos com maior tamanho de partícula formaram cristais maiores, enquanto os vitrocerâmicos moídos por 2h formaram cristais menores.

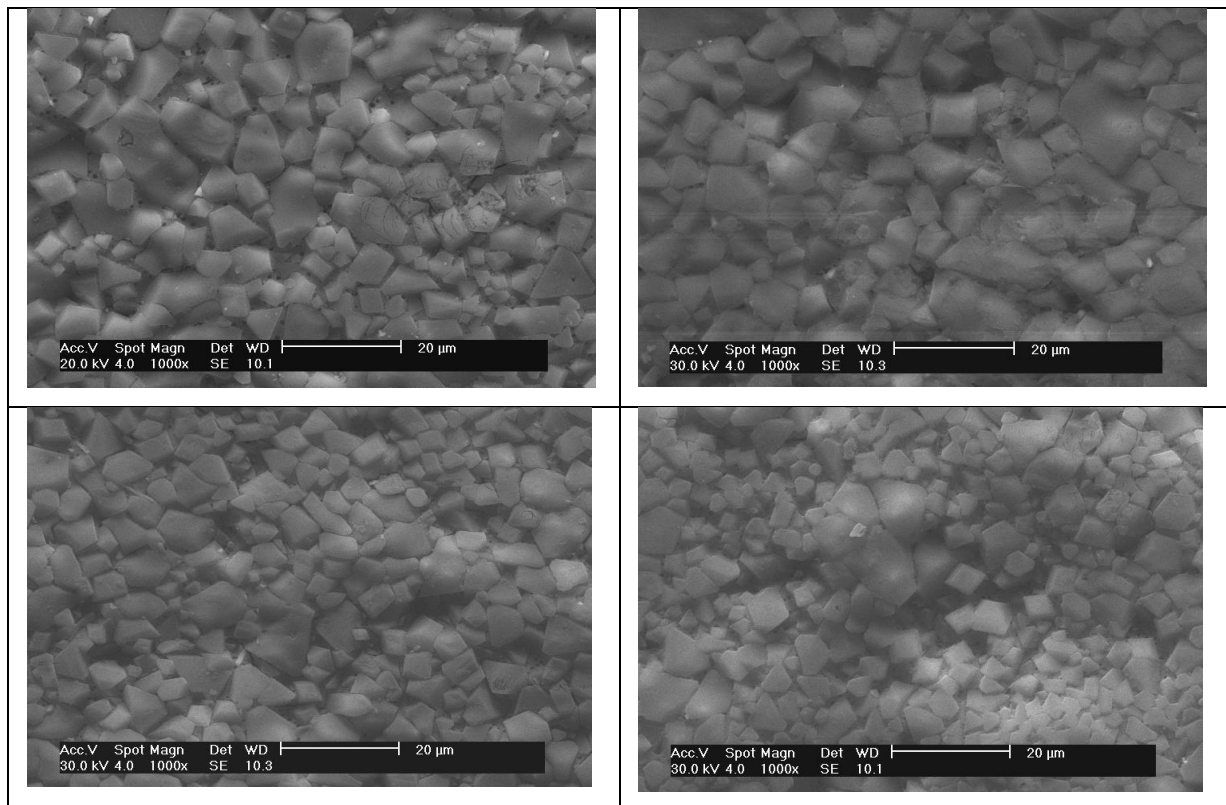


Figura 3. Micrografias da superfície dos vitrocerâmicos (MEV, HF 5%vol 60s): 60min, 35MPa, 1185°C; 60min, 45MPa, 1185°C; 120min, 35MPa, 1175°C; 120min, 45MPa, 1175°C

Com relação à diferença de compactação dos vitrocerâmicos, pode-se verificar na figura 4 que o vidro moído por 1h e sinterizado por 1185°C, quando submetido a uma pressão de compactação de 45MPa apresenta uma microestrutura mais fechada, com os cristais mais próximos uns aos outros em comparação ao vidro compactado a 35MPa e moído e sinterizado na mesma condição (1h e 1185°C). A mesma situação pode ser verificada para o vidro moído por 2h e sinterizado a 1175°C quando compactado a 45MPa em relação a sua contraparte compactada a 35MPa, figura 4. As micrografias apresentadas nas figuras 3 e 4 também evidenciam uma distribuição uniforme de tamanho de cristais, o que é de extrema importância nas características finais dos vitrocerâmicos.

