

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SINTERIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
VIDRO-MINERAIS PARA USO COMO REVESTIMENTOS

Gisele Guimarães dos Santos

São Carlos

2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SINTERIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
VIDRO-MINERAIS PARA USO COMO REVESTIMENTOS**

Gisele Guimarães dos Santos

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Coorientador: Dr. Murilo Camuri

Crovace Agência financiadora: CNPq

Processo: 141457/2013-9

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

*Em memória de Antônio Marçal Guimarães e Rosa Barbosa Guimarães,
Avós amados, incentivadores dos meus estudos e entusiastas de “causos”.*

VITAE DA CANDIDATA

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013), Bacharel em Química ênfase em materiais pela USP (2010)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Gisele Guimarães dos Santos, realizada em 06/09/2017:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto
UFSCar

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta
UFSCar

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
USP

Profa. Dra. Viviane Oliveira Soares
UEM

AGRADECIMENTOS

Ao Paulo, pelo apoio, paciência e amor incondicionais,

À minha mãe, Cidinha, por ter me ensinado a nunca perder a fé mesmo nos momentos mais difíceis,

Ao meu pai, José, por todo o apoio, cuidado e carinho,

À minha irmã, Marcela, por ser essa fonte inspiradora de determinação e força. E também pelas fotos incríveis das minhas amostras,

A todos os meus familiares pelo apoio, carinho e palavras positivas,

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto por todos esses anos de orientação e aprendizado,

Ao Dr. Murilo Camuri Crovace pela co-orientação e suporte,

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena e à aluna Crislaine Cruz pela realização de medidas importantes neste trabalho, bem como por toda a ajuda sempre gentilmente oferecida,

Ao Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira e à Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza por gentilmente terem cedido o uso da prensa isostática,

À Dra. Marina Trevelin Souza pelo auxílio com o MEV,

Aos amigos e colegas do LaMaV pelas discussões interessantes, palavras de encorajamento e por sempre tornarem o ambiente de trabalho agradável e acolhedor,

Ao Prof. Dr. Oscar Peitl e ao técnico José Rodriguez da Silva por toda a ajuda com os fornos e eventuais imprevistos,

À Minérios Lorena e a à Mineração Jundu pelos minerais gentilmente doados,

Ao DEMa-UFSCar pela infraestrutura.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo: 141457/2013-9.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Engineered stones ou *mineral surfaces*, conhecidas no Brasil como "superfícies de quartzo", são materiais que vêm encontrado crescente aplicação como revestimento de alto padrão em arquitetura e decoração de interiores. Estes produtos consistem em cerca de 90% em peso de partículas minerais de tamanhos diversos (geralmente, quartzo, mas mica e feldspato também são encontrados em suas composições) dispersos em uma matriz de resina polimérica. Apesar de seu apelo estético, o uso de matriz polimérica proporciona uma baixa resistência ao desgaste, baixa resistência ao ataque químico e grande possibilidade de degradação do polímero por UV, além de marcas permanentes pelo contato com recipientes e outros objetos quentes. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e otimização de composições e condições de tratamento térmico, caracterização e viabilidade de *engineered stones* contendo vidro substituindo a matriz polimérica. Compósitos vidro-minerais contendo alta percentagem (acima de 70% em peso) de albita, alumina, petalita e quartzo (o restante sendo vidro de janela reciclado) foram estudados, tentando obter amostras com baixa porosidade. Os compósitos também foram caracterizados em relação a algumas propriedades, tais como resistência à flexão, dureza, K_c , absorção de água, resistência ao choque térmico e resistência ao ataque químico. Com exceção dos compósitos Quartzo/Vidro, foi possível obter materiais de baixa porosidade e diversas propriedades competitivas em relação a outros produtos presentes no mercado. A composição contendo vidro e acima de 70% em peso de alumina apresentou um valor de resistência à flexão de 115 MPa e dureza de 9 GPa; O compósito contendo acima de 70% em peso de petalita e vidro apresentou maior resistência ao choque térmico; O compósito acima de 70% em peso de albita e vidro apresentou a melhor resistência ao ataque químico, tendo seu aspecto praticamente inalterado mesmo quando em contato com soluções de NaOH 10% (v/v), ácido acético 10% (v/v) e ácido cítrico 3 g/L.

Palavras-chave: compósitos; vidro-mineral; sinterização; revestimentos

SINTERING, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF GLASS-MINERAL COMPOSITES FOR USE AS ENGINEERED STONES

ABSTRACT

Engineered stones, commonly known in Brazil as quartz surfaces, are materials used as large tiles for application in architecture and interior decoration. These materials consist of about 90% by weight of mineral particles of various shapes (usually quartz, but mica and feldspar are also used) dispersed in a polymer resin matrix. Despite its aesthetic appeal, the use of a polymer matrix leads to low wear resistance, low chemical resistance and great possibility of degradation of the polymer by UV rays and permanent marks by contact with hot objects. Thus, this project objective was the development and optimization of compositions and conditions of thermal treatment, characterization and viability of engineered stones with glass instead of a polymer matrix. Glass-mineral composites containing up to 70% weight of albite, alumina, petalilite and quartz (the rest being recycled window glass) were studied, with special attention in obtaining samples with low porosity. The composites were also characterized in relation to some properties, such as flexural strength, hardness, K_c, water absorption, resistance to thermal shock and resistance to chemical attack. With the exception of Quartz / Glass composites, it was possible to obtain materials of low porosity and diverse competitive properties in relation to other products already available. A composition containing glass and alumina had a flexural strength of 115 MPa and a hardness of 9 GPa; The composite of petalite and glass exhibited greater resistance to thermal shock; The albite and glass composite exhibited better resistance to chemical attack practically unchanged even when in contact with solutions of NaOH 10% (v / v), acetic acid 10% (v / v) and citric acid 3 g / L.

Key-words: composites; glass-minerals; sintering; engineered stones

PUBLICAÇÕES

SANTOS, G. G.; ZANOTTO, E. D. ; FOKIN, V.M. . Li₂O - CaO – SiO₂ glass-ceramics: First results. In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba - PR. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

SANTOS, G. G.; ZANOTTO, E. D. ; FOKIN, V.M. . Crystallization of CaO-Li₂O-SiO₂ Glasses. In: 23rd International Congress on Glass, 2013, Praga - República Tcheca. 23rd International Congress on Glass, 2013.p.282

SANTOS, G. G.; CROVACE, M. C. ; ZANOTTO, E. D. . Sintering and mechanical properties of mineral-glass composites for development of engineered stones. In: Glass and Optical Materials Division - Annual Meeting, 2016, Madison, Wisconsin, USA. 2016 Glass and Optical Materials Division Annual Meeting May 22 - 26, 2016, 2016. P.39

SANTOS, GISELE G.; SERBENA, FRANCISCO C. ; FOKIN, VLADIMIR M. ; ZANOTTO, EDGAR D. . Microstructure and mechanical properties of nucleant-free Li₂O-CaO-SiO₂ glass-ceramics. ACTA MATERIALIA, v. 130, p. 347-360, 2017.

SANTOS, G. G.; CROVACE, M. C. ; ZANOTTO, E. D. . COMPÓSITO VIDRO-MINERAL E PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITO VIDRO-MINERAL. 2017, Brasil.
Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201700542, título: "COMPÓSITO VIDRO-MINERAL E PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITO VIDRO-MINERAL" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante (s): Universidade Federal de São Carlos, Depósito: 17/03/2017

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	07
3 REVISAO DA LITERATURA	09
3.1 Aspectos teóricos da sinterização	09
3.2 Sinterização por fluxo viscoso	13
3.3 Modelos de sinterização: Fluxo viscoso	17
3.3.1 Modelo de Frenkel.....	17
3.3.2 Modelo de Scherer	18
3.3.3 Modelo de Mackenzie-Shuttleworth.....	18
3.3.4 Modelo de Sinterização com cristalização concorrente: Modelo de Clusters	19
3.4 Modelo de sinterização de partículas com inclusões rígidas	21
3.5 Compósitos e inclusões de partículas em materiais vítreos	24
3.6 Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos e vítreos.....	26
3.6.1 Propriedades gerais	26
3.6.2 Dureza e tenacidade à fratura	27
3.6.3 Resistência à flexão, compressão e tração	30
3.6.4 Resistência ao choque térmico	32
3.7 Rochas para construção e decoração	34
3.7.1 Rochas naturais	35

3.7.1.1 Granito	35
3.7.1.2 Mármore	36
3.7.2 Rochas artificiais	36
3.7.2.1 Rocha artificial com matriz de cimento.....	37
3.7.2.2 Rocha artificial com matriz de resina	49
3.7.2.3 Rocha artificial com matriz cerâmica.....	41
3.8 Produtos e patentes.....	43
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.1 Fluxograma.....	47
4.2 Matérias-primas e justificativa para a escolha dos minerais	49
4.2.1 Albita.....	49
4.2.2 Alumina.....	50
4.2.3 Petalita.....	50
4.2.4 Quartzo	51
4.3 Preparação do pó	53
4.4 Determinação do tamanho médio das partículas	55
4.5 Otimização de parâmetros de sinterização	56
4.6 Preparação das amostras para queima e prensagem	58
4.7 Tratamentos térmicos	59
4.8 Medidas de densidade e porosidade	60
4.9 Testes e caracterização das amostras	61
4.9.1 Dureza e K_c	61
4.9.2 Resistência à flexão.....	62
4.9.3 Resistência ao choque térmico	63
4.9.4 Resistência ao ataque químico	64
4.9.5 Comportamento tribológico e testes de pino sobre disco.....	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 Seleção e preparo das matérias-primas	69
5.1.1 Vidro de janela.....	69
5.1.2 Albita.....	72
5.1.3 Alumina.....	73
5.1.4 Petalita.....	74

5.1.5 Quartzo (areia branca)	75
5.2 Otimização de parâmetros de processamento	76
5.2.1 Prensagem uniaxial e isostática	77
5.2.2 Estudo de composições contendo alto teor de minerais e determinação de propriedades gerais.....	78
5.2.2.1 Albita/Vidro	78
5.2.2.1.1 Estudo de composições.....	78
5.2.2.1.2 Determinação de patamar de temperatura	80
5.2.2.1.3 Densidade relativa e absorção de água	82
5.2.2.1.4 Porosidade total.....	84
5.2.2.2 Alumina/Vidro	90
5.2.2.2.1 Estudo de composições.....	90
5.2.2.2.2 Determinação de patamar de temperatura	91
5.2.2.2.3 Densidade relativa e absorção de água	92
5.2.2.2.4 Porosidade total.....	94
5.2.2.3 Petalita/Vidro	99
5.2.2.3.1 Estudo de composições.....	99
5.2.2.3.2 Determinação de patamar de temperatura	101
5.2.2.3.3 Densidade relativa e absorção de água	102
5.2.2.3.4 Porosidade total.....	103
5.2.2.4 Quartzo/Vidro	107
5.2.2.4.1 Estudo de composições.....	107
5.2.2.4.2 Determinação de patamar de temperatura	109
5.2.2.4.3 Densidade relativa e absorção de água	110
5.2.2.4.4 Porosidade total.....	112
5.3 Caracterização	113
5.3.1 Propriedades mecânicas	114
5.3.1.1 Dureza e K_c (Vickers)	115
5.3.1.2 Testes de resistência a flexão em 4 pontos de carregamento.....	117
5.3.2 Resistência ao choque térmico	123
5.3.3 Resistência ao ataque químico.....	127
5.3.3.1 Albita/vidro.....	127

5.3.3.2 Alumina/Vidro.....	129
5.3.3.3 Petalita/Vidro.....	132
5.3.4 Comportamento tribológico: resultados preliminares	135
6 CONCLUSÕES.....	139
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
APÊNDICE A: Introdução de agentes colorantes	151
APÊNDICE B: Estudo complementar: compósitos contendo maioria vítrea	155
B.1 Otimização dos parâmetros de sinterização.....	155
B.2 Propriedades mecânicas	160
B.2.1 Dureza e K_c	160
B.2.2 Resistência à Flexão por 4 pontos de carregamento.....	161
B.2.3 Comportamento tribológico.....	164

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Exemplos de minerais naturais para revestimentos comercializados no Brasil e superfícies sintéticas (superfícies minerais). Fotos retiradas dos sites de cada companhia [4, 5, 6, 7].....	2
Tabela 3.1. Valores médios de propriedades de granitos nacionais [55].	36
Tabela 3.2. Valores médios de propriedades de mármore. Dados de massa específica, porosidade aparente e absorção de água retirados da referência [55] e dados de resistência à compressão e à flexão retirados da referência [56].	37
Tabela 3.3. Valores médios de revestimentos do tipo Terrazzo da marca EUVAL® [58].....	39
Tabela 3.4. Valores médios de algumas propriedades do material Silestone® (retirados da referência [61]).	41
Tabela 3.5. Valores médios de algumas propriedades do material Dekton® [64].	42
Tabela 3.6. Número de patentes, título das mesmas e principais diferenças com o material desenvolvido nesta pesquisa	43
Tabela 5.1. Evolução da amostra de vidro de janela durante tratamento de aquecimento a 10°C/min	71
Tabela 5.2. Densidades relativas do compacto verde para amostras prensadas uniaxialmente e isostaticamente	77
Tabela 5.3. Temperatura de sinterização para composições contendo entre 5-25% em peso de vidro (o restante sendo albita)	79
Tabela 5.4. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 5 à 25% em peso de vidro (o restante sendo albita)....	83
Tabela 5.5. Porcentagem de absorção de água para materiais cerâmicos do grupo B (prensados) de acordo com a norma NBR13818-1997 [76].....	83

Tabela 5.6. Composição e porosidade total encontradas nas amostras de Albita/Vidro.....	85
Tabela 5.7. Dados de condições de pré-tratamento e porosidade total para a composição otimizada de Albita/Vidro	87
Tabela 5.8. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água da amostra de Albita/Vidro obtida de acordo com todas as condições de processamento otimizadas	88
Tabela 5.9. Temperatura de sinterização para composições contendo entre 5-25% em peso de vidro (o restante sendo alumina) determinadas pelo dilatômetro óptico	91
Tabela 5.10. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 5 à 25% em peso de vidro (o restante sendo alumina)	93
Tabela 5.11. Composições contendo de 5 à 25% de vidro em peso (o restante sendo alumina) e suas respectivas porosidades totais.....	94
Tabela 5.12. Quantidades de TiO ₂ adicionadas a uma composição fixa de Alumina/Vidro e as porosidade totais respectivas.....	97
Tabela 5.13. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras com composições fixas de Alumina/Vidro contendo 0,75 e 1% em peso de óxido de titânio (IV)	98
Tabela 5.14. Temperatura de sinterização para composições contendo 5-25% em peso de vidro (o restante sendo petalita).....	100
Tabela 5.15. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 5 à 25% em peso de vidro (o restante sendo petalita)....	102
Tabela 5.16. Composições contendo de 5 à 25% de vidro em peso (o restante sendo petalita) e suas respectivas porosidades totais.....	103
Tabela 5.17. Temperatura de pré-tratamento para o pó de petalita e porosidades totais encontradas para composições fixas do compósito Petalita/Vidro.....	104

Tabela 5.18. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água para amostra de Petalita/Vidro obtida com todas as condições de processamento otimizadas	106
Tabela 5.19. Transformações de fase do quartzo e variação de densidade [39]	109
Tabela 5.20. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 10 à 30% em peso de vidro de janela (o restante sendo quartzo)	111
Tabela 5.21. Valores de dureza para alguns dos materiais comumente comercializados.....	115
Tabela 5.22. Valores de dureza e K_c para as composições estudadas	116
Tabela 5.23 Composições e valores de resistência à flexão. Valor médio para o produto comercial dado para base de comparação.....	118
Tabela 5.24. Redução no valor de resistência à flexão considerando-se apenas a influência da porosidade.....	120
Tabela 5.25. Valores de tensão residual estimados para cada compósito de acordo com a expressão 5.4	122
Tabela 5.26. Temperaturas e valores de resistência à flexão obtidos após choque térmico nas amostras estudadas	124
Tabela 5.27. Variação de massa das amostras de Albita/Vidro pré e pós ataque químico.....	128
Tabela 5.28. Imagens das amostras antes e depois do teste do lápis.....	129
Tabela 5.29. Variação de massa das amostras de Alumina/Vidro de janela utilizadas nos testes de resistência ao ataque químico.....	130
Tabela 5.30. Aspecto das amostras de Alumina/Vidro submetidas ao teste do lápis.....	131
Tabela 5.31. Variação de massa das amostras de Petalita/Vidro de janela utilizadas nos testes de resistência ao ataque químico.....	133
Tabela 5.32. Aspecto das amostras de Petalita/Vidro submetidas ao teste do lápis.....	134

Tabela 5.33. Coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos compósitos Albita/Vidro e Petalita/Vidro	136
Tabela A.1. Óxidos utilizados como elementos de cor em cada composição e o aspecto final obtido	152
Tabela B.1.1. Composições estudadas para compósitos contendo maioria vítrea.....	156
Tabela B.1.2. Valores de densidade teórica, relativa, porosidade aparente, real e absorção de água para amostras de vidro sinterizado e contendo partículas de albita, alumina, petalita e quartzo. No caso do vidro, a comparação das densidades foram feitas entre uma amostra <i>bulk</i> e uma amostra de vidro sinterizado	158
Tabela B.2.1. Valores de dureza e K_c das amostras de compósitos contendo maioria vítrea	160
Tabela B.2.2. Valores de resistência à flexão obtidos para as amostras de compósitos vidro/minerais contendo maioria vítrea e a melhoria nesta mesma propriedade quando comparada com a amostra contendo vidro sinterizado puro	162
Tabela B.2.3. Tensões residuais presentes na matriz estimadas pela equação de Hsueh & Becker (Expressão 5.4).....	163
Tabela B.2.4. Valores de coeficiente de desgaste obtidos para os compósitos vidro/minerais contendo maioria vítrea e para a amostra de vidro de janela sinterizado (controle)	165
Tabela B.2.5. Valores de coeficiente de atrito para os compósitos vidro/minerais contendo maioria vítrea e para a mostra de vidro de janela sinterizado (controle).....	168
Tabela B.2.6. Micrografias da superfície das amostras após os testes de pino sobre disco	169

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. a) Comparação entre átomo presente no bulk e b) átomo presente na superfície de um material.	9
Figura 3.2. Mecanismos atômicos de transporte de massa durante a sinterização. a) Mecanismos que favorecem o coarsening. b) Mecanismos que favorecem a densificação (adaptado de [12]).....	10
Figura 3.3. Modelos idealizados para os três estágios de sinterização. (a) Estágio inicial: esferas em contato tangencial. (b) Próximo ao fim do estágio inicial, as esferas começam a coalescer e os pescoços tornam-se mais definidos. (c) Estágio intermediário: grãos adotam o formato de tetradecaedro, prendendo os poros nas arestas (traços brancos). (d) Estágio final: Poros são inclusões tetraedrais nos cantos onde quatro tetradecaedros se encontram. (adaptado de [13])	12
Figura 3.4. O mecanismo de transporte por fluxo viscoso para partículas vítreas é ilustrado à esquerda, enquanto que na direita, tem-se o mecanismo de difusão de vacâncias presente em partículas cristalinas (adaptado de [15]).	14
Figura 3.5. Micrografias de um compacto polidisperso após retração linear de 8%. As flechas cinzas indicam partículas pequenas sinterizadas, as flechas brancas indicam o pescoço entre duas partículas grandes, enquanto que a flecha branca tracejada indica um pescoço entre um compacto de partículas pequenas e uma partícula grande (micrografias adaptadas de [24]).....	20
Figura 3.6. Forças compressivas e de tração durante um teste de resistência à flexão (adaptada de [40]). a) Teste de três pontos e b) Teste de quatro pontos.	31
Figura 3.7. a) Exemplo de pia feita com pedra artificial de cimento [59]; b) Textura típica de uma pedra artificial tendo cimento como matriz [60].	39
Figura 3.8. a) <i>Engineered stone</i> de matriz polimérica Silestone [®] , da empresa Cosentino (retirado do site da empresa [61]). b) Superfície danificada devido ao apoio de recipientes quentes (mancha branca circular) [62]. c) Superfície	

Silestone® danificada devido ao uso de alvejantes (riscos escuros indicados pelas setas brancas) [63].	40
Figura 4.1. Fluxograma das atividades realizadas	48
Figura 4.2. Diagrama de fases da Sílica (adaptado de [73])	52
Figura 4.3. Moinho jet mil da Netzsch – Condux – Mahltechnik GmbH (à esquerda) e detalhe da moagem (à direita)	54
Figura 4.4. Moinho planetário de alto impacto e bolas de ágata utilizados nas moagens adicionais dos pós.	54
Figura 4.5. Analisador de tamanho de partículas a laser.	56
Figura 4.6. Dilatômetro óptico utilizado para obtenção de curvas de dilatométrica	57
Figura 4.7. Sequência de imagens e informações obtidas pelo dilatômetro óptico, a saber, temperatura, retração e tempo de medida.	57
Figura 4.8. Dispositivo utilizado para medição da resistência à flexão das amostras de compósitos vidro/minerais. No detalhe, amostra de alumina/vidro de janela submetida ao teste	63
Figura 4.9. Amostras de albita/vidro submetidas ao teste de resistência ao ataque químico	65
Figura 4.10. Tribômetro utilizado para testes de pino sobre disco.	66
Figura 5.1. Curva de DSC do vidro de janela utilizado nos experimentos. Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1100°C.	70
Figura 5.2. Curva de dilatométrica a uma taxa de aquecimento de do vidro de janela utilizado nos experimentos	71
Figura 5.3. Difratoograma da Albita, card de identificação utilizado: 9-466. Os picos em 21° e 26° são atribuídos a presença de sílica (card 46-1045).	72
Figura 5.4. Difratoograma da Alumina, card de identificação utilizado: 71-1124.	73
Figura 5.5. Difratoograma da petalita, card de identificação utilizado: 14-90. Os picos em 21° e 26° são atribuídos a presença de sílica (card 46-1045).	74
Figura 5.6. Difratoograma da areia de quartzo, card de identificação utilizado: 46-1045.	75

Figura 5.7. Curvas de dilatométrica para composições variando a quantidade de albita/vidro; temperatura máxima de 1300°C e taxa de aquecimento de 10°C/min	79
Figura 5.8. Curvas de dilatométrica para uma composição fixa de Albita/Vidro submetida a temperaturas diferentes com variação de tempo de patamar. O primeiro gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 1h, enquanto o segundo gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 2h	81
Figura 5.9. Exemplo de micrografia e contraste de imagem obtido por meio da ferramenta Trainable Segmentation, do software Fiji. A porcentagem em preto representa a porosidade.....	85
Figura 5.10. Microestruturas dos compósitos Albita/Vidro.....	86
Figura 5.11. Comparação entre as microestruturas de compósitos com mesma composição utilizando-se de a) pó de albita sem tratamento e b) pó de albita com tratamento	88
Figura 5.12. Micrografias do composto Albita/Vidro obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras cobertas por ouro, aumentos de 10000x e 5000x, respectivamente.....	89
Figura 5.13. Amostra sinterizada do compósito albita/vidro.....	89
Figura 5.14. Curvas de dilatométrica para composições variando a quantidade de alumina/vidro; temperatura máxima de 1400°C e taxa de aquecimento de 10°C/min	90
Figura 5.15. Curvas de dilatométrica da composição fixa de Alumina/Vidro em um patamar de 2h	92
Figura 5.16. Microestruturas dos compósitos Alumina/Vidro.....	95
Figura 5.17. À esquerda, microestrutura de uma amostra contendo quantidade fixa em peso de alumina (o restante sendo vidro de janela), e à direita, uma amostra do compósito Albita/Vidro. As imagens foram obtidas com as mesmas condições	96
Figura 5.18. Amostra de composição fixa de Alumina/Vidro contendo 0,75% em peso de TiO ₂ (esquerda) e 1% em peso de TiO ₂ (direita).....	97
Figura 5.19. Aspecto final da amostra contendo Alumina/Vidro	98

Figura 5.20. Micrografias do compósito Alumina/Vidro obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras recobertas com ouro, aumentos de 2500x e 7500x, respectivamente	99
Figura 5.21. Curvas de dilatométrica para composições variando a quantidade de petalita/vidro; temperatura máxima de 1300°C e taxa de aquecimento de 10°C/min	100
Figura 5.22. Curvas de dilatométrica de composição fixa (90% em peso de petalita, o restante sendo vidro) de Petalita/Vidro em diferentes temperaturas de patamar. O primeiro gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 1h, enquanto o segundo gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 2h.....	101
Figura 5.23. Microestruturas de compósitos Petalita/Vidro para várias composições.....	104
Figura 5.24. Microestruturas de compósitos Petalita/Vidro cujo pó de petalita foi submetido a diferentes temperaturas de pré-tratamento pra liberação de gases	105
Figura 5.25. Micrografias da amostra Petalita/Vidro obtidas por meio de microscopia eletrônico de varredura (MEV). Amostras recobertas com ouro, aumentos de 10000x e 7500x, respectivamente	106
Figura 5.26. Aspecto final da amostra de Petalita/Vidro	106
Figura 5.27. Curvas de dilatométrica para amostras contendo de 90 e 80% em peso de quartzo (o restante sendo vidro). Temperatura máxima de 1400°C e taxa de aquecimento de 10°C/min	107
Figura 5.28. Retração linear em função da temperatura para um compósito Quartzo/Vidro.....	108
Figura 5.29. Curvas de dilatométrica de composição fixa de Quartzo/Vidro submetidas a diferentes temperaturas em um patamar de 2h.....	110
Figura 5.30. Microestruturas de composições contendo entre 90 a 70% em peso de quartzo (o restante sendo vidro de janela)	112
Figura 5.31. Aspecto final da amostra de Quartzo/Vidro sinterizada	113

Figura 5.32. Curvas de tensão-deformação para as composições estudadas....	118
.....	
Figura 5.33. Gráfico de barras comparando valores de S_0 (S_0 (resistência à flexão estimada do material 100% densificado) e S (resistência à flexão da Figura 5.32) para as composições estudadas.....	121
Figura 5.34. Valores de Resistência à Flexão para o compósito albita-vidro, realizados a: 1) Temperatura ambiente, 2) Após choque térmico de 150°C, 3) Após choque térmico de 180°C, 4) Após choque térmico de 225°C	125
Figura 5.35. Valores de Resistência à Flexão para o compósito alumina-vidro, realizados a: 1) Temperatura ambiente, 2) Após choque térmico de 200°C, 3) Após choque térmico de 300°C, 4) Após choque térmico de 400°C	125
Figura 5.36. Valores de Resistência à Flexão para o compósito albita-vidro, realizados a: 1) Temperatura ambiente, 2) Após choque térmico de 150°C, 3) Após choque térmico de 300°C, 4) Após choque térmico de 450°C	126
Figura 5.37. Amostra de alumina/vidro submetida a teste químico em solução de ácido acético 10% (v/v) por 24h. A linha pontilhada delimita a área manchada pela solução de ácido acético.....	131
Figura 5.38. Coeficiente de atrito em função do número de voltas das amostras de Albita/Vidro e Petalita/Vidro	135
Figura A.1. Aspecto das amostras pós-queima; da esquerda para a direita: Alumina/Vidro (a), Albita/Vidro (b), Petalita/Vidro (c) e Quartzo/Vidro (d)	151
Figura A.2. Curvas de dilatométrica para os compósitos Petalita/Vidro com agentes de cor e comparação com a mesma composição sem agente de cor. Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1100°C	153
Figura B.1.1 Curvas de dilatométrica dos compósitos contendo maioria em peso de vidro de janela. A curva da Figura 5.2 foi colocada novamente para comparação.....	157
Figura B.1.2. Microestruturas dos compósitos contendo maioria vidro. a) 100% vidro de janela; b) Vidro/Albita; c) Vidro/Alumina d) Vidro/Petalita; e) Vidro/Quartzo	159

Figura B.2.1. Curvas de tensão x deformação para as amostras de vidro sinterizado puro e vidro sinterizado reforçado com partículas de minerais submetidas a testes de carregamento por 4 pontos	161
Figura B.2.2. Perfis de trilha para as amostras de vidro sinterizado (controle) de compósitos vidro-minerais contendo maioria vítrea	164
Figura B.2.3. Coeficiente de desgaste específico em função das amostras.....	165
Figura B.2.4. Curvas de coeficiente de atrito em função do número de turnos	166
Figura B.2.5. Variação do valor do coeficiente de atrito para diferentes amostras	167

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIações

A – absorção de água

a – distância que corresponde à metade da impressão produzida pelo endentador

α_0 – raio dos poros

b – constante cujo valor se estende de 3 a 5

B – densidade do interior da amostra

b – largura do corpo de prova

CET – coeficiente de expansão térmica

d – espessura do corpo de prova

D – massa seca

d – tamanho da impressão resultante

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTP – distribuição de tamanho de partícula

E – módulo de elasticidade

E_0 – módulo de elasticidade do material sem porosidade

f – fração volumétrica de inclusões

F - Frenkel

F – volume da amostra constituído de fibras

G – módulo de cisalhamento

G – volume da amostra que contém apenas interações vidro-vidro (incluindo poros formados por essas partículas)

g – volume das partículas de vidro (excluindo-se o volume dos poros)

G' – volume da amostra que contém apenas interações vidro-fibra

H – dureza

h – profundidade do sulco

K – módulo volumétrico

K_c – tenacidade

L - comprimento

l – comprimento

L – distância de deslizamento

L – distância entre os pontos

L_0 – comprimento inicial da amostra

LAS – *lithium aluminum silicate*

M – massa saturada

MS – Mackenzie – Shuttleworth

n – constante com valor entre 4 e 7

N_s – densidade de núcleos na superfície do vidro

P – carga

P – carga

P – força de ruptura

P – porosidade

P_{AP} – porosidade aparente

q – taxa de aquecimento

r – raio das partículas

R' – resistência ao dano derivado de choque térmico

S – massa suspensa

S – resistência a flexão do material

S – sinterabilidade

S_0 – resistência a flexão do material sem porosidade

T – temperatura

t – tempo

T_g – temperatura de transição vítrea

U – taxa de crescimento de cristais

UV – ultravioleta

V – volume

V_{IP} – volume de porções impermeáveis

V_{OP} – volume de poros abertos

W – coeficiente de atrito

w – largura do sulco

α - coeficiente de expansão térmica linear

μ - coeficiente de Poisson

α - constante do indentador

γ - energia interfacial vidro/vapor

ϕ - fator de restrição

σ - tensão residual

η - viscosidade

$\theta(x)$ - função *step*

ρ_0 - densidade inicial

ρ_g - densidade do vidro

ΔL - retração linear

v_r - fração volumétrica de partículas de raio r

ξ_r - função teórica que considera a formação de pescoços entre partículas de raios distintos

σ_R - tensão de fratura

σ_T - tensão térmica

ΔT - variação de temperatura

γ_{wf} - energia superficial

1 INTRODUÇÃO

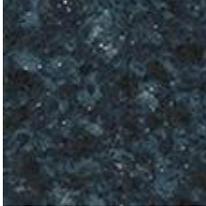
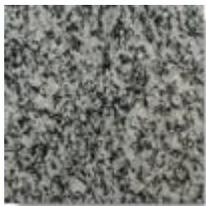
Engineered stones, artificial marble, mineral surfaces ou superfícies de quartzo (nome mais comum no Brasil) são nomes comerciais para uma série de revestimentos sintéticos que encontram diversas aplicações nos campos de construção e decoração de interiores, muitas vezes servindo como alternativa ao uso de rochas naturais, tais como granito e mármore.

O quartzo é o principal componente em suas composições devido a sua alta dureza, alta disponibilidade e preço reduzido. Geralmente, essas superfícies minerais apresentam cerca de 90-94% em peso de quartzo (e/ou outras partículas minerais), o restante sendo uma resina polimérica, que une as partículas de minerais [1].

Rochas ornamentais naturais, tais como o granito ou o mármore, apesar de terem grande apelo estético, durabilidade, resistência e dureza, apresentam dificuldade na extração, transporte, corte e polimento, o que aumenta os custos de construção [2], além do grande impacto ambiental e social causado pela atividade de extração nas regiões de reservas [3]. O processo controlado pelo qual as *engineered stones* são produzidas facilita a instalação das mesmas, bem como soluciona eventuais deficiências de *design*.

Além disso, por se tratar de um material sintético, é possível controlar a porosidade e criar diferentes padrões, texturas, desenhos e cores, o que torna esses novos materiais muito mais versáteis e com uma maior quantidade de opções de *design* em relação ao granito e ao mármore (Tabela 1.1):

Tabela 1.1. Exemplos de minerais naturais para revestimentos comercializados no Brasil e superfícies sintéticas (superfícies minerais). Fotos retiradas dos sites de cada companhia [4, 5, 6, 7]:

MINERAIS NATURAIS		SUPERFÍCIES SINTÉTICAS	
Mármore Nacionalis		Silestone®	
			
Aurora Prata	Branco Pinta Azul	Lyra	Marina Stellar
Rochas Decorativas		Cambria®	
			
Arenito Rosado	Rocha Policrômica Verde-Rosa	Sutton	Bristol Blue
Granitos Nacionais		Caesarstone®	
			
Amarelo Santa Cecília	Cinza Corumbá	Ocean Palace	Lace

Como pode ser observado na Tabela 1.1, as *engineered stones* são capazes de não apenas imitar os padrões presentes em granitos e em outras rochas naturais de decoração, como também prover superfícies com texturas e padrões totalmente diferentes daqueles encontrados na natureza.

Entretanto, apesar de tantas vantagens, a maioria dessas superfícies minerais apresenta limitações de uso devido ao emprego de matriz polimérica em suas composições. Algumas recomendações de uso incluem evitar submetê-las a temperaturas superiores a 150°C e a raios UV. Para manutenção e limpeza, recomenda-se apenas o uso de água e sabão. Solventes, abrasivos, selantes, ceras, água sanitária e substâncias alcalinas (com pH superior a 10) ou ácidas não devem ser utilizados, pois há risco de dano permanente à superfície.

Nesta pesquisa, nós propusemos uma alternativa original para minimizar esses problemas através da substituição da matriz polimérica por uma matriz vítrea. A princípio, uma superfície de um compósito vidro-mineral apresentaria melhora nas resistências mecânica, térmica e química, além de permitir o seu uso como revestimento externo de imóveis, uma vez que vidros apresentam maior resistência à degradação quando submetidos à intemperismos, em comparação aos materiais poliméricos.

Naturalmente, existem dificuldades decorrentes do uso de uma matriz vítrea. Uma preocupação sempre pertinente quando se trata de sinterização de vidros está na possível cristalização do mesmo devido às altas temperaturas nas quais os tratamentos térmicos de sinterização ocorrem (temperaturas acima de T_g). Uma vez cristalizadas superficialmente, as partículas de vidro param de fluir ou diminuem consideravelmente o fluxo viscoso, o que desacelera o processo de sinterização. Sendo assim, teve-se o cuidado de se utilizar apenas vidros com baixíssima tendência à cristalização, como por exemplo, o vidro de janela comum.

Do ponto de vista prático, um ponto atrativo para o uso de vidro de janela é a possibilidade de se usar material reciclado. Segundo dados da associação sem fins lucrativos Cempre [8] (Compromisso empresarial para reciclagem), em 2011, 47% das embalagens de vidro produzidas no Brasil

foram recicladas, o que corresponde a cerca de 470 mil ton/ano. Apesar do número expressivo, quando comparado aos índices de reciclagem de países como Alemanha (88% em 2013 [9]) e Suíça (96% em 2013 [9]), percebe-se que ainda há espaço para a reciclagem de vidro no Brasil. Sendo assim, iniciativas, projetos e/ou produtos que estimulem a reciclagem sempre serão importantes do ponto de vista ambiental.

Outra preocupação foi fazer uso de matérias-primas que apresentassem características compatíveis para o uso em revestimentos, tais como boas propriedades mecânicas, e que, ao mesmo tempo, também tivessem boa disponibilidade. Dentre a extensa lista de minerais considerados inicialmente, fizemos uso de quatro deles, a saber: albita, alumina, petalita e quartzo. Todos estes minerais apresentam individualmente alguma propriedade de interesse, tais como, alta dureza (quartzo e alumina) e alta resistência ao choque térmico (petalita).

Esta tese é dividida nos seguintes itens: Introdução, que procura situar brevemente o leitor sobre o uso e vantagens das *engineered stones*, Objetivos, que se dividem entre *objetivo primário* (o cerne da pesquisa apresentada aqui) e *objetivos específicos* (referentes a execução de métodos e implementações de soluções), Revisão Bibliográfica, que discute sobre os principais pontos referentes à sinterização de vidros, à obtenção de compósitos com matriz vítrea, às principais propriedades mecânicas esperadas e observadas neste tipo de compósito, ao uso e propriedades de rochas ornamentais (naturais e artificiais), bem como uma breve listagem de patentes de interesse, suas principais características, e como estas diferem do material desenvolvido e descrito nesta tese.

A seção intitulada “Resultados e Discussão” apresenta o trabalho de pesquisa executado e pode ser dividida em duas frentes: a primeira, referente à otimização de parâmetros de processamento e obtenção dos compósitos, tais como método de prensagem, temperatura de sinterização, composições, etc, e a segunda, referente à caracterização dos compósitos obtidos em relação a densidade, porosidade (aparente e total), índice de absorção de água, resistência à flexão, resistência ao choque térmico, resistência ao ataque

químico e comportamento tribológico. As seções subsequentes tratam respectivamente das principais conclusões tiradas deste trabalho, sugestões para trabalhos futuros que visam a complementar o estudo descrito e as referências utilizadas.

Esta tese também conta com dois apêndices, a saber, Apêndice A, que descreve estudos iniciais com o uso de óxidos como agente de cor, e Apêndice B, que descreve um estudo complementar feito com compósitos contendo 90% em peso de vidro (o restante sendo inclusões de minerais) e medidas de algumas de suas propriedades, tais como densidade, porosidade (total e aparente), índice de absorção de água, resistência à flexão e comportamento tribológico. O aparecimento de produtos como o Zgrit®, composto de cerca de 97% em peso de vidro reciclado com aplicação em revestimentos indica que também há mercado e interesse científico para um produto constituído em sua maioria por vidro (acima de 90% em peso).

2 OBJETIVOS

Objetivo principal

- Desenvolver compósitos vidro-minerais com quantidade de mineral superior a 70% em peso, apresentando propriedades mecânicas, de resistência ao choque térmico e ao ataque químico comparáveis às dos principais produtos de revestimento e bancadas atuais.

Para atingir este objetivo, foi necessário estudar as seguintes etapas:

- Estudar, otimizar e aplicar o processo de sinterização por escoamento viscoso para o desenvolvimento de tais compósitos vidro-minerais;
- Avaliação da porosidade das amostras e desenvolvimento e aplicação de soluções que proporcionem uma diminuição na porosidade residual das peças finais;
- Caracterização do compósito vidro-mineral desenvolvido quanto à dureza, tenacidade à fratura, resistência à flexão, resistência ao choque térmico e resistência ao ataque químico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos teóricos da sinterização

Sinterização é o termo usado para descrever a consolidação de um compacto “verde”, formado por partículas empacotadas, durante o processo de queima. Consolidação neste contexto implica que, no interior do produto final, partículas se conectaram para dar origem a um agregado que apresenta um nível aceitável de resistência mecânica [10]. É um processo bastante utilizado e difundido na produção de materiais cerâmicos policristalinos.

A sinterização causa uma diminuição na energia livre total do sistema uma vez que, conforme as partículas se conectam, há uma redução da área superficial total das mesmas. Átomos presentes no interior do material geralmente estão rodeados por outros átomos que agem no sentido de estabilizá-lo através de interações interatômicas (eles próprios também estabilizam seus vizinhos) (Figura 3.1.a). Entretanto, átomos de superfície estão estabilizados apenas parcialmente e apresentam um nível de energia maior quando comparados aos átomos presentes no interior de um material (Figura 3.1.b).

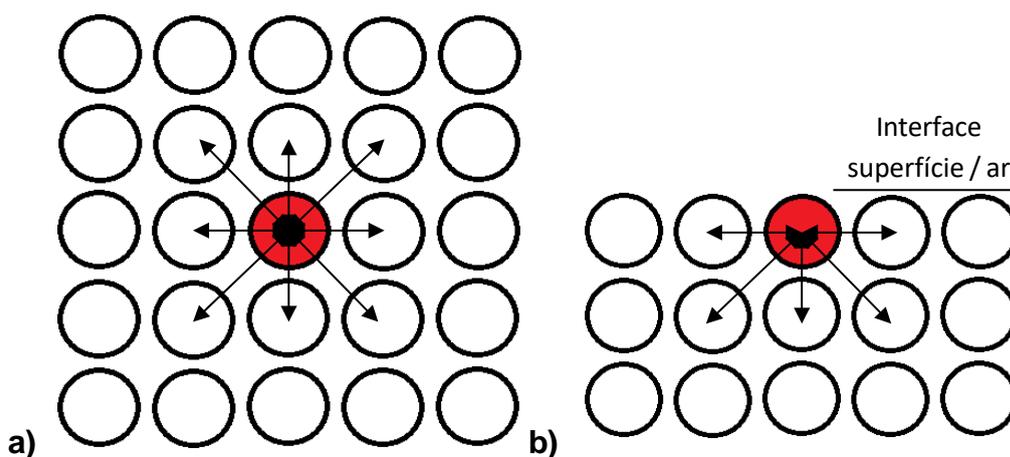


Figura 3.1.a) Comparação entre átomo presente no volume e b) átomo presente na superfície de um material.

Essa diminuição da área total da superfície das partículas pode ocorrer por dois processos diferentes e, usualmente, concorrentes entre si: densificação e *coarsening* (crescimento exagerado de grão). A principal diferença entre ambos é que a densificação resulta na retração do material pela eliminação de interfaces sólido/vapor e a formação da área de contorno de grão seguida pelo crescimento de grão, enquanto o *coarsening* consiste apenas no rearranjo e crescimento das partículas, mas sem que haja uma diminuição do volume total da peça. Sendo assim, para se obter peças altamente densas, a densificação deve ser estimulada.

A figura 3.2 apresenta os diversos processos que ocorrem durante a sinterização de partículas; apenas os processos difusivos que consistem na remoção de material do contorno de grão e promovem o crescimento do “pescoço” que conecta as partículas resultam em densificação. Vale ressaltar que os processos que geram o *coarsening* geralmente estão ausentes na sinterização de partículas vítreas, a não ser que a matriz esteja restrita nas três dimensões [11].

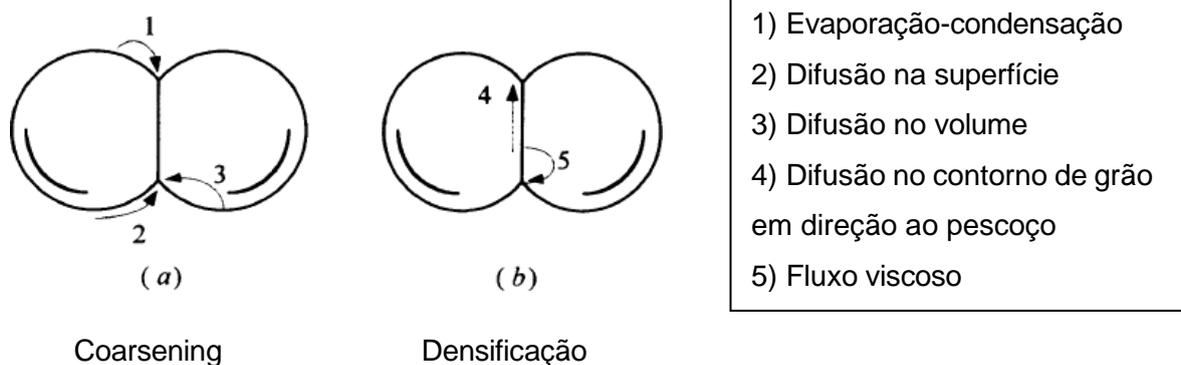


Figura 3.2. Mecanismos atômicos de transporte de massa durante a sinterização. a) Mecanismos que favorecem o coarsening. b) Mecanismos que favorecem a densificação (adaptado de [12]).