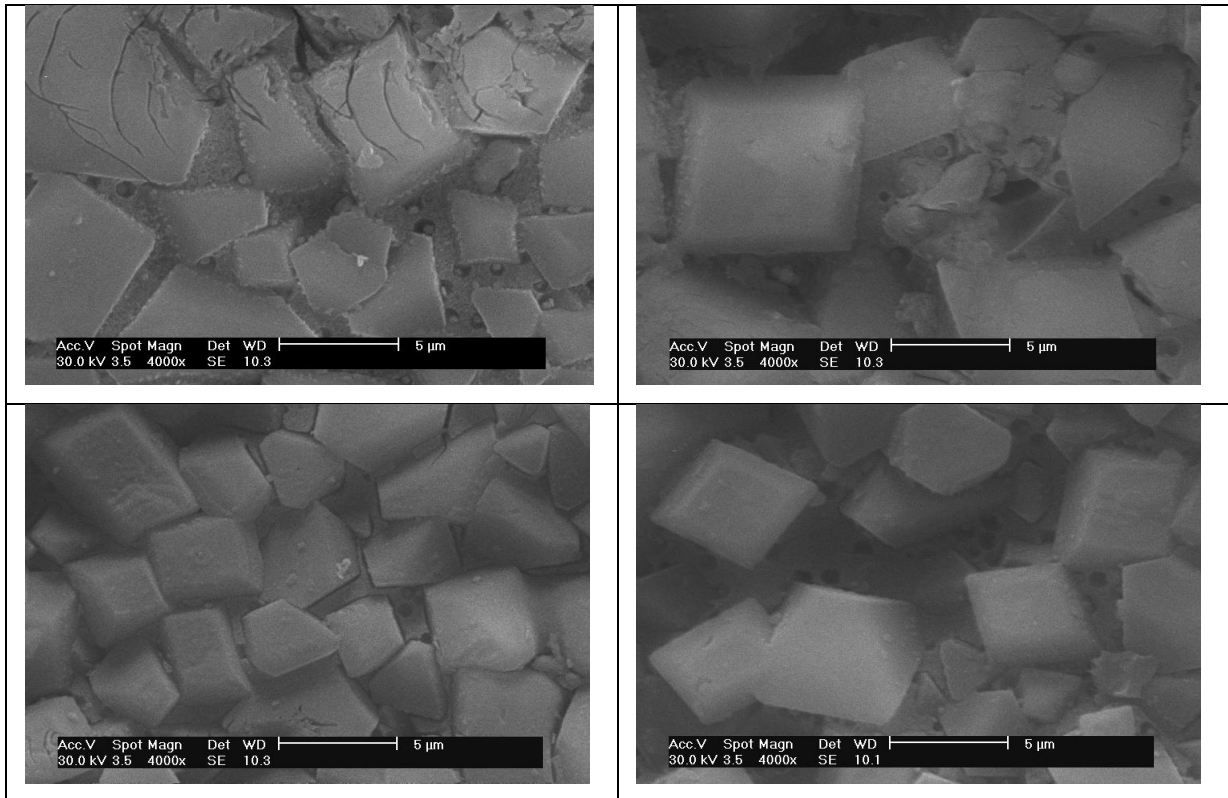


Figura 4. Micrografias da superfície dos vitrocerâmicos (MEV, HF 5%vol 60s): 60min, 45MPa, 1185°C; 60min, 35MPa, 1185°C; 120min, 45MPa, 1175°C; 120min, 35MPa, 1175°C

Os vitrocerâmicos obtidos apresentaram uma elevada densidade de poros fechados, como mostra a micrografia da seção transversal da figura 5. No entanto esses poros se mostram com uma geometria arredondada e com uma distribuição de uniforme, o que tende a evitar concentradores de tensão