Usualmente, entende-se que a sinterização de materiais cristalinos ocorre em três estágios; a separação entre estágios é determinada por um intervalo de tempo ou densidade em que a microestrutura é bem definida [13]. O *estágio inicial* (transição entre as Figuras 3.3.a e 3.3.b) caracteriza-se pela formação e crescimento do “pescoço” que conecta as partículas por difusão, transporte de vapor, fluxo viscoso (ou escoamento). Para um compacto “verde” exibindo densidade inicial de 0,5-0,6 da densidade teórica, o fim do estágio inicial corresponde a uma retração linear de 3 a 5% ou um aumento na densidade para aproximadamente 0,65 em relação à teórica.

O *estágio intermediário* começa quando os poros alcançaram seu formato de equilíbrio, como previsto pela superfície e tensões interfaciais (Figura 3.3.c). A densificação ocorre simplesmente pela retração dos poros e consequente redução de seus volumes. Ao final desse estágio, a densidade relativa do material pode ser próxima a 0,9 da teórica.

O *estágio final* começa quando os poros são removidos e se tornam isolados, sendo possível a obtenção de altas densidades relativas, como exemplifica a figura 3.3.d.

Um mecanismo simplificado de sinterização é exibido na Figura 3.3 para um modelo ideal:

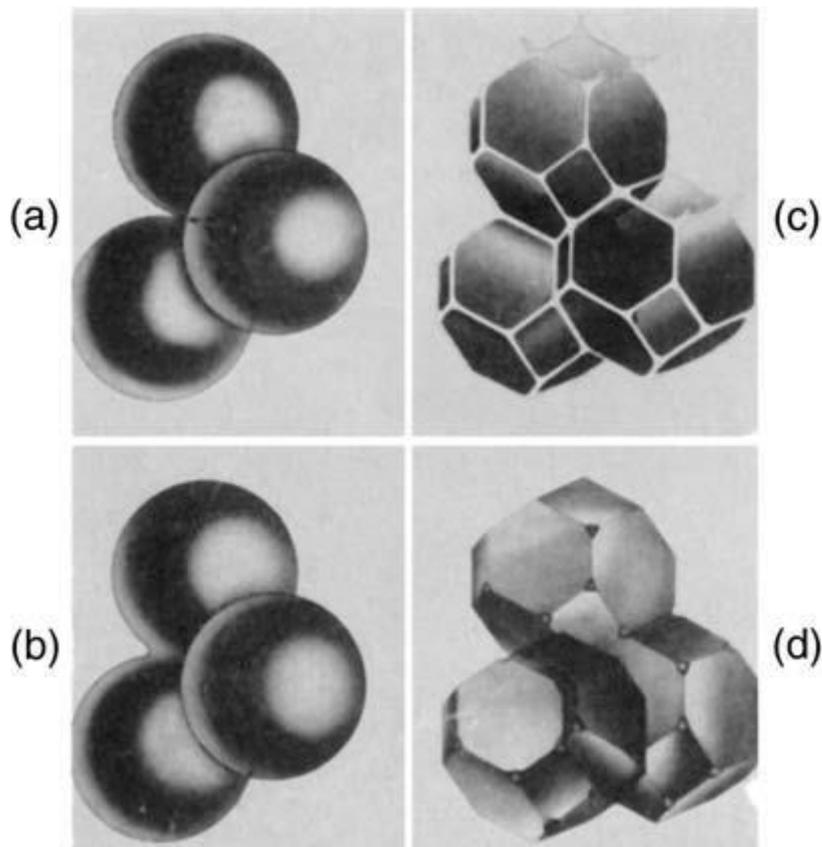


Figura 3.3. Modelos idealizados para os três estágios de sinterização. (a) Estágio inicial: esferas em contato tangencial. (b) Próximo ao fim do estágio inicial, as esferas começam a coalescer e os pescoços tornam-se mais definidos. (c) Estágio intermediário: grãos adotam o formato de tetracaedro, prendendo os poros nas arestas (traços brancos). (d) Estágio final: Poros são inclusões tetraedrais nos cantos onde quatro tetracaedros se encontram. (adaptado de [13])

A cinética do processo de sinterização é dependente de alguns fatores tais como tamanho e empacotamento das partículas, atmosfera de sinterização, formação e quantidade de aglomeração de partículas, temperatura e presença de impurezas/dopantes. É de suma importância ter o maior controle possível sobre essas variáveis de processo desde a moagem e conformação do pó uma vez que defeitos no compacto verde, tais como presença de aglomerados e trincas, são amplificados durante o processo de sinterização [14].

Alguns desses fatores são mais fáceis de serem controlados do que outros. Temperatura, tamanho médio de partícula e atmosfera de sinterização, por exemplo, podem ser estabelecidos com bastante precisão. Por outro lado, o empacotamento das partículas é um parâmetro mais difícil de ser controlado, mas ainda assim, terá grande influência na peça final [13]. Apesar da existência de diversos modelos matemáticos que se propõem a elucidar etapas da sinterização, este é um processo bastante complexo e não é raro que, muitas vezes, a maior quantidade de informações sobre um determinado sistema ainda são obtidas majoritariamente por meios empíricos.

3.2 Sinterização por fluxo viscoso

Há uma diferença significativa no mecanismo de sinterização e transporte de massa em partículas vítreas e partículas cristalinas. Em materiais vítreos, a densificação ocorre por fluxo viscoso com deformação de partículas [13].

À temperatura ambiente, materiais vítreos apresentam alta viscosidade, de maneira que o tempo necessário para que haja escoamento tende ao infinito. Entretanto, quando são submetidos a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea (T_g), os vidros apresentam uma redução significativa em suas viscosidades. Devido aos efeitos de tensão superficial (dependentes da curvatura da superfície das partículas vítreas), o material consegue fluir em direção aos “pescoços” formados entre as partículas, contribuindo para a densificação de um pó compactado [15].

A Figura 3.4 mostra uma comparação entre os processos de transporte de massa para uma partícula vítrea (esquerda) e para uma partícula cristalina (direita); os processos de transporte de matéria pelos quais se dá a sinterização de partículas cristalinas envolve principalmente a difusão de

vacâncias, um processo termicamente ativado. Sendo assim, é de se esperar que as temperaturas ideais de sinterização de materiais cristalinos sejam superiores àquelas observadas na sinterização de partículas vítreas.

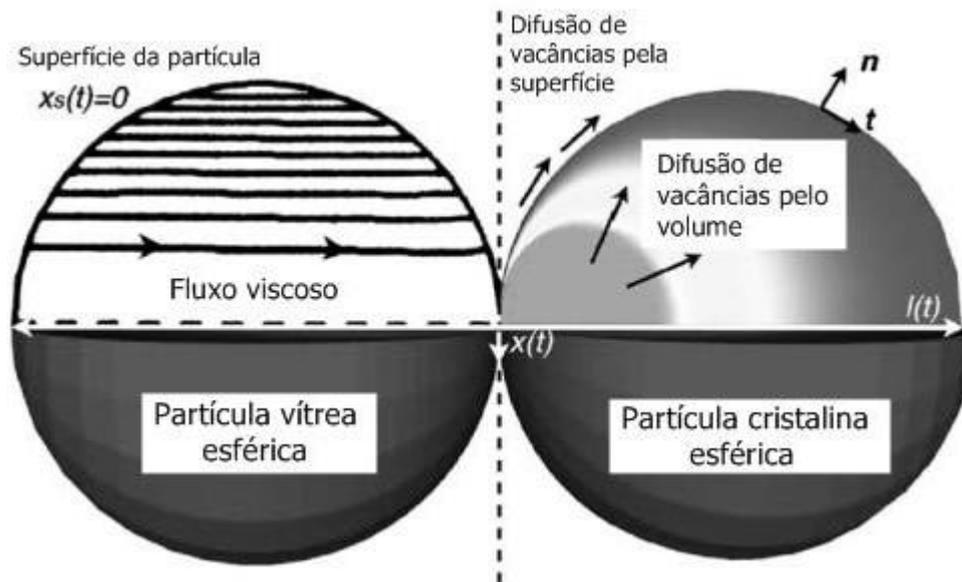


Figura 3.4. O mecanismo de transporte por fluxo viscoso para partículas vítreas é ilustrado à esquerda, enquanto que na direita, tem-se o mecanismo de difusão de vacâncias presente em partículas cristalinas (adaptado de 15).

De maneira semelhante aos materiais policristalinos, a redução da energia superficial das partículas é a força motriz para que a sinterização ocorra em sistemas vítreos, sendo que o caminho cinético para a redução da superfície dessas partículas é através do fluxo viscoso. Em alguns casos, entretanto, pode-se observar a ocorrência de cristalização, preferencialmente superficial. Cristalização e sinterização são processos concorrentes, pois partículas que apresentam cristalização em suas superfícies não são capazes de fluir, o que contribui para a redução da cinética de sinterização [16].

Prado *et al.* [17] propuseram um parâmetro adimensional chamado sinterabilidade, S (expressão 3.1), que prevê a capacidade de um compacto vítreo apresentar completa densificação por escoamento viscoso ou se a cristalização pode vir a dificultar a sinterização do mesmo. Os autores mostram que a sinterabilidade de um compacto está relacionada ao quanto suas curvas

de sinterização e cristalização se sobrepõem, de maneira que quanto menos essa sobreposição ocorre, menor é a competição entre os dois processos e maior é o parâmetro S. O estudo conclui ainda que S deve ser ao menos maior que 50 para que um pó vítreo alcance uma densidade relativa maior que 0,99 para tratamentos isotérmicos.

$$S(T) = \frac{\gamma}{\sqrt{N_s} U(T) \cdot \eta(T) \cdot r} \quad (3.1)$$

Onde: U = taxa de crescimento de cristais, η = viscosidade, γ = energia superficial vidro/vapor, N_s = densidade de sítios de nucleação na superfície das partículas de vidro, r = raio médio das partículas vítreas.

Pela análise da expressão 3.1, pode-se definir quais parâmetros físico-químicos têm influência no processo de sinterização por escoamento viscoso. A temperatura e tempo devem ser tais que o processo de cristalização seja evitado ao máximo. Taxas de aquecimento mais rápidas também favorecem o escoamento viscoso em detrimento da cristalização. Quanto menores as partículas de um compacto “verde” vítreo, maior é a sinterabilidade do mesmo. De maneira semelhante, N_s e U, parâmetros ligados aos processos de nucleação e crescimento de cristais também diminuem o S. Por fim, quanto menor a viscosidade das partículas vítreas, mais facilmente o processo de escoamento viscoso se dá.

Vale ressaltar, entretanto, que o cálculo do parâmetro de sinterabilidade para vidros de sistemas que apresentam cristalização de mais de uma fase, como é o caso do vidro de janela ou soda lime [17], pode-se tornar bastante complexo, uma vez que é necessário o conhecimento das taxas de nucleação e crescimento de todas as fases presentes (conforme indicado na expressão 3.1). Por outro lado, para vidros com baixo índice de cristalização, como também é o caso do vidro de janela, o valor de $U(T)$ é naturalmente bastante baixo, o que aumenta o valor resultante do parâmetro S, como esperado.

A análise feita em [17] não leva em conta a porosidade gerada pela liberação de gases retidos e/ou dissolvidos no vidro, também conhecido como *degasing*). Essa liberação de gases também pode ser induzida pela cristalização e ocorre devido à diferença de solubilidade destes nas fases vítrea e cristalina. Se liberados durante a etapa de sinterização, os gases podem aumentar a porosidade do compacto [18]; poros decorrentes de *degasing* assemelham-se a “bolhas”, tendo muitas vezes diâmetros superiores em comparação aos diâmetros médios das partículas. Portanto, para o desenvolvimento de novos materiais vítreos via sinterização, torna-se imprescindível o controle da cristalização das partículas e sua porosidade residual [19].

Há na literatura diversos estudos realizados com o objetivo de otimizar os fatores temperatura, tamanho de partícula e taxa de aquecimento que favorecem a sinterização por fluxo viscoso em detrimento da cristalização. De acordo com Müller [20] para um vidro do tipo cordierita, dada uma taxa de aquecimento $q = 12 \text{ K/min}$, apenas o compacto contendo as menores partículas estudadas ($r = 1 \text{ }\mu\text{m}$) apresenta densificação completa. Compactos com tamanhos de partículas maiores, de $r = 3 \text{ a } 11 \text{ }\mu\text{m}$, apresentam cristalização em diferentes níveis intermediários, bem como saturação (volume estável) antes da densificação completa.

Prado [18] concluiu que impurezas e defeitos pré-existent na superfície das partículas vítreas sempre geram corpos porosos, independente de qual taxa de aquecimento seja usada. Isso ocorre, pois imperfeições na superfície de partículas vítreas agem como sítios preferenciais para a nucleação de cristais (nucleação heterogênea).

3.3 Modelos de Sinterização: Fluxo viscoso

Diversos modelos físicos já foram desenvolvidos com o objetivo de prever a cinética de sinterização viscosa: Frenkel descreveu um modelo para a etapa inicial da sinterização [21], enquanto o modelo de Scherer leva em conta o estágio intermediário do processo [22] e, o de Mackenzie-Shuttleworth, a etapa final da sinterização [23]. Recentemente, Prado *et al.* [24] desenvolveram o modelo de Clusters, baseado nos modelos de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth. Apesar do trabalho descrito aqui não fazer uso direto das equações e cálculos descritos nesses modelos, é inegável que o conhecimento básico necessário para se trabalhar com sinterização de vidros advém das conclusões e observações presentes nos mesmos; sendo assim, um breve resumo dos principais modelos será feito a seguir.

3.3.1 Modelo de Frenkel

Em 1945, Frenkel propôs um modelo que procurava descrever os primeiros estágios da sinterização por fluxo viscoso. O modelo é válido para aproximadamente os primeiros 10% de retração linear. Para a sinterização isotrópica de partículas esféricas de tamanhos monodispersos, o comprimento da amostra varia de acordo com a expressão 3.2:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t \quad (3.2)$$

Onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, ΔL é a retração linear após um tempo de sinterização t , $\eta(T)$ é a viscosidade dinâmica dependente da temperatura T , γ é a energia superficial vidro-vapor e r é o raio inicial da

partícula. A expressão 3.2 também pode ser reescrita para descrever a retração no volume:

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r}\right)^{-3} \quad (3.3)$$

Sendo que ρ_0 é a densidade inicial do compacto verde e ρ_g é a densidade do vidro.

O modelo de Frenkel conclui que a energia liberada pela diminuição da área superficial é utilizada no processo de fluxo viscoso que, por sua vez, é responsável pelo transporte de massa que leva à densificação.

3.3.2 Modelo de Scherer

Para o desenvolvimento de seu modelo de sinterização em 1977, Scherer considerou um arranjo de partículas sinterizadas que era parecido com a estrutura de um gel seco. O modelo é válido para descrever o processo de sinterização a partir de densidades de 0,15 até 0,94 (densidade do compacto inicial). Suas conclusões foram parecidas com as de Frenkel: a energia necessária para a ocorrência do fluxo viscoso foi estabelecida como sendo igual à energia liberada devido à redução da área superficial [24].

3.3.3 Modelo de Mackenzie-Shuttleworth (MS)

Em 1949, Mackenzie e Shuttleworth desenvolveram um modelo que pretendia descrever as etapas finais da sinterização de uma matriz com poros

esféricos e monodispersos. O modelo é válido para densidades relativas acima de 0,9. Neste caso, a taxa de densificação é dada pela expressão 3.4:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad (3.4)$$

Onde a_0 é o raio inicial dos poros esféricos.

Entretanto, quando Giess *et al.* [25] aplicaram os modelos de Frenkel e MS à partículas não esféricas de cordierita, os resultados indicaram que a sinterização seguiu o modelo de Frenkel em seus estágios iniciais, mas o modelo de MS não foi capaz de descrever os estágios finais do processo de maneira satisfatória. Os autores sugeriram que esse desvio do modelo de MS poderia ser resultado de partículas menores sinterizando-se mais rapidamente no início do experimento, enquanto partículas maiores apresentavam maiores taxas de sinterização ao final do processo.

3.3.4 Modelo de Sinterização com cristalização concorrente: Modelo de Clusters

Em 2001, Prado *et al.* [24] propuseram um modelo tendo apenas um fator de forma como parâmetro ajustável para descrever a cinética de sinterização de partículas vítreas polidispersas de formatos irregulares. O modelo de Clusters baseia-se na observação experimental de que partículas menores tendem a se agrupar nos espaços abertos formados pelo empacotamento das partículas maiores, além de sinterizarem mais rapidamente. A Figura 3.5 ilustra essa observação:

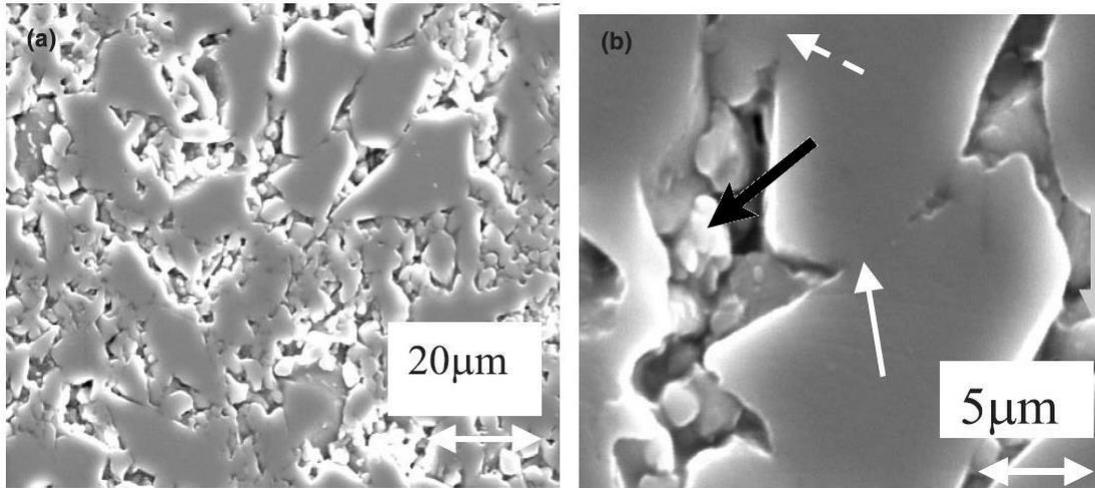


Figura 3.5. Micrografias de um compacto polidisperso, com partículas de formatos irregulares, após retração linear de 8%. A flecha preta indica partículas pequenas sinterizadas, a flecha branca indica o pescoço entre duas partículas grandes, enquanto que a flecha branca tracejada indica um pescoço entre um compacto de partículas pequenas e uma partícula grande (micrografias adaptadas de 24).

O modelo também assume que a sinterização ocorre em três etapas: a primeira seria descrita unicamente pelo modelo Frenkel, a segunda seria uma mistura entre os modelos Frenkel e MS e, a terceira, uma etapa que poderia ser descrita apenas pelo modelo MS [24].

Sendo assim, para um compacto polidisperso, contendo partículas de formatos irregulares, com fração volumétrica v_r e partículas de raio r , a cinética de densificação a uma dada temperatura segue a expressão 3.5:

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r, t) \xi_r \theta(t_{0,8} - t) + \rho_{MS}(r, t) \theta(t - t_{0,8})] v_r}{\sum_r [\xi_r \theta(t_{0,8} - t) + \theta(t - t_{0,8})] v_r} \quad (3.5)$$

Onde r é o tamanho da partícula, t é o tempo, ξ_r é uma função teórica que considera a formação de pescoços entre partículas de raios distintos e os subscritos MS e F referem-se aos estágios descritos pelos modelos de Mackenzie-Shuttleworth e Frenkel, respectivamente. $\theta(x)$ é uma função *step*, que tem valor unitário quando x é positivo e valor nulo quando x é negativo, portanto alternando entre 1 e 0 quando $t = t_{0,8}$ quando a condição $\rho_F(r, t_{0,8}) = 0,8$ é alcançada [17].

Durante a etapa inicial da sinterização, $\rho(r, t) < 0,8$ e $\rho_F(r, t)$ pode ser calculada pelo modelo de Frenkel. Já durante a etapa final, $\rho(r, t) > 0,8$ e $\rho_{MS}(r, t)$ pode ser calculada pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth. Vale ressaltar que o valor de densidade em que se considera que o modelo de Frenkel deixa de vigorar e a equação de Mackenzie-Shuttleworth começa a prevalecer, ou seja, $\rho_r = 0,8$, é arbitrário e depende principalmente da densidade inicial do compacto verde, ρ_0 . De preferência, ρ_0 deve ser maior que 0,6 para que a expressão 3.4 seja inteiramente válida [17].

3.4 Modelo de sinterização de partículas vítreas com inclusões rígidas

Sabe-se que inclusões rígidas (que não sinterizam ou sinterizam muito lentamente) sempre tornam mais lenta a taxa de densificação de um corpo devido a introdução de tensões de tração na matriz, que também podem gerar defeitos no material, tais como trincas [26]. Sendo assim, alguns modelos foram desenvolvidos e estudados com o objetivo de analisar tal fenômeno.

Scherer [27] considerou dois modelos para aplicação em sinterização por fluxo viscoso: no primeiro, considerava-se o compósito como uma esfera tendo uma inclusão central rodeada por uma matriz vítrea, enquanto o segundo modelo considera um compacto constituído de uma distribuição de tamanhos de partícula bimodal (*self-consistent model*). Além disso, o primeiro modelo

pode ser aplicado quando a fração de inclusões é pequena e os campos de tensão ao redor destas não se sobrepõem. Já o segundo modelo pode ser aplicado quando a fração volumétrica de inclusões é tão grande que há a formação de uma rede contínua, suprimindo a contração do material compósito. Scherer concluiu que as tensões e as taxas de deformação de um compósito com inclusões rígidas são dependentes da razão entre a viscosidade dinâmica (medida da resistência do material em fluir) e a viscosidade do *bulk*.

Rahaman e De Longhe [28] estudaram experimentalmente a densificação de compactos de vidro de janela contendo frações variáveis de carbetto de silício. Os autores obtiveram dados de taxas de densificação e de tensões (para frações volumétricas de inclusões $\leq 0,12$) de acordo com a teoria de Scherer. Além disso, os resultados do estudo indicaram que é possível obter compósitos altamente densificados através de sinterização por fluxo viscoso convencional (*pressureless*) para frações volumétricas de inclusões $\leq 0,15$.