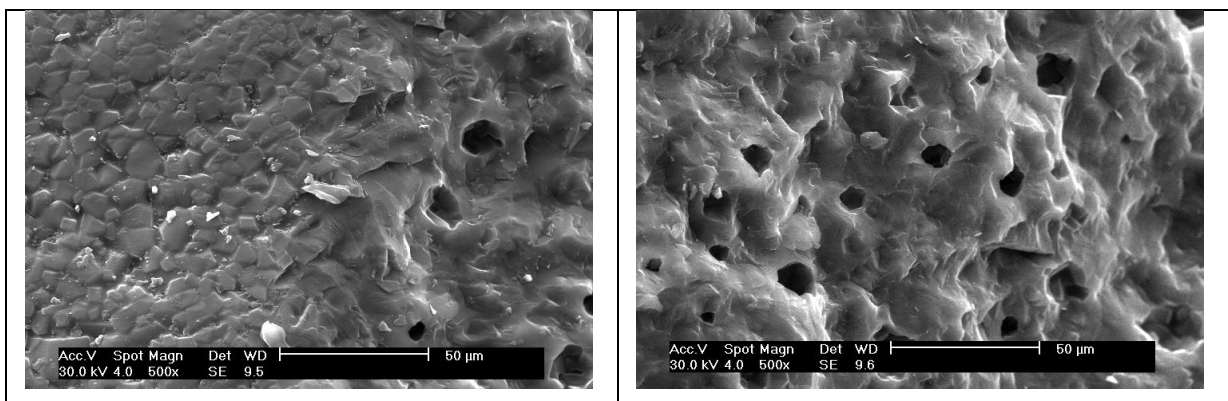


Figura 5. Micrografia da seção transversal do vitrocerâmico moído por 1h, compactado a 45MPa e sinterizado a 1185°C

Finalmente, a análise dos difratogramas indica que o tratamento térmico realizado, sinterização com cristalização em uma única etapa, favoreceu a formação da fase cristalina desejada, sendo que em todas as condições verifica-se a presença da fase espodumênio.