Apesar disso, a maioria desses modelos não leva em consideração o caso em que as partículas vítreas cristalizam parcialmente, impedindo o fluxo viscoso. Tendo isso em mente, Pascual *et al.* [29] adaptaram o modelo de Clusters para a sinterização de partículas vítreas quando da adição de inclusões rígidas, como fibras; o estudo da cinética de sinterização foi realizado com compósitos de vidro borossilicato e fibras de zircônia. No estudo, considerou-se três tipos de contato entre os componentes: vidro-vidro, vidro-fibra e fibra-fibra. Os contatos vidro-vidro comportam-se como descrito por Frenkel, com a sinterização ocorrendo por escoamento viscoso, enquanto os contatos fibra-vidro e fibra-fibra podem ser considerados “congelados”, uma vez que eles não evoluem (não contribuem para a retração do compacto) durante a sinterização da fase vítrea (que geralmente ocorre em temperaturas menores daquelas utilizadas para materiais como zircônia). Com base nessas diferentes interações, determina-se que:

$$G + G' + F = 1, \text{ quando } t = 0 \quad (3.6)$$

Onde: G = fração volumétrica da amostra que contém apenas interações vidro-vidro (incluindo poros formados por essas partículas), G' = fração volumétrica da amostra que contém apenas interações vidro-fibra, F = fração volumétrica da amostra constituída de fibras.

Os volumes G' e F são considerados constantes ao longo do tempo, uma vez que, segundo os autores, os contatos vidro-fibra e fibra-fibra não se alteram e a retração da amostra ocorre devido à diminuição de G (contatos vidro-vidro). Sendo assim, G pode ser calculado em função do tempo através da expressão 3.7:

$$G(t) = g \left[\frac{\rho(0)}{\rho(t)} \right] \quad (3.7)$$

Onde

g = volume das partículas de vidro (excluindo-se o volume dos poros)

ρ = densidade

A densidade em função do tempo das regiões contendo vidro, $\rho(t)$, pode então ser calculada através do modelo de Clusters (expressão 3.5). O estudo foi bem sucedido em prever as cinéticas de sinterização dos compósitos testados em função da distribuição do tamanho de partícula, diâmetro da fibra e temperatura de sinterização, com ou sem cristalização simultânea, através do modelo de Clusters adaptado. Entretanto, assim como para outros modelos, o modelo de Clusters adaptado não leva em conta o efeito de *degassing* e possíveis reações químicas entre as inclusões e a matriz vítrea.

3.5 Compósitos e inclusões de partículas em materiais vítreos

De maneira geral, compósitos são materiais multifásicos que exibem uma contribuição significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de maneira que uma melhor combinação de propriedades é obtida [30].

É possível encontrar diversos trabalhos na literatura que visam o desenvolvimento e avaliação de compósitos de matriz vítrea contendo uma segunda fase presente como partículas rígidas dispersas. A seguir, mencionaremos alguns estudos com essa temática que mais se aproximam da pesquisa proposta aqui.

Boccaccini e Trusty [31] estudaram mecanismos de tenacificação de vidros pela inclusão de partículas de alumina tabular. Foram utilizadas partículas no formato de placas hexagonais de alumina com tamanho de eixos entre 5 e 25 μm e vidro borossilicato comercial com partículas de tamanho menor que 40 μm . A quantidade de alumina nas composições variou de 5 à 30% em volume. Como resultado, houve um aumento nos valores do módulo de Young, tensão de fratura e tenacidade, K_{Ic} , em relação ao vidro de borossilicato puro para todas as amostras estudadas. Os autores atribuíram a melhora nas propriedades mecânicas à tensão residual presente nas amostras. Esta tensão surge da diferença entre os coeficientes de expansão térmica e de elasticidade do vidro e da alumina, o que gera um mecanismo de deflexão de trincas.

Cannillo *et al.* [32] estudaram o efeito da inclusão de celsiana monoclinica ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) em vidros comerciais. Amostras contendo 10, 20 e 30% em peso de celsiana foram preparadas e testadas em relação à suas propriedades mecânicas e elétricas. Os autores relatam uma melhora no módulo elástico, resistência à flexão e a abrasão; propriedades elétricas também apresentaram bons resultados, uma vez que a condutividade elétrica, constante dielétrica e perdas dielétricas sofreram reduções em comparação ao vidro puro.

Low [33] estudou compósitos de vidro soda-cal-sílica reciclado com mica do tipo flogopita, $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$. As partículas de vidro apresentavam tamanhos entre 150 e $300\mu\text{m}$, enquanto as de mica tinham tamanhos menores que $300\mu\text{m}$. As amostras continham composições que variavam entre 5% e 75% em peso de mica (o restante sendo vidro) e foram sinterizadas em temperaturas entre 780 e 900°C . Os resultados mais importantes dizem respeito à influência da quantidade de mica na microestrutura da amostra final. A amostra contendo 10% em peso de mica apresentou maior expansão volumétrica. Amostras com 20% em peso de mica apresentaram a maior densificação dentre as composições estudadas; além disso, a composição contendo 20% em peso de mica também apresentou valores superiores de resistência à compressão e condutividade térmica em relação a alguns materiais comuns de construção, como tijolos e concreto.

Há diversos estudos que relatam o uso de vidro soda-lime (reciclado ou não) para obtenção de materiais de revestimentos [34, 35]. Mateucci *et al.* [36] estudou o efeito da adição de vidro soda-lime (até 10% em peso) na sinterização de porcelanato em substituição ao feldspato sódico. Os autores relataram que o uso de vidro soda-lime acelera o processo de densificação, aumentando a retração do compacto durante a queima e diminuindo a porosidade aparente. Entretanto, houve um aumento na porosidade fechada e, conseqüentemente, nas propriedades afetadas por esta condição, tais como densidade do *bulk*, resistência a flexão e comportamento tribológico.

Todos os estudos relatados demonstram que a inclusão de uma segunda fase dispersa em uma matriz vítrea melhora suas propriedades mecânicas. Entretanto, compósitos de matriz vítrea apresentam a dificuldade da obtenção de peças com alta densidade, principalmente quando se faz uso de técnicas convencionais para preparação do compacto. Uma maneira de contornar o problema é sempre conduzir tratamentos térmicos em temperaturas entre o ponto de amolecimento do vidro (geralmente, um pouco acima da T_g) e a máxima temperatura onde não há cristalização [37].

Outro ponto que deve ser observado é que a adição de uma fase cristalina à matriz vítrea pode aumentar a tendência a nucleação heterogênea do vidro. Como mencionado no item 3.2, a cristalização deve ser evitada e/ou reduzida a um mínimo em processos de sinterização. Assim, deve-se haver um equilíbrio entre a maior taxa de sinterização possível com o menor grau de cristalização [38].

3.6 Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos e vítreos

3.6.1 Propriedades gerais

Vidros e cerâmicas possuem diversas propriedades interessantes do ponto de vista de aplicações para materiais presentes em construções, tais como dureza, rigidez, resistência à oxidação e à fluência. Entretanto, quando submetidos a tensões, a fratura destes materiais ocorre sem presença de deformação plástica considerável, em oposição ao comumente observado em grande parte dos materiais poliméricos e metálicos [12].

Quando a deformação plástica não está presente ou presente em pequena quantidade, os materiais ficam vulneráveis a fraturas bruscas e catastróficas. Este fato é importante, pois serve como principal fator limitante ao uso de materiais vítreos e cerâmicos em aplicações que exigem alto desempenho mecânico. Por conta disso, eles são considerados *materiais frágeis*.

Como consequência, a presença de defeitos na microestrutura do material age como um fator que aumenta o risco de falhas. Um dos defeitos mais comuns em cerâmicas e vidros sinterizados, a porosidade, afeta drasticamente o módulo de elasticidade de acordo com a expressão 3.8:

$$E = E_0 \exp(-bP) \quad (3.8)$$

onde E_0 = módulo de elasticidade do material sem porosidade, P = porosidade e b = constante cujo valor se estende de 3 à 5.

Sendo assim, conclui-se que o módulo elástico diminui exponencialmente com o aumento da porosidade e que, portanto, um material poroso tem maior probabilidade de falha catastrófica do que um material sem ou com menor porosidade. De maneira similar, a resistência à flexão de um material também diminui exponencialmente com a porosidade [39]:

$$S = S_0 \exp(-nP) \quad (3.9)$$

onde: S = resistência à flexão do material, S_0 = resistência à flexão do mesmo material sem poros, n = constante com valor entre 4-7 e P = porosidade.

Sendo assim, para que um material cerâmico ou vítreo tenha aplicação em áreas onde é exigido um bom desempenho mecânico é *crucial* que sua porosidade seja mantida em um mínimo.

3.6.2 Dureza e Tenacidade à Fratura

Dureza é uma medida da resistência à deformação plástica localizada. É definida como a razão entre a carga aplicada e a área resultante da indentação, geralmente expressa como:

$$H = \alpha \frac{P}{d^2} \quad (3.10)$$

Onde P é a carga, d é o tamanho da impressão resultante e α é a constante do indentador e baseia-se na geometria do mesmo [40]. Em outras palavras, a dureza também pode ser entendida como a resistência ao risco de um material.

Há diversos tipos de testes de avaliação de dureza e eles se diferem basicamente na geometria do indentador utilizado. Os mais comuns utilizados em materiais vítreos e cerâmicos são os testes do tipo Vickers, que faz uso de um indentador com geometria de pirâmide de base quadrada, e do tipo Knoop, que faz uso de um indentador piramidal de base retangular.

Alguns estudos [41, 42] concluíram também que a porosidade influencia na determinação da dureza de um material uma vez que os poros limitam a recuperação elástica das indentações, sendo este efeito especialmente importante com o uso de cargas menores [42]. Luo e Stevens [41] estudaram a dependência do módulo elástico (E) e da dureza (H) com a porosidade em cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria apresentando diferentes graus de porosidade. Eles observaram uma dependência exponencial de E e H com a porosidade, sendo que o efeito mostrou-se intenso mesmo em amostras com valores menores de porosidade. Por exemplo, porosidade de 10% reduz em aproximadamente 25% dos valores de E e H quando comparados com uma amostra sem poros.

A tenacidade à fratura representa a resistência de um material à propagação de trincas em sua microestrutura. Geralmente, é dependente da temperatura, ambiente, taxa de carregamento, composição e microestrutura do material, assim como geometria da ponta da trinca [40].

Sua importância pode ser ilustrada com um exemplo simples: considere um material sem falha. Quando submetido a uma carga, a resistência do material está distribuída uniformemente por sua superfície. Quando uma falha é introduzida na superfície deste material, as forças tensionais são redistribuídas de maneira que a carga, antes suportada por várias ligações químicas, agora é sustentada por apenas algumas ligações presentes na ponta da trinca. Em

outras palavras, a presença de uma falha ou trinca irá amplificar localmente a tensão aplicada na ponta da trinca [12].

Há dois fatores que contribuem para que uma trinca se propague pelo material: 1) a tensão na ponta da trinca exceder a tensão máxima suportada pelas ligações do material; 2) haver liberação de energia para a formação de novas superfícies de trinca [40]. Geralmente, os dois fatores estão interligados.

Existem diversos estudos na literatura sobre mecanismos tenacificadores em vidros, vitrocerâmicos e cerâmicos. A seguir, alguns desses mecanismos são mencionados:

a) Formação de compósitos

Um importante mecanismo de tenacificação é a dispersão de uma segunda fase à microestrutura do material; Essas inclusões podem ser no formato de partículas, fibras, etc., geralmente de uma fase que apresente melhores propriedades mecânicas (tais como maior módulo de elasticidade e ductilidade) do que o material original [43].

b) Deflexão de trincas e/ou interação com a microestrutura

Materiais com duas ou mais fases distintas geralmente têm campos de tensões residuais que podem interagir e/ou defletir a propagação de trincas [44]. Partículas de uma segunda fase próximas ao campo da ponta da trinca perturbam sua propagação, causando uma redução na intensidade da tensão [45].

Um campo de tensão residual pode interagir com a ponta da trinca alterando a direção da mesma, criando um caminho mais “tortuoso” e, portanto, exigindo mais energia para ela continuar a se propagar [44].

c) Introdução/Presença de tensão residual

Tensões residuais podem estar presentes nos materiais por diversos motivos, entre eles por anisotropia e diferenças nos coeficientes de expansão térmica das fases presentes e por anisotropia e diferenças nos módulos elásticos das fases presentes [44].

É sabido que esse mecanismo exibe um patamar ótimo, e só é eficiente quando há um “compromisso” entre as tensões residuais presentes no material, de maneira que, para uma trinca se propagar, ela precisa ter uma energia maior do que a tensão a qual o próprio material já está submetido. Entretanto, havendo um excesso de tensões residuais presentes (ou quando as mesmas tornam-se muito intensas), o efeito pode ser o oposto, tornando-o material excessivamente vulnerável à propagação de trincas.

3.6.3 Resistência à flexão, compressão e tração

A resistência à flexão de um material relaciona-se à força necessária para que haja fratura nas condições de flexão. A Figura 3.6 apresenta o esquema de um teste em 3 pontos, sendo que o teste em 4 pontos diferencia-se pela adição de mais um ponto de tensão na parte superior da amostra. Os valores de resistência à flexão obtidos em testes em 4 pontos tendem a ser menores do que os obtidos em testes em 3 pontos, porém podem ser considerados mais precisos. Isso ocorre porque nos testes em 4 pontos um maior volume do corpo de prova está submetido às forças de tensão de tração; quanto maior o volume considerado, maior a quantidade de defeitos presentes e maior a probabilidade de um desses defeitos influenciarem diretamente na fratura do corpo de prova.

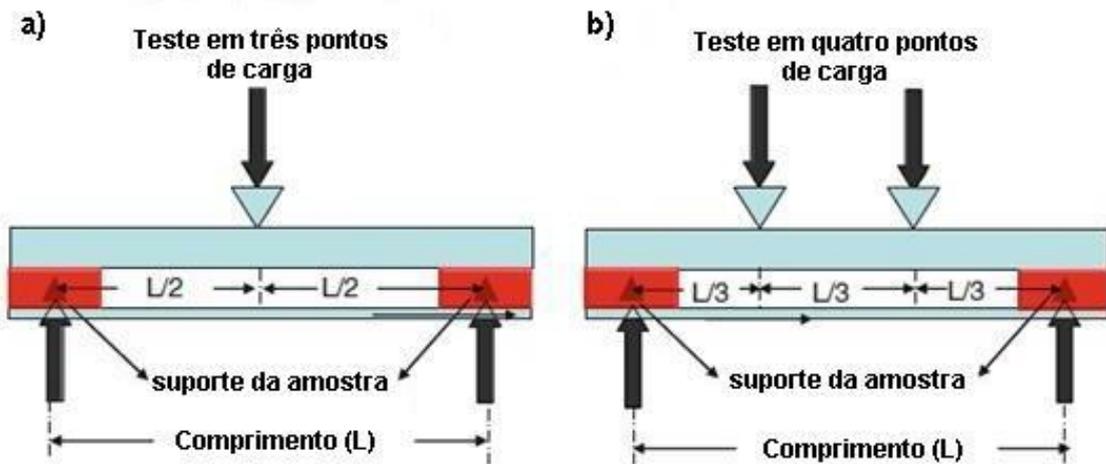


Figura 3.6. Forças compressivas e de tração durante um teste de resistência à flexão (adaptada de 40). a) Teste em três pontos e b) Teste em quatro pontos.

As expressões 3.11 e 3.12 apresentam meios de cálculo para as resistências à flexão determinadas por testes em 3 e 4 pontos, respectivamente:

$$S = \frac{3 PL}{2bd^2} \quad (3.11)$$

$$S = \frac{3 PL}{4 bd^2} \quad (3.12)$$

Onde: P = Força de ruptura, L = Distância entre os pontos, b = Largura do corpo de prova e d = Espessura do corpo de prova.

Também da Figura 3.6 nota-se que a força aplicada (setas pra baixo) é de natureza compressiva contrabalanceada por forças de natureza de tração (setas para cima). O módulo de ruptura é a tensão presente no corpo de prova no momento da ruptura e representa a resistência à flexão do material [40].

Vale ressaltar que a resistência à compressão de materiais vítreos e

cerâmicos é de cerca de 4 à 8 vezes a resistência à tração dos mesmos [46]. A resistência à tração de materiais vítreos e cerâmicos não é mencionada com frequência devido à dificuldade de execução de testes. É necessário extrema cautela e cuidado na realização dos mesmos, pois os resultados podem ser influenciados por fraturas resultantes da concentração de tensão no apoio do corpo de prova ou ainda por alinhamentos mal feitos, comuns quando materiais frágeis são testados [46].

3.6.4 Resistencia ao choque térmico

Danos por choque térmico tem representado um grande problema para fabricantes e usuários de materiais frágeis tais como vidros e cerâmicas [47]. O choque térmico ocorre quando o material é submetido a temperaturas extremas em um curto espaço de tempo. O problema se agrava em materiais vítreos e cerâmicos, devido a suas baixas condutividades térmicas. Sendo assim, em uma situação de mudança brusca de temperatura, a superfície do material apresentará temperatura distinta àquela exibida no interior do mesmo, uma vez que a energia térmica é mal conduzida ao longo do material. Forças de compressão e de tensão se formam geradas pelo gradiente de temperatura, proporcionando a formação de microtrincas. Estas, por sua vez, agem como centros concentradores de tensão no material, reduzindo sua resistência à fratura e deixando-o vulnerável.

O efeito do choque térmico na resistência dos materiais depende do grau e distribuição de tensões no corpo, por quanto tempo o material é submetido à tensão, e de propriedades tais como homogeneidade, porosidade e trincas pré-existentes [47]. Segundo Kingery [39], considerando um material idealmente elástico, uma trinca se inicia quando a tensão térmica máxima, σ_T ,

supera em magnitude a tensão de fratura, σ_R . O valor de σ_T considerando uma placa infinita é dado por:

$$\sigma_T = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\mu} \quad (3.13)$$

Onde E é o módulo de Young, α é o coeficiente de expansão térmica linear, μ é o coeficiente de Poisson e ΔT é a máxima diferença de temperatura entre a superfície e o interior do material.

Para materiais cerâmicos e vítreos, há duas abordagens para a determinação da resistência ao choque térmico [48]:

- A primeira abordagem é baseada na teoria termoelástica [49]. Materiais são selecionados de maneira a evitar a iniciação de fraturas por tensões térmicas, o que requer que esses materiais apresentem algumas propriedades características, tais como altos valores de condutividade e difusividade térmica combinados com valores baixos de coeficiente de expansão térmica, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson [46, 50, 51];
- A segunda abordagem relaciona a resistência ao choque térmico com a extensão da propagação da trinca e mudança resultante do comportamento mecânico do material. Neste caso, a resistência às tensões térmicas deve ser computada pela mudança na resistência (à flexão, por exemplo) ou mudança na permeabilidade [48]. Uma maneira simples de avaliar a resistência ao choque térmico de um material é comparando sua resistência mecânica original com aquela obtida após o choque térmico [47].

Hasselman [48] propôs uma teoria de propagação de trincas em materiais submetidos a tensões térmicas a partir da segunda abordagem. Ele propôs que a força motriz para a propagação de trincas é derivada da energia

elástica armazenada no material no momento da fratura. A resistência ao dano derivado de choque térmico é dada por:

$$R' = \frac{E\gamma_{wf}}{\sigma_R^2 (1-\mu)} \quad (3.14)$$

Onde E é o módulo de Young, γ_{wf} é a energia superficial, σ_R é a tensão de fratura e μ é o coeficiente de Poisson.

Sabe-se que a porosidade tem o efeito de diminuir o coeficiente de expansão térmica dos materiais e, conseqüentemente, influencia na magnitude do dano causado pelo choque térmico. Coble e Kingery [52] estudaram o efeito da porosidade na resistência de um material a tensões térmicas com amostras de alumina sinterizadas contendo de 4 a 50% de porosidade. Uma das conclusões do estudo indica que a resistência das amostras de alumina diminuiu com o aumento dos poros, sendo que a amostra com 50% de porosidade apresentou um valor de resistência de 1/3 daquela estimada para amostras mais densas.

3.7 Rochas para construção e decoração

Rochas ornamentais utilizadas para decoração e construção são divididas entre naturais e artificiais/sintéticas [53]. O uso desses materiais encontra aplicação desde áreas domésticas, tais como pias, bancadas e revestimentos de banheiros, a outras mais nobres, tais como decoração de espaços requintados e museus.

3.7.1 Rochas naturais

Granito e mármore são as pedras naturais que mais encontram aplicações em construção e decoração de interiores, pois reúnem grande apelo estético, boas propriedades mecânicas e durabilidade. Dados de 2013 indicam o Brasil como o quarto maior produtor mundial de rochas ornamentais (granitos e materiais similares), o sétimo exportador em volume físico e o terceiro exportador de blocos de granito e produtos de ardósia [54].

3.7.1.1 Granito

Os principais minerais na formação do granito são feldspatos, quartzo e uma pequena quantidade de mica. Sua coloração depende, entre outros fatores, da cor do feldspato presente em maior quantidade em sua composição; pode ser verde, amarelo, rosado, preto ou cinza. Os que apresentam cores mais escuras são mais preciosos e mais procurados [53].

Em geral, granitos apresentam estrutura densa, boa estabilidade química, boa resistência ao intemperismo e à corrosão e são esteticamente interessantes devido à formação de uma superfície brilhante após o polimento. O brilho e a textura desses materiais, geralmente compostas de pontos escuros e pequenos, auxiliam a disfarçar eventuais poros na superfície que podem servir como depósito de partículas e sujeira. A Tabela 3.1 apresenta valores médios das principais propriedades de granitos nacionais [55].

Tabela 3.1. Valores médios de propriedades de granitos nacionais [55]

Propriedades	Valores médios
Massa específica aparente (g/cm³)	2,65 g/cm ³
Porosidade aparente (%)	1%
Absorção de água (%)	<1%
Resistência à compressão (uniaxial) (MPa)	131 MPa
Resistência à flexão (MPa)	10,5 MPa

Sendo um produto obtido através da extração de matéria-prima natural, os impactos ambientais são inevitáveis. Há diversos estudos de caso de pedreiras, no Brasil e no mundo, que relatam retirada de vegetação, movimentação de terra, modificação da paisagem local, uso de explosivos no desmonte da rocha, que podem causar vibração do terreno, e o lançamento de fragmentos, fumos, gases e poeira, afetando a água, o solo, o ar e a população local [3].

3.7.1.2 Mármore

Mármore é uma rocha metamórfica composta principalmente de carbonato de cálcio (cerca de 50%) e sílica. Suas principais características consistem em alta resistência à compressão, dureza média, baixa absorção de água, facilidade de processamento, baixa resistência à corrosão e ao

intemperismo, não sendo indicado seu uso em ambientes externos [53]. Assim, como o granito, o mármore é um mineral não renovável e sua extração também acarreta danos ao ambiente e à população próxima às reservas.

A Tabela 3.2 apresenta valores médios para algumas propriedades de mármore [55 , 56]

Tabela 3.2. Valores médios de propriedades de mármore. Dados de massa específica, porosidade aparente e absorção de água retirados da referência [55] e dados de resistência à compressão e à flexão retirados da referência [56]

Propriedades	Valores médios
Massa específica aparente (g/cm³)	2,92 g/cm ³
Porosidade aparente (%)	<1%
Absorção de água (%)	<1%
Resistência à compressão (uniaxial) (MPa)	150 MPa
Resistência à flexão (MPa)	15 MPa

3.7.2 Rochas Artificiais

As rochas ou superfícies artificiais apareceram nos Estados Unidos em 1958. Desde então, esses materiais têm sido aplicados de maneira bem sucedida na construção e decoração de imóveis. Rochas artificiais ou sintéticas são compostas de cimento ou resina insaturada, que agem como agentes de

ligação, e por minerais em pó, tais como calcita, dolomita, areia de quartzo, etc; que podem representar de 90 a 94% em peso da composição total. Outros componentes como retardantes de chamas, estabilizadores e corantes também estão presentes em menor quantidade. O processamento desses materiais inclui etapas de moldagem e solidificação por mistura, betonagem, vibração, pressão e conformação.

Uma grande vantagem do seu uso é que por se tratar de um material sintético, o desperdício de matéria-prima é bem menor. Estima-se que os desperdícios gerados pela extração do granito correspondam a cerca de 25% de sua produção global [57]. Nos próximos itens será fornecida uma breve explicação sobre cada um dos principais tipos de rochas artificiais utilizados nos setores de construção e decoração de interiores.

3.7.2.1 Rocha artificial com matriz de cimento

Como o próprio nome já antecipa, esse tipo de material tem como agente de ligação cimentos de diversos tipos, tais como cimento comum, cimento de silicato, cimento de escória, etc. Pedras artificiais de matriz de cimento são mais acessíveis financeiramente, mas apresentam desempenho mecânico inferior e, mesmo após polimento, o efeito de brilho (*glossy*) não é tão proeminente como em outros tipos de pedras artificiais [53]. A Figura 3.7 apresenta exemplos de texturas e aplicações, enquanto a Tabela 3.3 apresenta valores médios de propriedades observadas em revestimentos do tipo Terrazzo (contendo matriz de cimento) da marca EUVAL® retirados do site da própria companhia [58]:



Figura 3.7. a) Exemplo de pia feita com pedra artificial de cimento [59]; b) Textura típica de uma pedra artificial tendo cimento como matriz [60].

Tabela 3.3. Valores médios de revestimentos do tipo Terrazzo da marca EUVAL[®] [58]

Propriedades	Valores médios
Massa específica aparente (g/cm³)	2,60 g/cm ³
Absorção de água (%)	4,2-5,2%
Resistência à flexão (MPa)	7,9-12,1 MPa

3.7.2.2 Rocha artificial com matriz de resina

Dentre todos os quatro tipos, a pedra artificial de resina é a mais popular. Sua obtenção consiste basicamente na mistura de resina insaturada com minerais naturais em pó e corantes, moldagem, cura e polimento [53]. Entretanto, apesar de apresentar melhores propriedades mecânicas e de

resistência à corrosão do que as pedras artificiais de cimento, essas superfícies geralmente apresentam limitações de uso devido ao emprego de matriz polimérica em suas composições. Algumas recomendações de uso incluem evitar submetê-las a temperaturas superiores a 150°C e aos raios UV. Para manutenção e limpeza, recomenda-se apenas o uso de água e sabão. Solventes, abrasivos, selantes, ceras, água sanitária e substâncias alcalinas (com pH superior a 10) ou ácidas não devem ser utilizados pois há risco de dano permanente à superfície.

A Figura 3.8.a) apresenta exemplos de superfícies minerais de resina e a Figura 3.8.b) e c) apresentam imagens de danos permanentes nessas superfícies relatados por clientes:

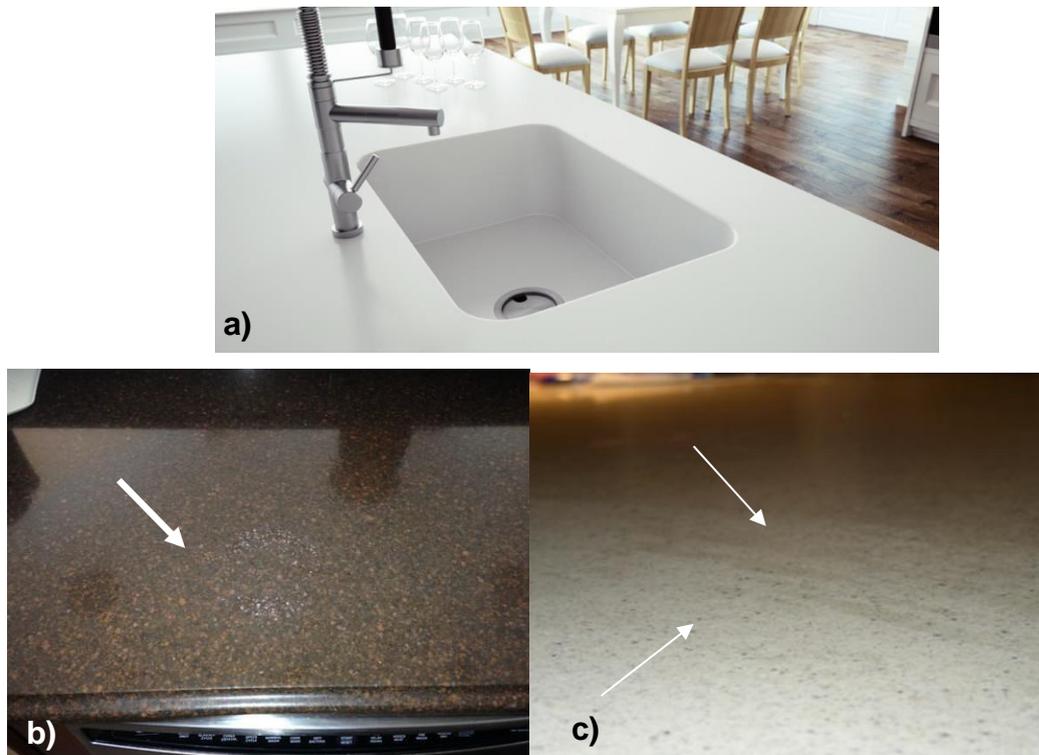


Figura 3.8. a) *Engineered Stone* de matriz polimérica Silestone[®], da empresa Cosentino (retirado do site da empresa [61]). b) Superfície danificada devido ao apoio de recipientes quentes (mancha branca circular) [62]. c) Superfície Silestone[®] danificada devido ao uso de alvejantes (riscos escuros indicados pelas setas brancas) [63].

A Tabela 3.4 apresenta valores médios de algumas propriedades do material Silestone®; os dados foram retirados de fichas técnicas disponibilizadas pelo site da própria empresa.

Tabela 3.4. Valores médios de algumas propriedades do material Silestone® (retirados da referência [61])

Propriedades	Valores médios
Massa específica aparente (g/cm³)	2,14-2,46 g/cm ³
Absorção de água (%)	<1%
Resistência à flexão (MPa)	28-79 MPa

3.7.2.3 Rocha Artificial com matriz cerâmica

Essas pedras apresentam base composicional de cerâmica uma vez que consistem na mistura de pós de plagioclásios (família de minerais da série plagioclase, com composições variáveis entre 100-0% de NaAlSi₃O₈ e CaAl₂Si₂O₈) quartzo (SiO₂), piroxênios (fórmula geral XY(Si,Al)₂O₆, onde X pode ser Ca, Na, Fe(II), Mg, Zn, Mn e Li, enquanto Y pode ser Cr, Al, Fe(III), Mg, Mn, Sc, Ti, V e Fe (II)) calcita (CaCO₃), etc., com pó de hematita (Fe₂O₃) e algum tipo de caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄). Após prensagem, o compacto verde é submetido a queima a temperaturas superiores a 1000°C. Este tipo de superfície artificial tem grande durabilidade, resistência mecânica, química e aos raios UV, mas devido ao uso de altas temperaturas para o processo de sinterização, o consumo de energia e, conseqüentemente, o custo para

produção podem ser ligeiramente maiores quando comparado à obtenção das pedras artificiais de cimento e resina [53].

Entretanto, como dito anteriormente, esse tipo de *engineered stone* apresenta bastante potencial em combinar um conjunto interessante de características e melhorando outras, tais como maior resistência química, mecânica e aos raios UV.

A tabela 3.5 apresenta valores médios de algumas propriedades para o material Dekton®, que se enquadra na categoria descrita aqui. Os dados foram encontrados no site da própria empresa [64]

Tabela 3.5. Valores médios de algumas propriedades do material Dekton® [64]

Propriedades	Valores médios
Massa específica aparente (g/cm³)	2,50-2,61 g/cm ³
Porosidade aparente (%)	<1%
Absorção de água (%)	<1%
Resistência à compressão (uniaxial) (MPa)	237-379 MPa
Resistência à flexão (MPa)	59-67MPa

3.8 Produtos e patentes

Grande parte das *engineered stones* presentes no mercado atual contém base polimérica, sendo que alguns dos produtos mais populares

incluem o Silestone®, Caesarstone® e Quartztone®. Entretanto, recentemente é possível encontrar no mercado este tipo de produto feito com uso de base cerâmica, como Dekton® e Lapitec®. Os fabricantes da Dekton® relatam o uso de uma extensa quantidade de matérias-primas, que incluem feldspatos, granitos, bentonitas, basaltos, sienitos, carbonatos, argilas, silicatos, sais de boro, areia, caulim, talco, alumina, materiais vítreos, vidro reciclado, porcelana reciclada, grés reciclada e materiais similares (patente WO2014009585/EP2889437A1). Nesta pesquisa, o foco foi obter compósitos vidro-minerais, sem o uso de aditivos orgânicos, porém, com composições mais simples, sendo esta a principal diferença entre ambos os materiais.

A tabela 3.6 apresenta algumas patentes encontradas para os termos *engineered stone* e *artificial marble*, bem como as principais diferenças encontradas em relação ao material desenvolvido nesta pesquisa.

Tabela 3.6. Número de patentes, título das mesmas e principais diferenças com o material desenvolvido nesta pesquisa

Número da patente	Título	Principais diferenças
WO2014009585/EP2889437A1	Method for the production of solid surfaces for construction	<ul style="list-style-type: none"> • Admite na composição a presença de feldspatos, granitos, bentonitas, basaltos, sienitos, carbonatos, argilas, silicatos, sais de boro, areia, caulim, talco, alumina, materiais vítreos, vidro reciclado, porcelana reciclada, grés reciclada e materiais similares.

WO2012023825	Paste composition for artificial marble and method of manufacturing artificial marble using the same	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Fazem uso de cimento branco como matriz</i>
WO2011045730	Engineered Stone and methods of manufacturing same	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Uso de selantes compostos por polímeros e uso de resina polimérica</i>
US 20100154676 A1	Inorganic artificial marble and composition for inorganic artificial marble	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Fazem uso de um componente denominado "ativador" que compreende um silicato de metal alcalino ou alcalino terroso (no exemplo 1, ativador é mostrado como uma mistura entre ácido clorídrico, silicato de sódio e silicato de potássio). Parece que esse ativador age como controlador do pH da superfície o que auxilia na resistência a corrosão/efeitos ambientais/etc</i> • <i>"Chip components" presentes nas composições podem conter materiais poliméricos</i> • <i>Processo de obtenção não envolve sinterização</i>

US 20120003453 A1	Artificial marble	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Uso de resinas poliméricas</i> • <i>Processo de obtenção não envolve sinterização</i>
US 20120095127 A1	Artificial marble and methods	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Uso de substância antimicrobiana</i> • <i>Uso de resinas poliméricas</i> • <i>Processo de obtenção não envolve sinterização</i>
US 20100113645 A1	Artificial marble and preparation method thereof	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Uso de resinas poliméricas</i> • <i>Processo de obtenção não envolve sinterização</i>
US 20110034586 A1	Artificial marble, and system and method of producing artificial marble	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Uso de resinas poliméricas</i> • <i>Processo de obtenção não envolve sinterização</i>
US 20090117317 A1	Artificial marble using low specific gravity material as chip and process for preparing the same	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Uso de resinas poliméricas</i> • <i>Processo de obtenção não envolve sinterização</i>
US 20090105391 A1	Method of manufacturing artificial marble	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Uso de resinas poliméricas</i> • <i>Uso de "caroços" (coated lumps) cuja composição apresenta diferentes tipos de polímero</i> • <i>Processo de obtenção não envolve sinterização</i>

US 20090203818 A1	Artificial stone and associated methods	<ul style="list-style-type: none">• <i>Uso de resinas poliméricas</i>
US 20140315708 A1	Artificial marble and method for manufacturing the same	<ul style="list-style-type: none">• <i>Envolve o uso de magnesita, fluoreto de cálcio, argila, fosfatos, entre outros</i>• <i>A composição é completamente diferente</i>

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos efetuados para obtenção dos compósitos vidro-minerais são descritos a seguir.

4.1 Fluxograma

O fluxograma a seguir (Figura 4.1) contém explicações sucintas de como cada etapa do projeto foi realizada:

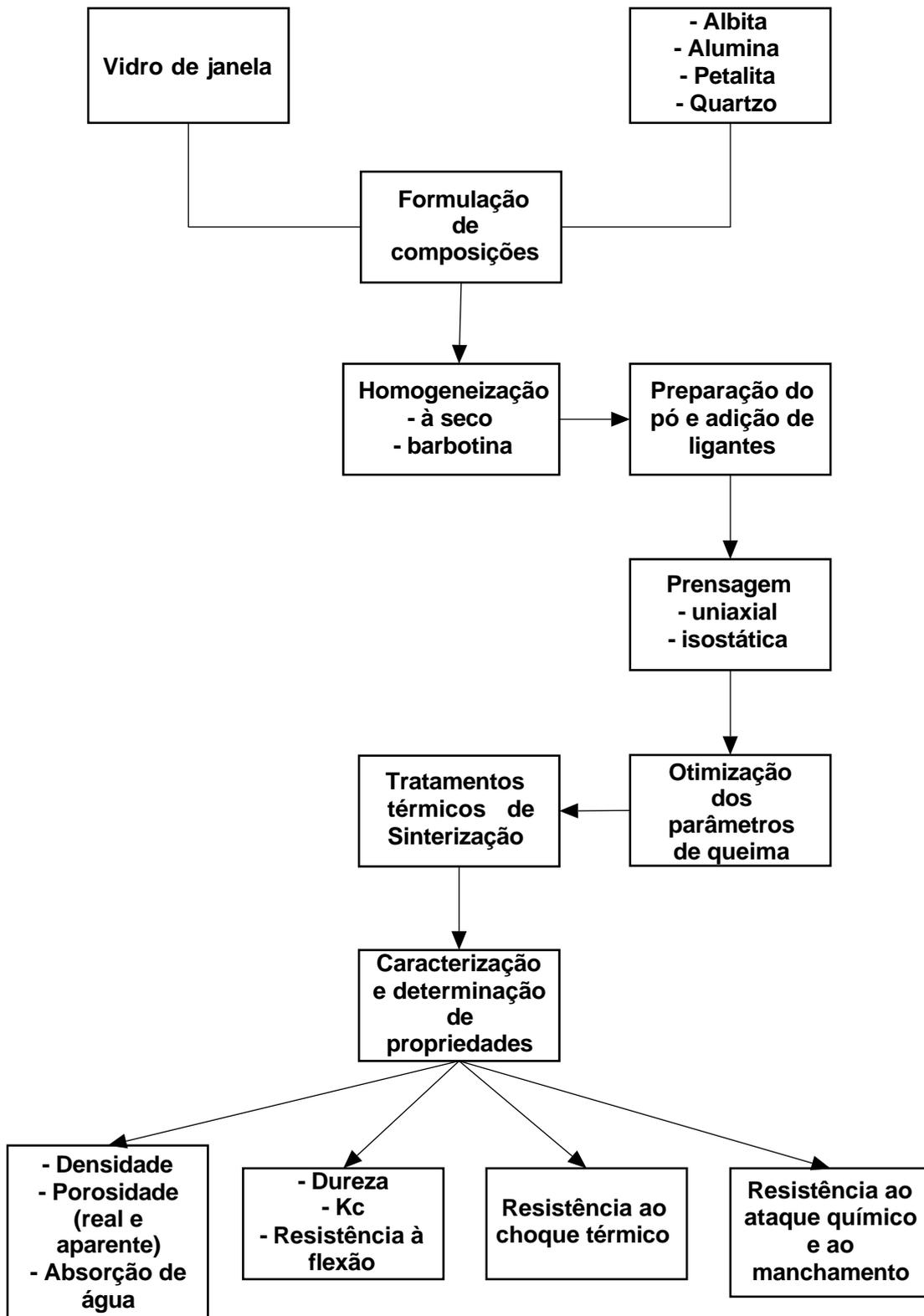


Figura 4.1. Fluxograma das atividades realizadas.

4.2 Matérias-primas e justificativa para a escolha dos minerais

Os minerais que foram estudados em compósitos com o vidro de janela e suas procedências estão listados abaixo:

- Albita (Minérios Lorena, malha 200 mesh);
- Alumina (Alcoa, malha 200 mesh);
- Petalita (Minérios Lorena, malha 200 mesh);
- Quartzo (Mineração Jundu, malha 90-150 mesh).

Estes minerais foram escolhidos de acordo com os seguintes fatores: disponibilidade, facilidade de manuseio, propriedades mecânicas potencialmente interessantes, diferentes coeficientes de expansão térmica e o interesse em determinar como a diferença dos valores de α entre duas fases presentes podem interferir nas propriedades gerais de um material.

Nos itens a seguir, discute-se brevemente sobre as matérias-primas utilizadas nos estudos, bem como suas características gerais e mais marcantes.

4.2.1 Albita

A albita é um mineral pertencente ao grupo dos feldspatos plagioclásios, que estão entre os minerais mais abundantes na crosta terrestre [65]. A albita e anortita formam uma série isomórfica contínua de soluções sólidas em diferentes temperaturas. Esta série é denominada de plagioclásio e varia desde a albita pura ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) à anortita pura ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Assim como outros minerais da família dos feldspatos, a albita é bastante utilizada na indústria

cerâmica na produção de refratários, vidro de louças, porcelanas, vidros e porcelanatos [66].

4.2.2 Alumina

Alumina (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos mais importantes, tanto em sua forma pura, quanto como um componente de vidros e cerâmicas. É obtida principalmente da bauxita, que contém gibsite, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, a forma estável do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em temperatura e pressão ambientes [67]. Estes hidróxidos de alumina são separados da bauxita através do processo Bayer, em que os hidróxidos são dissolvidos em hidróxido de sódio para separá-los de outros constituintes indesejados da bauxita [67].

A fase estável da alumina em todas as temperaturas e a condição de pressão normal (1atm ou 1×10^5 Pa) é o corundum ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma estrutura hexagonal bastante densa.

A alumina, em todas as suas formas (sólida, pó, filme fino, fibra) é utilizada em diversos ramos da indústria cerâmica, como em componentes de fornos, substratos catalíticos, substratos eletrônicos, isolantes elétricos, abrasivos, capacitores, isolantes térmicos, porcelanas, vidros resistentes, etc [67].

4.2.3 Petalita

A petalita é um mineral translúcido de fórmula química $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 8\text{SiO}_2$, pertencente à classe de materiais conhecidos como LAS (*lithium*

aluminum silicate, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), que são popularmente conhecidos por ter baixos coeficientes de expansão térmica. Desde que pesquisadores reportaram que a β -eucryptita apresenta um coeficiente de expansão térmica negativo em algumas direções [68 , 69] muito estudos têm sido realizados sobre o sistema LAS e seu uso em materiais cerâmicos [70, 71].