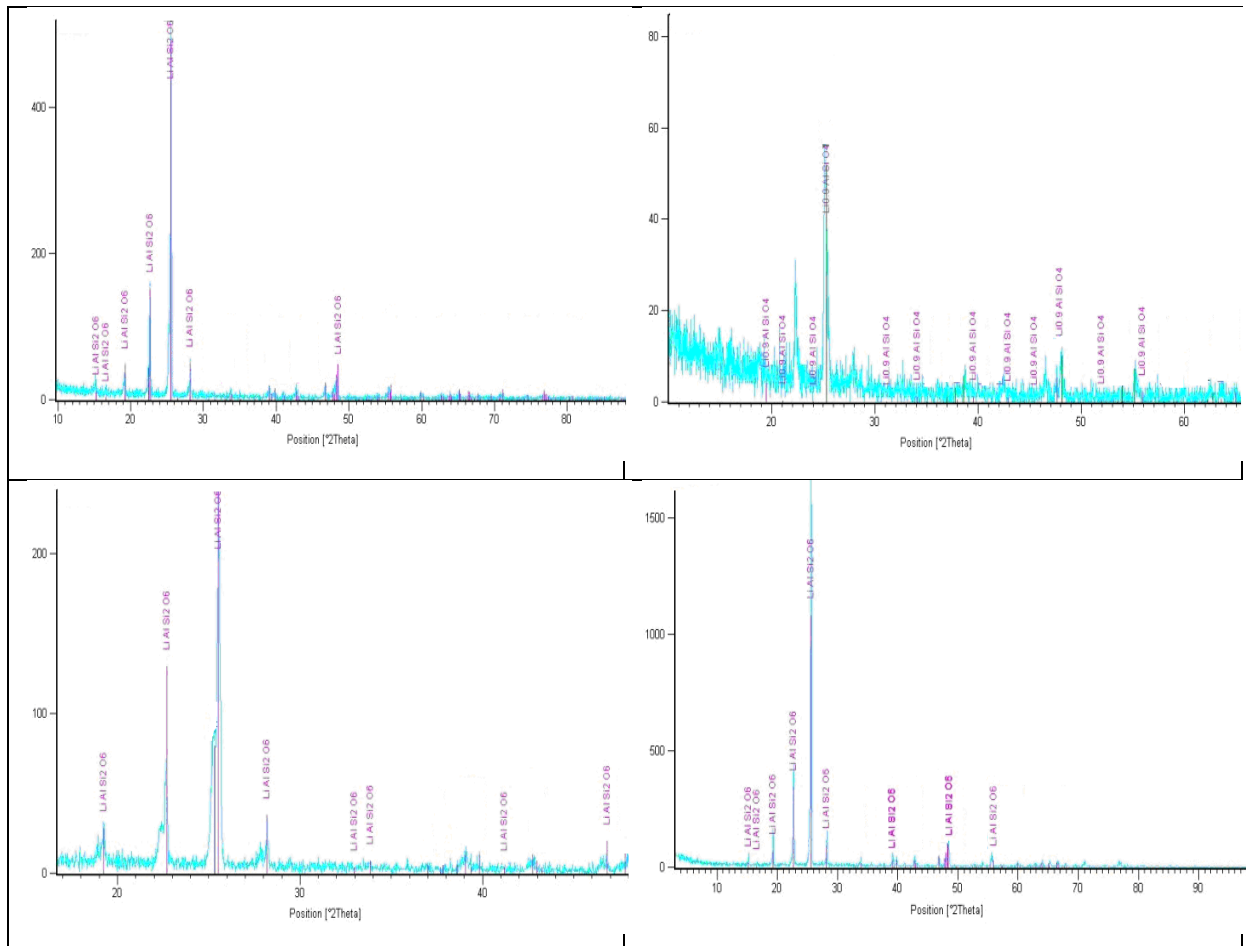


Figura 6. Difratogramas dos vitrocerâmicos: 60min, 35MPa, 1185°C; 60min, 45MPa, 1185°C; 120min, 35MPa, 1175°C; 120min, 45MPa, 1175°C

4. Conclusão

Materiais vitrocerâmicos podem ser processados empregando técnicas convencionais comumente empregadas na indústria cerâmica de revestimentos, como obtenção de fritas, moagem, prensagem e sinterização. A temperatura de máxima retração foi influenciada pelo processo de moagem e prensagem, sendo que se verifica uma redução na temperatura de máxima retração com um aumento da pressão de compactação e redução no tamanho de partícula.

Quanto ao comportamento mecânico do vitrocerâmico estudado, este apresentou valores de módulo de resistência à flexão satisfatórios, 80MPa em média. Todos os vitrocerâmicos apresentaram um coeficiente de dilatação térmica condizente com o sistema adotado. No entanto, quanto menor o tamanho de partícula e maior a pressão de compactação, menor o coeficiente de dilatação térmica.

Com base na análise microestrutural do vitrocerâmico em função das condições de processamento, pode-se verificar a formação de cristais durante a sinterização, assim como a influência da moagem no tamanho final dos cristais formados, sendo esses menores à medida que se reduz o tamanho de partícula do vidro precursor.

Finalmente, o tratamento térmico aplicado ao sistema vitrocerâmico foi adequado para sua cristalização simultânea à sinterização. A fase vitrocerâmica majoritária cristalizada a partir da sinterização de compactos de frita cerâmica moída foi identificada como sendo espodumênio.

5. Referências

- BERTAN, F.M. **Extrusão de material vitrocerâmico do sistema LZSA reforçado com partículas de $ZrSiO_4$** . 2006, 104p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- FERNANDEZ NAVARRO, J.M. **El vidrio**. 3^a ed. Madrid: Consejo Sup. de Investigaciones Cient., 2003.
- FONSECA, A.T. **Tecnologia do processamento cerâmico**. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.
- HÖLAND, W.; BEALL, G.H. **Glass-ceramic technology**. Ohio: American Ceramic Society, 2002.
- KNIESS, C.T. **Utilização de cinzas pesadas de carvão mineral com adição de carbonato de lítio na obtenção de materiais vitrocerâmicos**. 2001, 154p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- MONTEDO, O.R.K. et al. Extruded LZS glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v.83, p.9201-9206, 2004.

MONTEDO, O.R.K. 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 Technol.***, v.46, p.277-280, 2005.

MONTEDO, O.R.K. et al. Roll pressed LZSA glass-ceramics. ***Advances in Science and Technology***, v.45, p.442-446, 2006.

NEVES, E. ***Obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral.*** 1997, 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SILIGARDI, C. et al. Sintering behavior of glass-ceramic frits. ***American Ceramic Society Bulletin***, v.79, 2000.

LSA GLASS-CERAMIC TILES MADE BY POWDER PRESSING

ABSTRACT

A low cost alternative for the production of glass-ceramic materials is the pressing of the matrix glass powders and its consolidation simultaneously with crystallization in a single stage of sintering. The main objective of this work was to obtain LSA glass-ceramics with low thermal expansion, processed by pressing and sintering a ceramic frit powder. The raw materials were homogenized and melted (1480°C, 80min), and the melt was poured in water. The glass was chemically (XRF and AAS) and thermally (DTA, 10°C/min, air) characterized, and then ground (60min and 120min). The ground powders were characterized (laser diffraction) and compressed (35MPa and 45MPa), thus forming four systems. The compacts were dried (150°C, 24h) and sintered (1175°C and 1185°C, 10°C/min). Finally, the glass-ceramics were characterized by microstructural analysis (SEM and XRD), mechanical behavior (σ_{bending}) and thermal analysis (α). The best results for thermal expansion were those for the glass-ceramics processed with smaller particle size and greater compaction pressure.

Keywords: glass-ceramics, conformation of powders, sintering, crystallization.