4.2.4 Quartzo

O quartzo exibe alta dureza e resistência a muitas formas de intemperismo. É uma fase da sílica e apresenta mudanças de fase com a temperatura, sendo notável a transformação do α -quartzo para o β -quartzo, que ocorre por volta de 573°C (portanto, dentro do intervalo de temperaturas utilizado nos tratamentos térmicos, como será visto adiante), com uma variação de volume de cerca de 0,4% [72]. A Figura 4.2 apresenta o diagrama de fases da sílica, SiO_2 , e destaca as principais mudanças de fase em pressão ambiente:

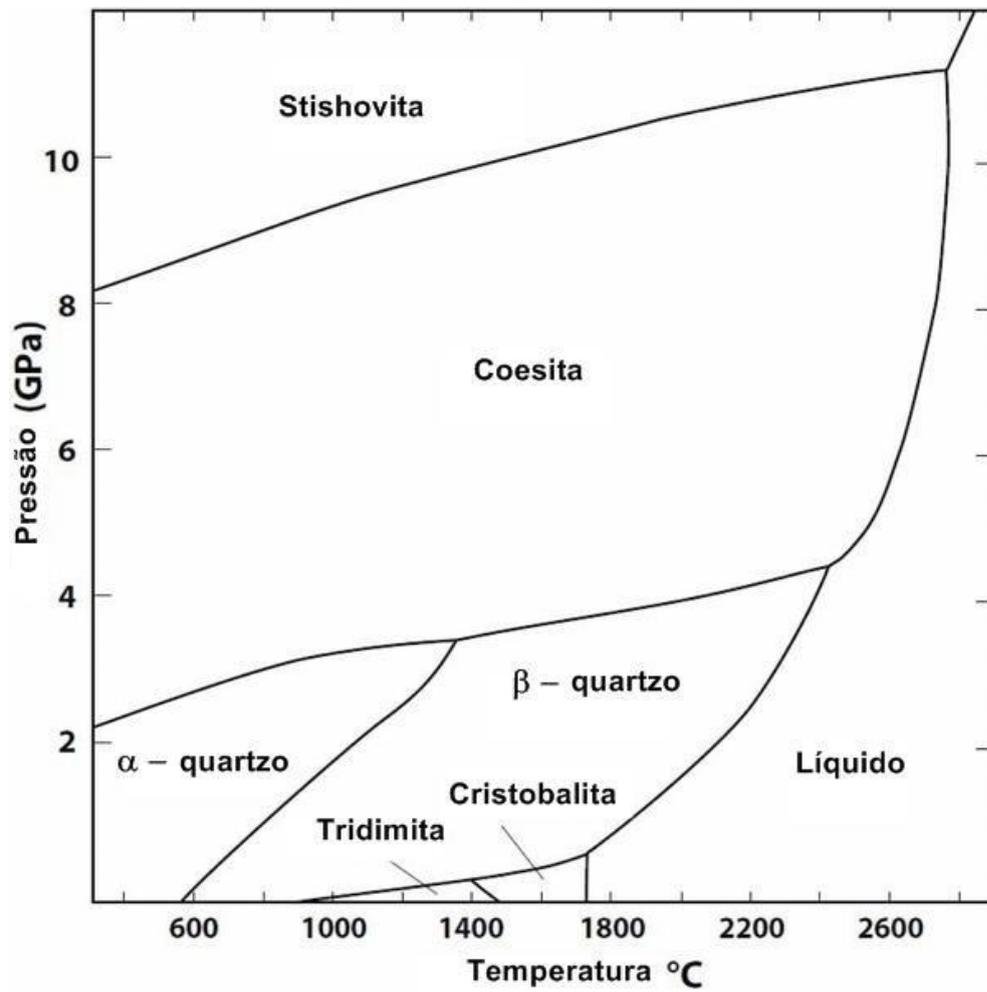


Figura 4.2. Diagrama de fases da Sílica (adaptado de 73).

O quartzo é um material extremamente importante em diversos processos industriais, como na produção de vidros, cerâmicas, moldes de fundição, etc [74].

4.3 Preparação do pó

Conforme esclarecido na Introdução, o vidro utilizado nos experimentos foi o vidro de janela comum reciclado (soda-cal-sílica) devido a sua alta disponibilidade e baixo grau de cristalização, mesmo quando submetido a altas temperaturas.

Placas de vidro de janela foram partidas em placas menores com o auxílio de uma ponta de diamante. Essas placas menores foram submetidas a choque térmico (aquecimento em mufla à 150°C por 10 minutos e imediata imersão em água) e consequente trituração em um moinho de discos, da AMEF, e em um moinho *Jet Mill*, Netzsch – Condux – Mahltechnik GmbH (Figura 4.3). A fim de se obter um pó com intervalo de tamanho de partícula entre 5-30 μm , moagens adicionais foram realizadas em moinho planetário de alto impacto, Pulverisette 6 (Figura 4.4), de acordo com as seguintes etapas:

- 1º) 150 g de pó de vidro + 3 bolas de ágata de 30 mm de diâmetro por 15 minutos à 450 rpm;
- 2º) 150 g de pó de vidro + 9 bolas de ágata de 18 mm de diâmetro por 30 minutos à 550 rpm;
- 3º) 150 g de pó de vidro + 81 bolas de ágata de 10 mm de diâmetro por 30 minutos à 550 rpm.



Figura 4.3. Moinho jet mil da Netzsch – Condux – MahltechnikGmbH (à esquerda) e detalhe da moagem (à direita).



Figura 4.4. Moinho planetário de alto impacto e bolas de ágata utilizados nas moagens adicionais dos pós.

Processo semelhante foi realizado com os pós dos minerais estudados. Foram utilizadas albita e petalita (200 mesh), que foram gentilmente doados pela Minérios Lorena, areia branca (90-150 mesh), gentilmente doada pela

Mineração Jundu, e alumina (200 mesh) da Alcoa disponibilizada pelo próprio laboratório.

Após a obtenção do pó, medidas de difração de raios-X foram realizadas a fim de se identificar possíveis impurezas nas matérias-primas; as amostras foram dispostas em porta-amostra do próprio equipamento e analisadas em modo step-scan, passo $0,02^\circ$, 1 segundo por passo e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas obtidos foram comparados com cards de identificação do bando de dados JCPDS.

4.4 Determinação do tamanho médio das partículas

Com o intuito de maximizar o grau de empacotamento e obter corpos a verde com a maior densidade possível, procurou-se trabalhar com pós finos de intervalos de tamanho de partículas entre 5-30 μm .

Após o processo de moagem, os pós foram analisados por um analisador de tamanho de partículas via laser, Horiba (Figura 4.5). Para preparo das soluções, usou-se 1% em volume de defloculante Darvan em água mili-Q. Adicionou-se a 50 mL dessa solução cerca de 40 mg dos pós a serem analisados. A homogeneização dessa segunda solução foi realizada manualmente e por meio de ultrassom Elmasonic P da Elma. Procurou-se realizar cerca de 10 à 15 medidas para cada pó. O valor utilizado foi a média dada pelo próprio equipamento.



Figura 4.5. Analisador de tamanho de partículas a laser.

4.5 Otimização de parâmetros de sinterização

As medidas iniciais que visavam determinar a temperatura de sinterização foram realizadas em um dilatômetro óptico, Misura HSM-ODHT 1600-8002 (Figura 4.6). Essa técnica se baseia na aquisição de imagens de uma amostra submetida a um tratamento térmico de aquecimento e permite observar sua variação de forma (área projetada e linear). A Figura 4.7 apresenta exemplos de imagens obtidas através do dilatômetro óptico:



Figura 4.6. Dilatômetro óptico utilizado para obtenção de curvas de dilataometria.

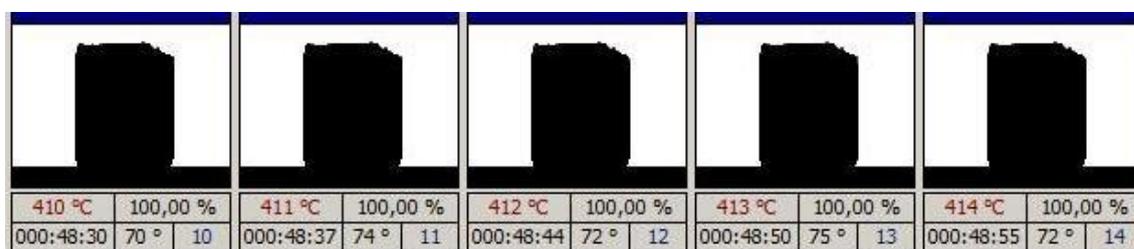


Figura 4.7. Sequência de imagens e informações obtidas pelo dilatômetro óptico, a saber, temperatura, retração e tempo de medida.

Pós com tamanho de partícula médio ente 5-30 μm foram compactados em pastilhas cilíndricas de aproximadamente 2 mm de diâmetro por 3 mm de altura. As amostras foram submetidas a sucessivos tratamentos térmicos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1300°C, sendo que as corridas foram continuamente monitoradas pelas câmeras do aparelho durante todo o período da medida. Para melhor definição da temperatura, as medidas foram feitas em triplicata; os dados obtidos foram transcritos em um gráfico de retração da amostra em função da temperatura.

Em posse dos dados de temperatura de sinterização para as composições estudadas, o próximo passo foi otimizar o tempo necessário para que o processo de sinterização pare de evoluir, ou seja, o tempo que leva para que a amostra, submetida a uma temperatura fixa, alcance suas dimensões finais definitivas. Novamente, foram utilizadas amostras consistindo do pó compactado em cilindros de 2 mm de diâmetro por 3 mm de altura. No entanto, para este estudo, as amostras foram monitoradas de acordo com o tempo ao invés da temperatura; a taxa de aquecimento de 10 °C/min foi mantida até a temperatura de sinterização, a qual se manteve fixa. Os dados obtidos foram transcritos em um gráfico de porcentagem de retração da amostra em função do tempo.

Após esses estudos iniciais, medidas semelhantes foram realizadas com composições variáveis de minerais e vidros. As amostras foram prensadas de acordo com as descrições no item 4.6 e cubos com dimensões próximas a 3x3x3 mm³ foram cortados. O objetivo foi estudar o comportamento de sinterização dos compósitos com o ρ_0 o mais próximo possível das condições que seriam utilizadas.

4.6 Preparação das amostras para queima e prensagem

As amostras foram preparadas de maneira a evitar e/ou reduzir o grau de porosidade no corpo final. A moagem das matérias-primas foi realizada em duas etapas: a seco (mistura física) e a úmido (barbotina).

Na moagem a seco, as quantidades desejadas de vidro de janela e o mineral em questão foram pesadas em um pote, este foi vedado e posto em um moinho de jarros por 12 horas a 200 rpm.

Na etapa a úmido, o pó foi despejado em um pote de ágata e adicionou-se álcool isopropílico em proporções de 70-90% em volume de líquidos e 30-

10% em volume de sólidos. O líquido obtido foi submetido à moagem no moinho Pulverizette 6 da Fristch por 15 minutos a 150 rpm para homogeneização. Ao final desse processo, o líquido foi despejado em um cadinho de alumina e colocado pra secar em estufa a uma temperatura média de 150 °C por 24 horas.

Os passos para a obtenção de barras com dimensões aproximadas de 10 mm de largura, 70 mm de comprimento e 7 mm de altura são descritos a seguir: pesou-se 6 g da mistura mineral-vidro, e adicionou-se cerca de 3% em peso de maltodextrina e 2% em peso de água, para garantir uma boa resistência ao compacto verde. Pó, água e ligante foram misturados manualmente em um cadinho de porcelana até que apresentasse boa homogeneização. O pó final foi transferido para um molde de metal de dimensões aproximadas de 10 mm de largura e 70 mm de comprimento, e prensado uniaxialmente em prensa hidráulica da Carl Zeiss a 100 MPa. Prensagens adicionais em prensa isostática também foram realizadas. As amostras foram seladas em vácuo e prensadas isostaticamente com 200 MPa.

Os compactos verdes obtidos foram dispostos em porta-amostras de alumina (também banhados em suspensão de alumina para evitar aderência excessiva da peça sinterizada à superfície) contendo furos na base, que garantiam a melhor circulação do calor e exposição da peça à temperatura do forno.

4.7 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos de sinterização foram realizados em forno Keith modelo KSK 88 11-3000 (para temperaturas acima de 1000°C) e em mufla FDG equipamento modelo 7000 EDG3D-S (para temperaturas até 1000°C). As configurações de tratamentos térmicos foram definidas de acordo com os

estudos de otimização descritos no item 5.5. As temperaturas dos fornos foram monitoradas por meio de termopares do tipo R previamente calibrados.

4.8 Medidas de densidade e porosidade

Após a queima, as amostras foram avaliadas com relação às suas densidades e porosidades aparentes tendo como base a norma ASTM C373 – 14a (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles) e a norma NBR 13818-1997. Para tal, usamos amostras retangulares de dimensões aproximadas de 10mm de largura, 30 mm de comprimento e 6 mm de altura.

As amostras foram submetidas a uma temperatura de $150^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período mínimo de 24h, resfriadas em um dessecador e pesadas para determinação da “massa seca”, D. Com o auxílio de uma balança, Mettler Toledo, equipada com um kit de medidas de densidade, mediu-se também a massa suspensa em água, S. As amostras então foram imersas em água por cerca de 24 horas; passado esse período, as amostras foram retiradas da água, secadas levemente e pesadas mais uma vez para determinação da massa M, que corresponde à massa saturadas das amostras.

Com os valores de D, S e M, realizamos os seguintes cálculos:

- $V = M - S$ (volume exterior)
- $V_{OP} = M - D$ (volume de poros abertos)
- $V_{IP} = D - S$ (volume de porções impermeáveis)
- $P = [(M - D)/V] \times 100$ (porosidade aparente)
- $A = [(M - D)/ D] \times 100$ (absorção de água)
- $B = D/V$ (densidade do interior da amostra)

Os valores obtidos auxiliaram a determinação das melhores composições. Procurou-se obter valores de absorção de água inferior a 1%, com base em parâmetros recomendados e observados para outros materiais de revestimento e bancada (Tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5).

4.9 Testes e Caracterização das amostras

Os testes aplicados nessa etapa tiveram como objetivo de caracterizar o comportamento das amostras em relação às propriedades mecânicas (dureza e resistência à flexão), resistência ao choque térmico, resistência à abrasão e resistência química a substâncias comuns. Os testes realizados são descritos nos próximos itens.

4.9.1 Dureza e K_c

Ensaio de dureza e resistência à flexão foram realizados a fim de se avaliar as propriedades mecânicas das amostras selecionadas. O teste de dureza realizado foi do tipo Vickers com indentador em forma de pirâmide de base quadrada em um microdurômetro da Future-Tech F-7. Para a realização das medidas, amostras em formato de paralelepípedo retangular (10 mm de largura, 3 mm de comprimento e 7 mm de altura) foram cortadas. O desbaste foi feito com lixas d'água de granulação 60, 80, 150, 240, 320, 400, 500, 600, 1200 e tecido feltro com pastas de diamante da Buehler de 9, 6 e 1 μm a fim de se obter um polimento óptico. As indentações foram realizadas com base na

norma C1327 – 08 –(Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics). O valor de K_c foi calculado através da medida das trincas geradas pelas indentações.

4.9.2 Resistência à Flexão

Por fim, os testes de resistência a flexão foram feitos com base na norma ASTM C 1161 – 02c (Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature) e na norma NBR 13818-1997. Foram preparadas amostras em formato de paralelepípedo retangular, com dimensões aproximadas de 70 mm x 10 mm x 7 mm através de prensagem isostática seguida de queima. Essas amostras foram submetidas a testes de quatro pontos de carregamento em máquina de ensaio universal (Figura 4.8); por se tratar de amostras pequenas, foi utilizado um dispositivo para adaptação à máquina. Os resultados obtidos, tais como resistência à flexão e taxa de deformação, foram comparados entre um grupo de amostras com composições semelhantes, aos de produtos comerciais e amostra controle contendo apenas vidro de janela sinterizado.



Figura 4.8. Dispositivo utilizado para medição da resistência à flexão das amostras de compósitos vidro/minerais. No detalhe, amostra de alumina/vidro de janela submetida ao teste.

4.9.3 Resistência ao choque térmico

Os testes de resistência ao choque térmico das amostras obtidas foram realizados de acordo com a norma ASTM C 1525-02 (Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching). O procedimento consistiu em submeter amostras a temperaturas que variaram entre 150 a 450°C, durante um intervalo de tempo ao qual fosse assegurado o equilíbrio térmico entre as amostras e a temperatura do forno, e depois expô-las a um banho térmico em um balde com água e gelo, em

temperaturas entre 15-20°C. Procurou-se analisar o aspecto visual da amostra, bem como a presença de trincas e irregularidades nas suas superfícies.

Finalizado este procedimento, as amostras foram preparadas para testes de resistência à flexão e os valores obtidos foram comparados aos valores dessa mesma propriedade das amostras originais (ou seja, amostras que não foram submetidas a choque térmico).

As medidas foram realizadas em três temperaturas, dando-se prioridades para a determinação da diferença de temperatura crítica, ΔT_c . Este valor corresponde à diferença de temperatura entre o forno e a temperatura em que a amostra foi submetida ao choque térmico que gerou uma diminuição de 30% no valor de resistência à flexão original.

4.9.4 Resistência ao ataque químico

Os testes de resistência ao ataque químico foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM C650-04 (Standard Test Method for Resistance of Ceramic Tile to Chemical Substances) e NBR 13818. Preparamos três das soluções recomendadas pelas normas, a saber: solução de ácido acético 10% (v/v), solução de ácido cítrico 30 g/L e solução de hidróxido de sódio 10g/L. As amostras foram parcialmente submergidas em tubos de ensaio contendo aquelas soluções e deixadas em repouso por 24 horas (Figura 4.9). Passado esse tempo, as amostras foram retiradas dos tubos, lavadas com água corrente por cerca de 10 minutos (para assegurar que não houvesse resíduos durante a avaliação dos resultados) e submetidas a secagem em temperatura de 110°C por cerca de meia hora, com taxa de resfriamento de 5°C/min até temperatura ambiente.

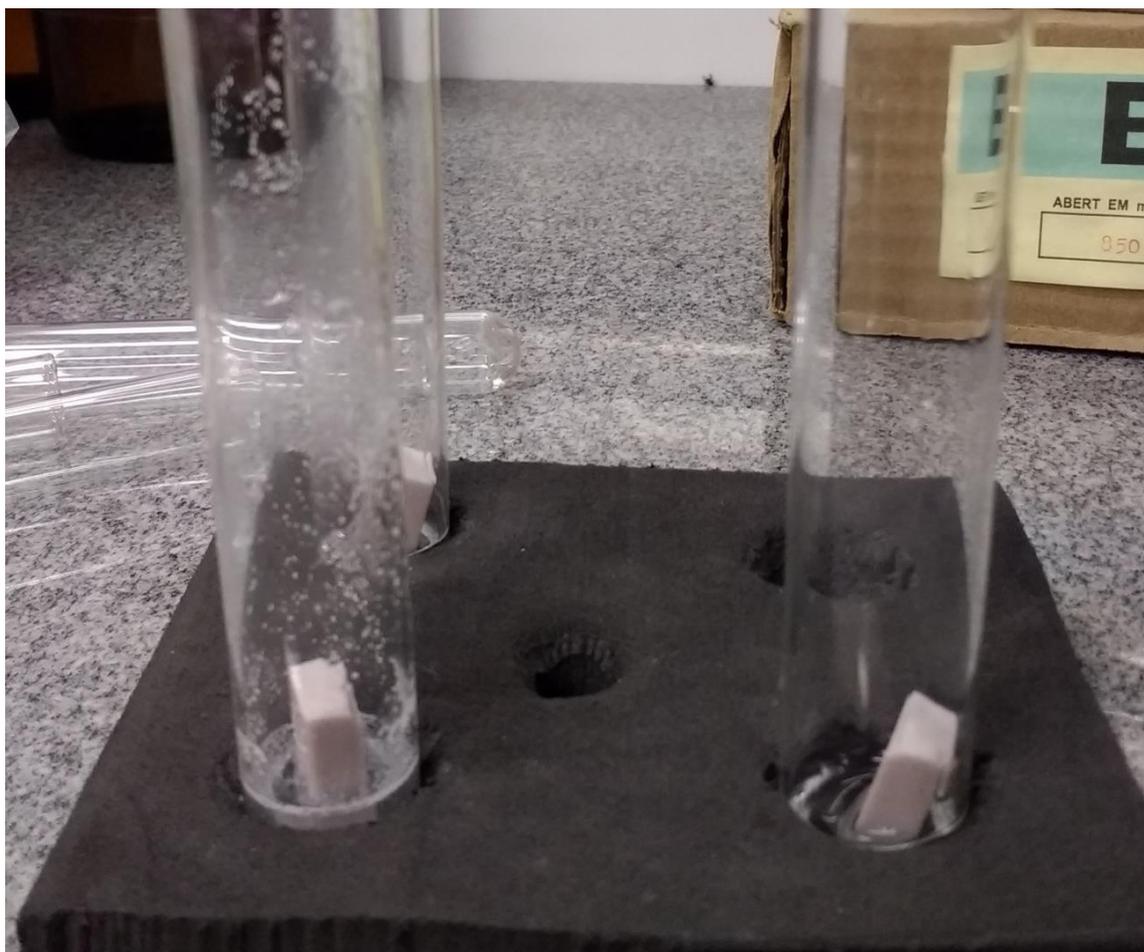


Figura 4.9. Amostras de albita/vidro submetidas ao teste de resistência ao ataque químico

Os resultados foram determinados a partir de análises visuais e qualitativas das amostras pré e pós-ataque químico. O “teste do lápis” também foi realizado. Dois riscos foram feitos em duas áreas distintas da amostra: uma que havia sido submetida ao ataque químico e outra que não havia sido submetida a esse tratamento. A facilidade e semelhança com que o risco consegue ser apagado com uso de um pano de algodão levemente umedecido nas duas áreas da amostra definem se a mesma foi afetada ou não pelo ataque químico.

4.9.5 Comportamento tribológico e testes de pino sobre disco

Para melhor adaptação no equipamento utilizado para os testes tribológicos, as amostras foram prensadas e sinterizadas no formato de disco, com dimensões aproximadas de 1 cm de altura por 2 cm de diâmetro. O desbaste das superfícies planas dos discos foi feito com lixas d'água de granulação 60, 80, 150, 240, 320, 400, 500, 600, 1200, e tecido feltro com pastas de diamante da Buehler de 9, 6 e 1 μm a fim de se obter polimento óptico.

Os ensaios foram realizados em um tribômetro equipado com uma bola de carbeto de tungstênio de aproximadamente 6 mm de diâmetro (Figura 4.10). As seguintes condições foram utilizadas durante a execução dos testes: força aplicada de 5 N, velocidade de deslizamento de 5 cm/s em condições atmosféricas normais (21°C e 35% de umidade); o coeficiente de atrito foi medido continuamente até 10000 ciclos de deslizamento. Os testes foram realizados a seco.



Figura 4.10. Tribômetro utilizado para testes de pino sobre disco.

Posteriormente, medidas de topografia e análise da superfície foram realizadas utilizando-se um nanoindentador UNAT da Asmec. A determinação do tipo de desgaste observado nas amostras (abrasivo, adesivo, etc) foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e espectroscopia de raios X por dispersão em energia. Os resultados obtidos foram comparados com amostras controle contendo apenas vidro de janela sinterizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seleção e preparo das matérias-primas

Os minerais utilizados nos experimentos foram doados; a albita e a petalita foram doadas pela Minérios Lorena, as areias de quartzo foram doadas pela Mineração Jundu, e a alumina foi doada pela Alcoa. Os pedaços de vidro de janela foram obtidos de vidraçaria e de retalhos disponibilizados pelo próprio laboratório. Todas as matérias-primas passaram por moagem a fim de que a média do tamanho das partículas ficasse em um intervalo entre 5-30 μm . As seções a seguir descreverão os processos de preparo e moagem das matérias-primas, atentando para particularidades, análise de fases presentes e distribuição de tamanhos de partícula.

5.1.1 Vidro de janela

O vidro soda-lime-silica, ou vidro de janela comum, foi obtido através de retalhos produzidos em vidraçarias. A composição de vidro de janela varia, podendo conter, além dos óxidos prevalentes, CaO , Na_2O e SiO_2 , óxidos de alumínio, potássio, magnésio, ferro (III) e titânio (IV) em menores quantidades.

Após moagem em moinho de placas e moinho planetário (ver seção 4.3), o vidro foi submetido à análise da distribuição do tamanho de partícula, ou DTP. O valor de tamanho médio das partículas foi 17 μm .

Outra análise importante foi a curva de DSC do vidro. Como dito anteriormente, era um ponto crucial no projeto que o vidro a ser utilizado nos experimentos apresentasse baixa tendência à cristalização. A Figura 5.1

apresenta uma curva de DSC do vidro (em pó) utilizado em todos os experimentos:

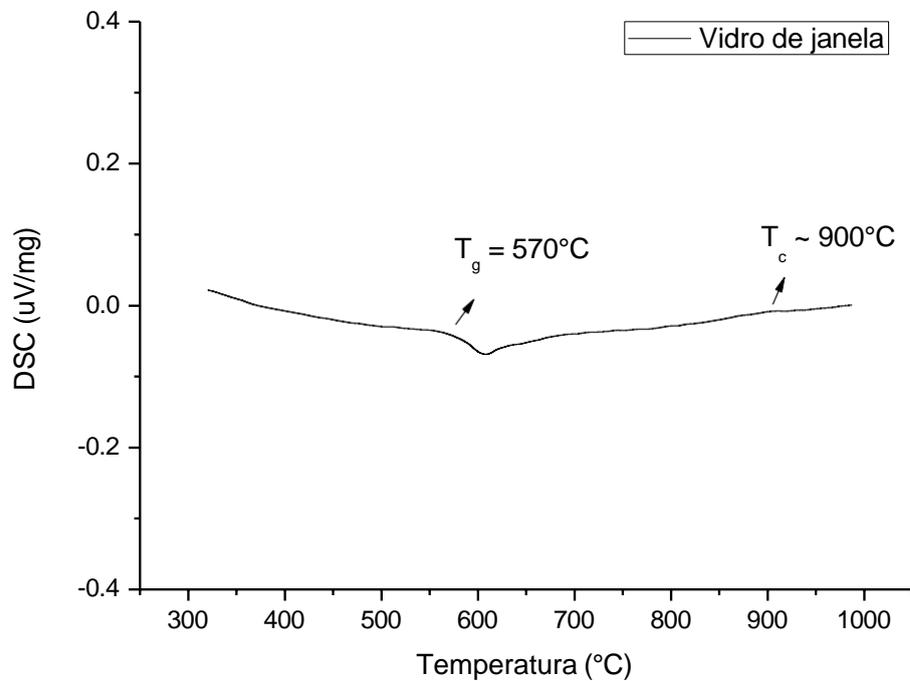


Figura 5.1. Curva de DSC do vidro de janela utilizado nos experimentos. Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

A curva de sinterização do vidro, obtida por dilatometria óptica, é exibida na Figura 5.2. Na Tabela 5.1 tem-se uma sequência de imagens que mostra a evolução das dimensões de um compacto de partículas de vidro durante aquecimento a 10°C/min.

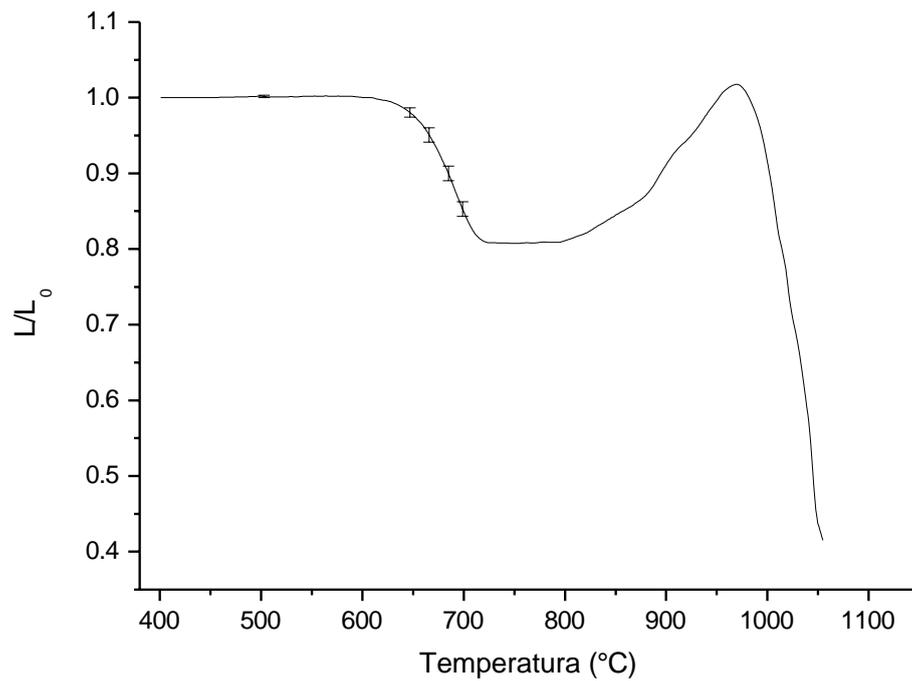


Figura 5.2. Curva de sinterização a uma taxa de aquecimento de um compacto do vidro de janela utilizado nos experimentos.

Tabela 5.1. Evolução da amostra de vidro de janela durante tratamento de aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

<p>(1)</p> <table border="1"> <tr> <td>410 °C</td> <td>100,00 %</td> </tr> <tr> <td>000:48:30</td> <td>70 ° 10</td> </tr> </table>	410 °C	100,00 %	000:48:30	70 ° 10	<p>(2)</p> <p>Sintering</p> <table border="1"> <tr> <td>662 °C</td> <td>94,92 %</td> </tr> <tr> <td>001:13:44</td> <td>82 ° 262</td> </tr> </table>	662 °C	94,92 %	001:13:44	82 ° 262	<p>(3)</p> <table border="1"> <tr> <td>790 °C</td> <td>80,51 %</td> </tr> <tr> <td>001:26:32</td> <td>76 ° 390</td> </tr> </table>	790 °C	80,51 %	001:26:32	76 ° 390	<p>(4)</p> <table border="1"> <tr> <td>895 °C</td> <td>82,20 %</td> </tr> <tr> <td>001:37:01</td> <td>60 ° 495</td> </tr> </table>	895 °C	82,20 %	001:37:01	60 ° 495
410 °C	100,00 %																		
000:48:30	70 ° 10																		
662 °C	94,92 %																		
001:13:44	82 ° 262																		
790 °C	80,51 %																		
001:26:32	76 ° 390																		
895 °C	82,20 %																		
001:37:01	60 ° 495																		
<p>(5)</p> <table border="1"> <tr> <td>970 °C</td> <td>95,20 %</td> </tr> <tr> <td>001:44:32</td> <td>61 ° 570</td> </tr> </table>	970 °C	95,20 %	001:44:32	61 ° 570	<p>(6)</p> <table border="1"> <tr> <td>1020 °C</td> <td>73,16 %</td> </tr> <tr> <td>001:49:31</td> <td>81 ° 620</td> </tr> </table>	1020 °C	73,16 %	001:49:31	81 ° 620	<p>(7)</p> <table border="1"> <tr> <td>1044 °C</td> <td>59,89 %</td> </tr> <tr> <td>001:51:55</td> <td>99 ° 644</td> </tr> </table>	1044 °C	59,89 %	001:51:55	99 ° 644	<p>(8)</p> <p>Melting</p> <table border="1"> <tr> <td>1055 °C</td> <td>45,20 %</td> </tr> <tr> <td>001:53:02</td> <td>112 ° 655</td> </tr> </table>	1055 °C	45,20 %	001:53:02	112 ° 655
970 °C	95,20 %																		
001:44:32	61 ° 570																		
1020 °C	73,16 %																		
001:49:31	81 ° 620																		
1044 °C	59,89 %																		
001:51:55	99 ° 644																		
1055 °C	45,20 %																		
001:53:02	112 ° 655																		

Como pode ser observado na curva de sinterização do vidro, há um considerável aumento na figura projetada da amostra que se inicia por volta de 800°C, provavelmente decorrente de *degasing*. O mesmo comportamento pode ser observado na Tabela 5.1 (imagens 4 e 5).

5.1.2 Albita

Albita de malha 200 mesh (abertura 0,077 mm, aproximadamente) foi gentilmente fornecida pela Minérios Lorena. A DTP média encontrada para o pó de albita foi de 12 μm . A figura 5.3 apresenta o difratograma de raios-x dos pós *as received*:

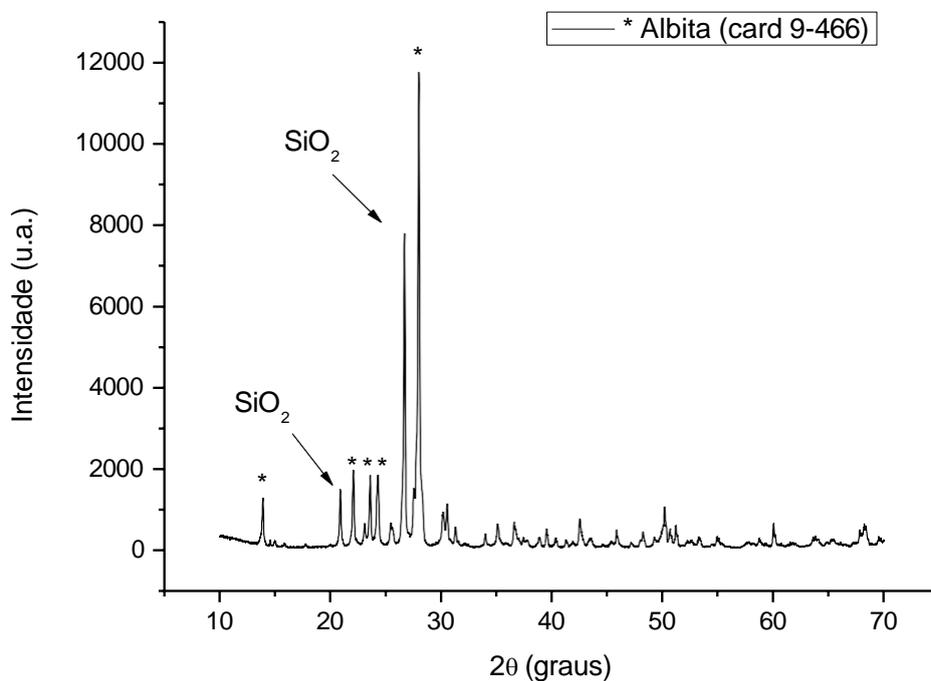


Figura 5.3. Difratograma da Albita, card de identificação utilizado: 9-466. Os picos em 21° e 26° são atribuídos a presença de contaminação de quartzo (card 46-1045).

5.1.3 Alumina

Utilizou-se nos experimentos alumina calcinada da Alcoa. Assim como na matéria-prima vítrea, fez-se a análise da DTP obtendo-se o resultado médio de 7 μm . A análise de fases cristalinas presentes foi feita para identificar eventuais impurezas (Figura 5.4).

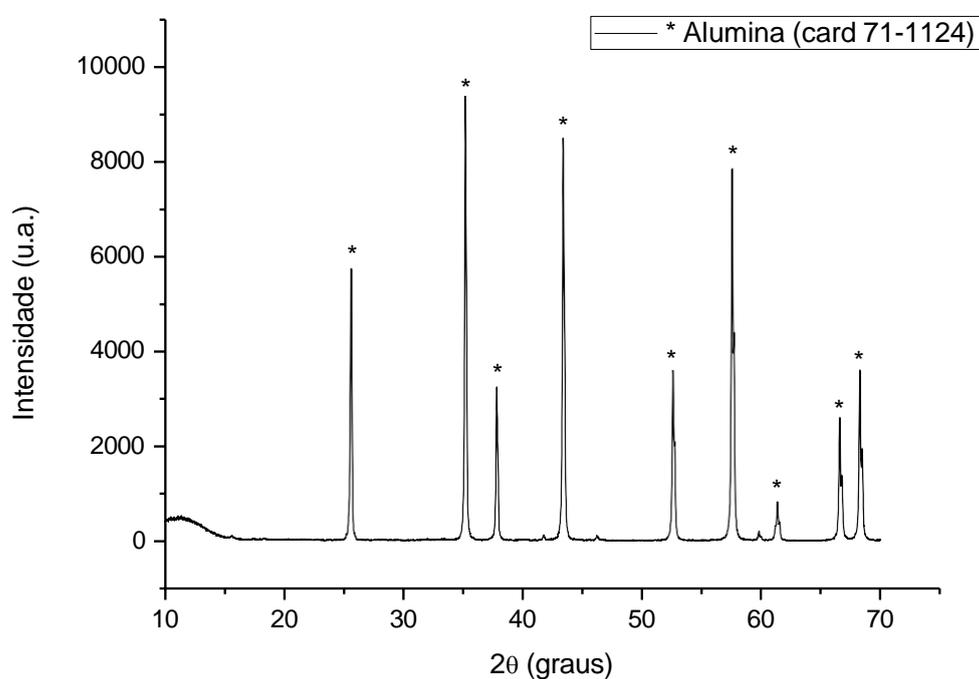


Figura 5.4. Difratograma da Alumina, card de identificação utilizado: 71-1124.

Ao contrário dos difratogramas da albita e petalita, nenhuma “impureza” foi encontrada no difratograma da alumina, sendo que todos os picos presentes na Figura 5.4 correspondem aos picos do card de referência 71-1124.

5.1.4 Petalita

A petalita de malha 200 utilizada nos experimentos também foi gentilmente doada pela Minérios Lorena. Moagens adicionais foram realizadas para a obtenção de uma faixa mais estreita de tamanho de partícula. O DTP médio obtido foi de 13 μm . A figura 5.5 apresenta o difratograma do pó de petalita:

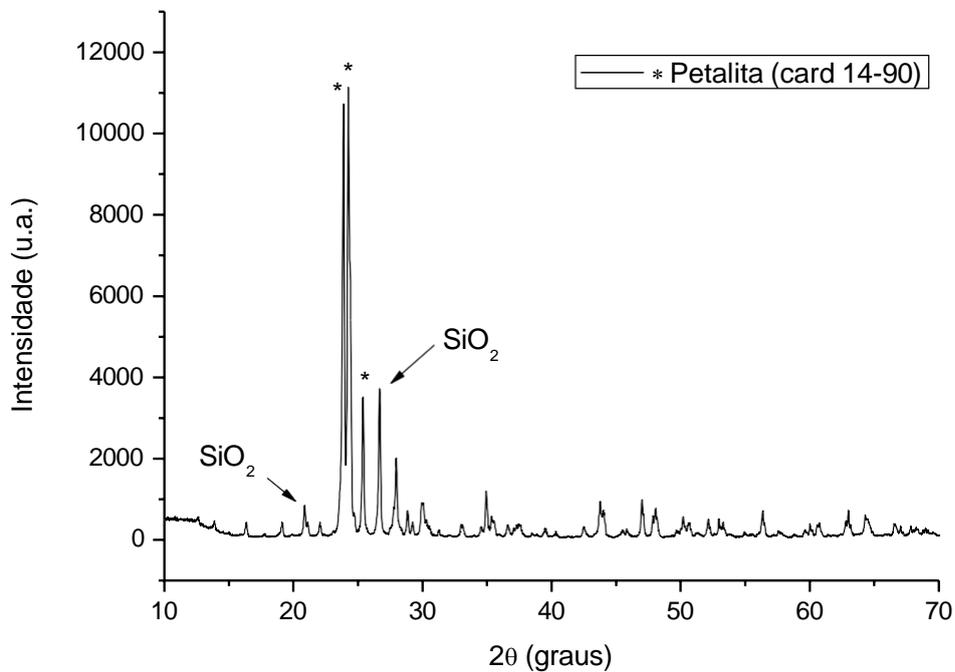


Figura 5.5. Difratograma da petalita, card de identificação utilizado: 14-90. Os picos em 21° e 26° são atribuídos a presença de quartzo (card 46-1045).

5.1.5 Quartzo (areia branca)

Areia branca foi gentilmente doada pela Mineração Jundu e submetida a moagens adicionais para padronização do tamanho médio de partícula de acordo com os procedimentos descritos no item 5.3 do Procedimento Experimental. O valor obtido para o DTP médio foi de 18 μm . O difratograma da areia (quartzo) utilizada nos experimentos está na figura 5.6:

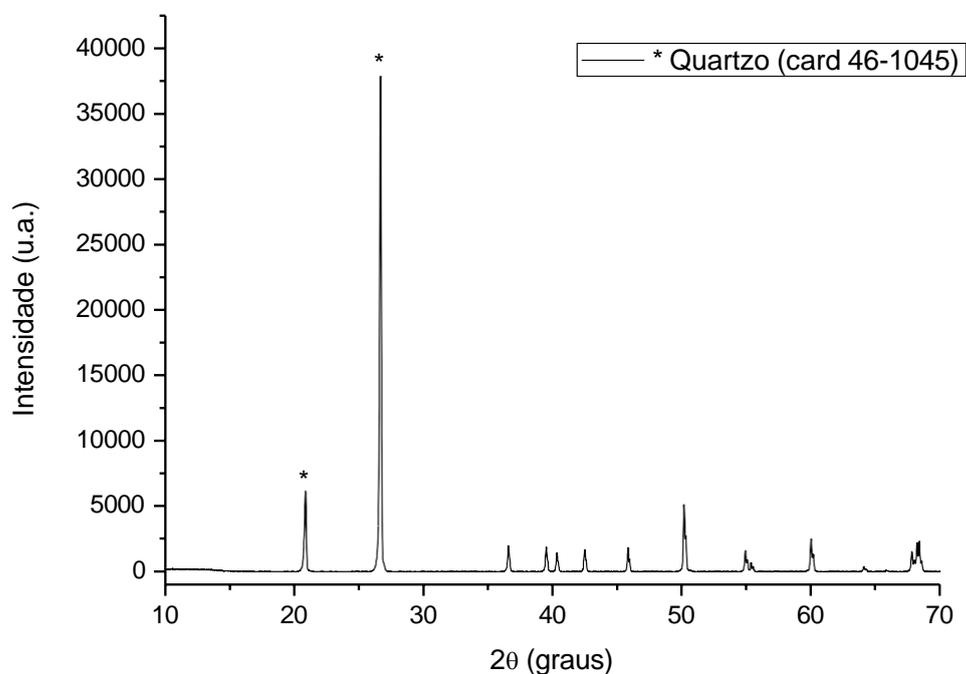


Figura 5.6. Difratograma da areia de quartzo, card de identificação utilizado: 46-1045.

Identificadas as fases cristalinas e a distribuição do tamanho de partícula de cada matéria-prima, deu-se início a fase de otimização de parâmetros de tratamento de sinterização que será descrita na seção seguinte.

5.2 Otimização de parâmetros de processamento

Uma das grandes dificuldades de se obter peças cerâmicas com bom desempenho mecânico reside na presença de poros no material. Mesmo em pequena quantidade, os poros tem grande influência nas propriedades mecânicas do material, pois agem como pontos concentradores de tensões, facilitando a propagação de trincas e outras imperfeições internas. Além disso, os poros existentes na superfície podem permitir o acúmulo de sujeira, afetando negativamente o apelo estético do material. As próximas seções descreverão todo o processo de otimização de parâmetros de sinterização tendo sempre como fator determinante de escolha as condições que levassem a uma menor porcentagem de porosidade.

Antes de prosseguir, é importante fazer uma observação acerca da notação utilizada para nomear os compósitos. Estudos paralelos foram realizados com diferentes proporções de vidro de janela: no primeiro estudo (que será descrito logo abaixo), focou-se na obtenção de amostras contendo uma quantidade de vidro no intervalo entre 5 e 30% em peso. Já no segundo estudo, que será descrito mais adiante, as amostras apresentavam 90% em peso de vidro de janela e 10% em peso de partículas minerais. Sendo assim, para diferenciar as amostras destes dois estudos, o primeiro elemento do compósito será aquele em maior quantidade em sua composição. Por exemplo, um compósito Petalita/Vidro se encaixa no primeiro estudo (maioria mineral), enquanto um compósito de nome Vidro/Petalita refere-se ao segundo estudo (maioria vítrea).

5.2.1 Prensagem uniaxial e isostática

Uma das etapas mais críticas no processo de sinterização é a preparação dos compactos verdes. Quaisquer defeitos ou heterogeneidades no corpo a verde serão amplificados no material final. Além disso, é importante que as amostras pré-queima apresentem a máxima densidade relativa possível (entre 60-70%, pelo menos) dentro das limitações dos processos de prensagem disponíveis.

Estudamos dois métodos de prensagem: 1) prensagem uniaxial e 2) prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática, aplicando-se uma pressão de cerca de 200 MPa em ambos os casos. Como esperado, todas as amostras apresentaram maior compactação e densidade relativa à verde após o uso da prensa isostática para composições contendo mais de 70% em peso de minerais (Tabela 5.2):

Tabela 5.2. Densidades relativas do compacto verde para amostras prensadas uniaxialmente e isostaticamente

Composição	Densidade Teórica Calculada (g/cm³)	Prensagem Uniaxial Densidade relativa verde (%)	Prensagem Isostática Densidade relativa verde (%)
Albita/Vidro	2,61	58	67
Alumina/Vidro	3,66	57	63
Petalita/Vidro	2,43	57	66
Quartzo/Vidro	2,61	60	69

A densidade teórica das amostras foi calculada pela aplicação da Regra das Misturas e estes foram os valores considerados ao longo de todo o trabalho. Da tabela 5.2, o valor de densidade relativa das amostras após a

prensagem isostática apresentou um aumento médio de 15% em relação às amostras prensadas uniaxialmente (a única exceção sendo Alumina/Vidro que apresentou aumento de densidade relativa de 10%). Sendo assim, escolheu-se o método de prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática para preparação dos compactos verdes.

5.2.2 Estudo de composições contendo alto teor de minerais e determinação de propriedades gerais

Nos próximos itens serão descritos, separadamente, os estudos realizados para as quatro composições estudadas – a saber, Albita/Vidro, Alumina/Vidro, Petalita/Vidro e Quartzo/Vidro – em relação à obtenção das condições definitivas de processamento.

5.2.2.1 Albita/Vidro

5.2.2.1.1 Estudo de composições

Como evidenciado na seção 2 (Objetivos), as composições estudadas a princípio teriam uma alta quantidade de mineral, sendo que o vidro teria a função de “ligar” as partículas minerais. Estudamos cinco composições num intervalo entre 95-75% em peso de mineral, o restante sendo vidro de janela, em relação a sua densidade, absorção de água, porosidade aparente, dentre outros.

A figura 5.7 mostra curvas de dilatométrica para cada uma das composições onde é possível observar que a retração linear aumenta com a

quantidade de vidro na composição. A tabela 5.3 indica as temperaturas de início de sinterização indicadas pelo próprio dilatômetro óptico para cada uma das cinco composições estudadas

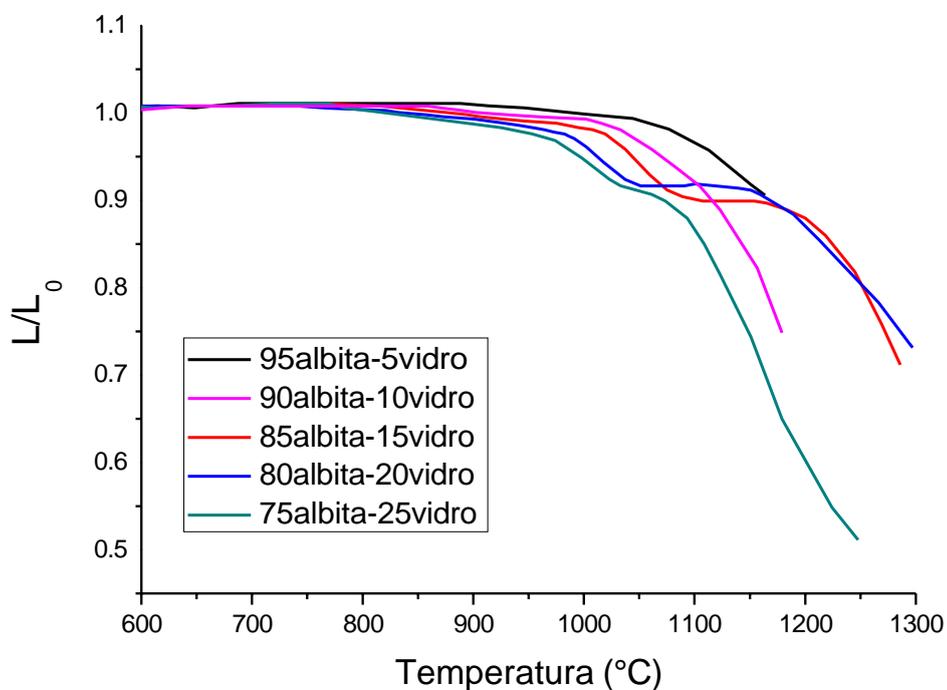


Figura 5.7. Curvas de dilatométrica para composições variando a quantidade de albita/vidro; temperatura máxima de 1300°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 5.3. Temperatura de início de sinterização para composições contendo entre 5-25% em peso de vidro (o restante sendo albita).

	Temperatura de início de sinterização
95%albita-5%vidro	1125
90%albita-10%vidro	1072
85%albita-15%vidro	1045
80%albita-20%vidro	1016
75%albita-25%vidro	999

O patamar presente na Figura 5.7 para as composições de 75-85% em peso de albita corresponde à temperatura de fusão do mineral, por volta de 1100°C [75]. Da tabela 5.3 também vale ressaltar que algumas das temperaturas de sinterização determinadas pelo equipamento estão acima da temperatura de fusão (por volta de 1050°C, como visto na Tabela 5.1) do vidro de janela. Este fato indica que as melhores condições para sinterização dos compósitos Albita/Vidro se dão em condições de “sinterização líquida”. Coincidentemente, uma outra maneira de se evitar a cristalização de um vidro durante um tratamento térmico é utilizando temperaturas acima da *liquidus*.

5.2.2.1.2 Determinação de Patamar de Temperatura

A fim de se ter uma primeira impressão do comportamento de sinterização do material, foram realizadas medidas com uma composição fixa de Albita/Vidro (contendo acima de 80% em peso de albita, o restante sendo vidro de janela) variando temperatura e tempo de patamar. As figuras 5.8 apresentam as curvas de dilatométrica obtidas para diferentes temperaturas com a) 1h de patamar e b) 2h de patamar:

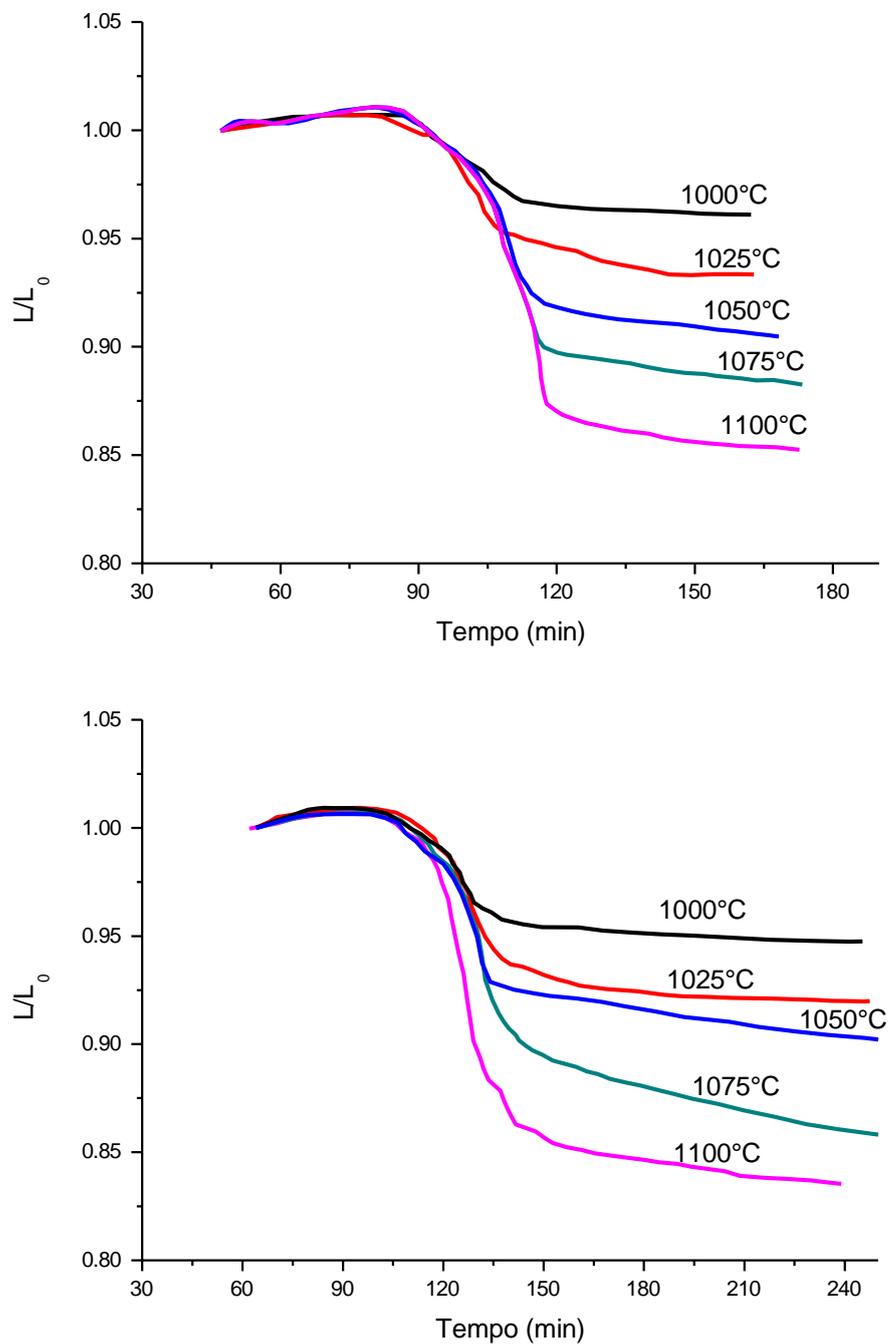


Figura 5.8. Curvas de dilatometria para uma composição fixa de Albita/Vidro submetida a temperaturas diferentes com variação de tempo de patamar. O primeiro gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 1h, enquanto o segundo gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 2h.

Como esperado, a porcentagem de retração para todas as composições exibidas nas figuras 6.8 aumentam conforme a amostra é submetida a temperaturas e tempos de tratamento maiores.

5.2.2.1.3 Densidade relativa e absorção de água

Com base na norma ASTM C373 – 14a (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles and Glass Tiles) mediu-se algumas propriedades consideradas importantes para materiais de bancadas e revestimentos, entre elas, a densidade relativa, a porosidade aparente e a absorção de água. As expressões utilizadas para a determinação de cada propriedade, bem como a definição de cada uma estão no item 4.8 do Procedimento Experimental. A tabela 5.4 apresenta os valores encontrados para as amostras de Albita/Vidro:

Tabela 5.4. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 5 à 25% em peso de vidro (o restante sendo albita)

	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
95%Albita- 5%Vidro	2,36± 0,01	90	0,12 ± 0,1	0,05± 0,03
90%Albita- 10%Vidro	2,31± 0,01	89	0,09 ± 0,1	0,04± 0,02
85%Albita- 15%Vidro	2,25± 0,01	86	0,22 ± 0,1	0,09± 0,07
80%Albita- 20%Vidro	2,23± 0,01	86	0,14 ± 0,1	0,06± 0,01
75%Albita- 25%Vidro	2,15± 0,01	83	0,17 ± 0,1	0,08± 0,05

De acordo com a norma brasileira NBR13818-1997, materiais cerâmicos para revestimentos cuja obtenção envolve a etapa de prensagem dividem-se em cinco grupos de acordo com a porcentagem de absorção de água. A tabela 5.5 indica os grupos e os intervalos permitidos de absorção de água para cada grupo:

Tabela 5.5. Porcentagem de absorção de água para materiais cerâmicos do grupo B (prensados) de acordo com a norma NBR13818-1997 [76]

	Classificação	Absorção de água (Abs)	Exemplo
Grupo B (prensado)	Bla	≤ 0,5%	Porcelanatos
	Blb	0,5% <Abs ≤ 3%	Grês
	Blla	3% <Abs ≤ 6%	Semi-Grês
	Bllb	6% <Abs ≤ 10%	Semi-Porosos
	Blll	> 10%	Porosos

Com base na tabela acima, o compósito vidro/albita apresenta absorção de água comparável aos dos porcelanatos; isso provavelmente ocorre devido à formação natural de vidro na superfície do material que contribui para a impermeabilização do mesmo.

5.2.2.1.4 Porosidade total

Com posse dos dados de tempo e temperatura de sinterização otimizados para cada composição, passou-se a estudar a microestrutura de cada composição a fim de se determinar em quais condições era possível obter a menor quantidade de porosidade total possível. Neste contexto, o termo “porosidade total” refere-se à soma das porosidades aberta (porosidade aparente) e fechada. Para tal, efetuaram-se tratamentos térmicos padronizados em amostras retangulares (10 mm x 70 mm x 7 mm) com composições variáveis de vidro de janela e albita. As medidas foram realizadas por meio do software gratuito Fiji, por meio da ferramenta Trainable Segmentation e contraste de cores. A Figura 5.9 mostra uma das imagens utilizadas para contagem de porosidade e a tabela 5.6 apresenta as composições e porosidade total encontradas para as amostras de albita/vidro. As temperaturas de tratamento foram escolhidas de acordo com a Tabela 5.3.

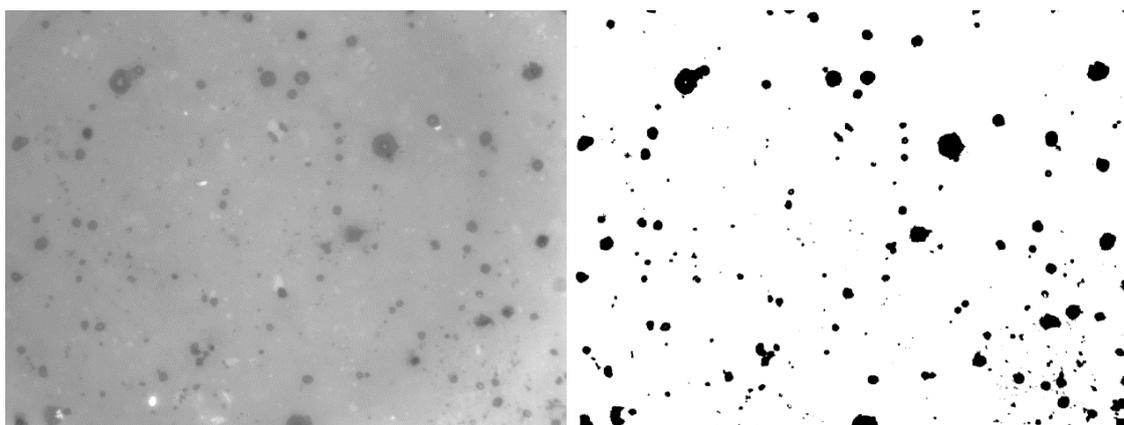


Figura 5.9. Exemplo de micrografia e contraste de imagem obtido por meio da ferramenta Trainable Segmentation, do software Fiji. A porcentagem em preto representa a porosidade.

Tabela 5.6. Composição e porosidade total encontradas nas amostras de albita/vidro de janela

Composição (albita/vidro de janela - % em peso)	Porosidade Total (%)
95%albita-5%vidro	10 ± 1
90%albita-10%vidro	12 ± 1
85%albita-15%vidro	13 ± 1
80%albita-20%vidro	15 ± 1
75%albita-25%vidro	17 ± 1

Como pode ser observado, a porosidade total aumenta à medida que a quantidade de vidro de janela aumenta na composição. A Figura 5.10 apresenta a microestrutura das amostras estudadas conforme relatado na Tabela 5.6.

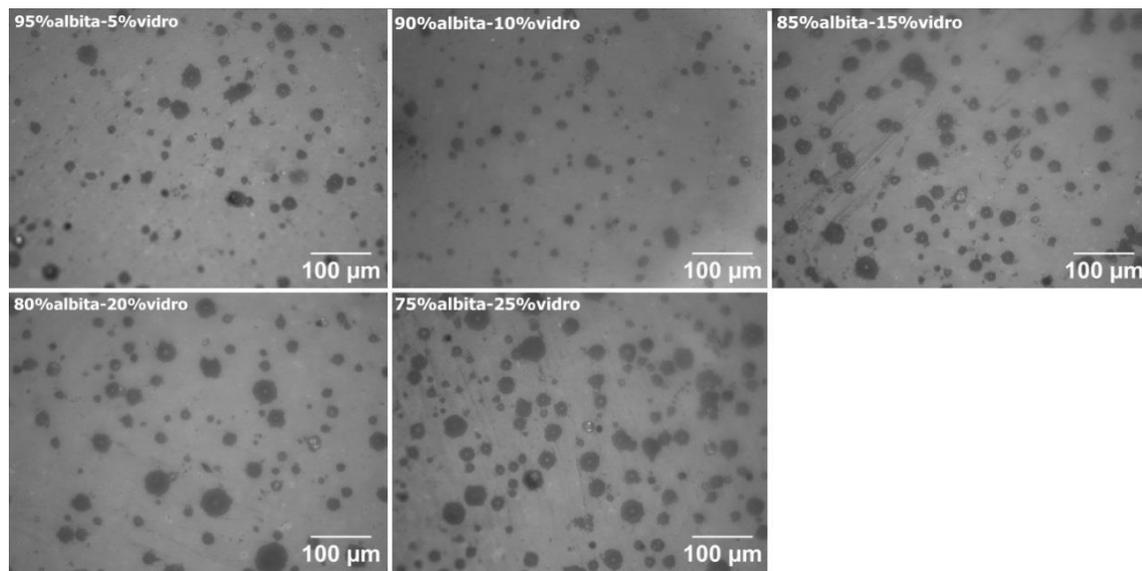


Figura 5.10. Microestruturas dos compósitos Albita/Vidro.

Observa-se que a maior parte dos poros tem formato de esferas “perfeitas”, assemelhando-se bastante a bolhas. Este tipo de porosidade indica a presença de degasing, ou seja, liberação de gases durante a queima, e é muito comum em amostras de vidro sinterizado. Esses gases ficam retidos e/ou dissolvidos na estrutura do vidro à temperatura ambiente e, quando este é submetido a temperaturas mais altas, o limite de solubilidade desses gases é excedido e eles são “liberados”. Entretanto, esse fenômeno ocorre geralmente quando grande parte do corpo já está em um elevado grau de densificação e, muitas vezes, estes gases não encontram saída para serem apropriadamente liberados e ficam retidos na estrutura, originando “bolhas”. Apesar deste tipo de porosidade ser majoritariamente do tipo fechada e não influenciar no índice de absorção de água do material, ela potencialmente afeta o desempenho mecânico do mesmo e deve ser evitada.

Estudos preliminares foram realizados especificamente com vidro de garrafa transparente a fim de determinar se estes liberariam uma menor quantidade de gases naturalmente devido ao seu processamento. Entretanto, algumas das amostras obtidas apresentaram baixa resistência mecânica, podendo, inclusive, serem quebradas manualmente. Nenhum teste mais profundo foi feito para se compreender exatamente o motivo deste fato ter

ocorrido, mas a hipótese mais plausível é a de que o vidro de garrafa utilizado nestes estudos poderia apresentar uma maior incidência de cristalização, o que interferiria no fluxo viscoso, comprometendo o processo de sinterização. Além disso, o objetivo do trabalho era usar vidro reciclado e, muitas vezes, não é possível identificar a origem do vidro (se ele é advindo de garrafa, janela, utensílios de cozinha, etc.). Portanto, procurou-se trabalhar com vidros de diversas fontes.

Entretanto, este acontecimento é interessante, pois prova que, mesmo em uma pequena quantidade, o vidro e seu processo de sinterização tem papel crucial na integridade das amostras aqui estudadas.

Sendo assim, apesar do vidro de janela auxiliar na densificação do compósito, fica claro que há uma quantidade limite para seu uso. Acima dessa quantidade, a porosidade gerada por *degassing* pode vir a ser um problema.

Devido a grande quantidade de porosidade em formato de bolhas, suspeitou-se que certa quantidade de impurezas poderia também estar dissolvida na albita causando *degassing*. Para confirmar esta hipótese, realizou-se tratamento térmico apenas com o pó da albita, em temperatura semelhante às utilizadas para a queima a fim de se promover a liberação de gases. Após esta etapa, nova moagem foi realizada e só então a albita foi misturada com vidro de janela para a obtenção das peças sinterizadas. A tabela 5.7 apresenta o resultado da porosidade total para uma composição otimizada utilizando-se deste pré-tratamento do pó de albita e a figura 5.11 mostra uma comparação entre duas microestruturas de mesma composição utilizando-se pó de albita sem tratamento e pó previamente tratado.

Tabela 5.7. Dados de condições de pré-tratamento e porosidade total para a composição otimizada de Albita/Vidro

Composição	Pré-tratamento do pó de albita (°C)	Porosidade total (%)
Albita/Vidro	1050	4,7 ± 0,2

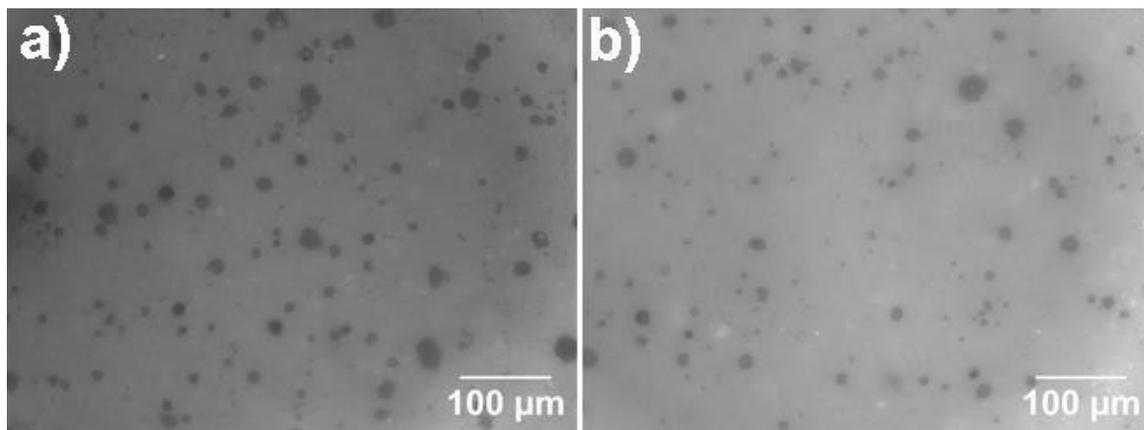


Figura 5.11. Comparação entre as microestruturas de compósitos com mesma composição utilizando-se de a) pó de albita sem tratamento e b) pó de albita com tratamento.

Como pode ser observado, a suposição de que parte do *degassing* observado nas amostras seria advindo da albita foi correta. A porosidade total das amostras chegou a um valor de 4,7%, metade do obtido anteriormente sem o pré-tratamento (Tabela 5.6).

Novas medidas de porosidade aparente e de absorção de água foram realizadas com todas as condições de processamento otimizadas (composição, prensagem, temperatura e tempo de patamar) para o compósito de Albita/Vidro e os resultados estão na Tabela 5.8. A Figura 5.12 apresenta micrografias da mesma amostra cujos resultados obtidos estão na Tabela 5.8. Uma amostra sinterizada do composto é apresentada na Figura 5.13.

Tabela 5.8. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água da amostra de Albita/Vidro obtida de acordo com todas as condições de processamento otimizadas

	Densidade (g/cm³)	Densidade relativa (%)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
Albita/Vidro	2,44 ± 0,01	95	0,16 ± 0,02	0,06 ± 0,01

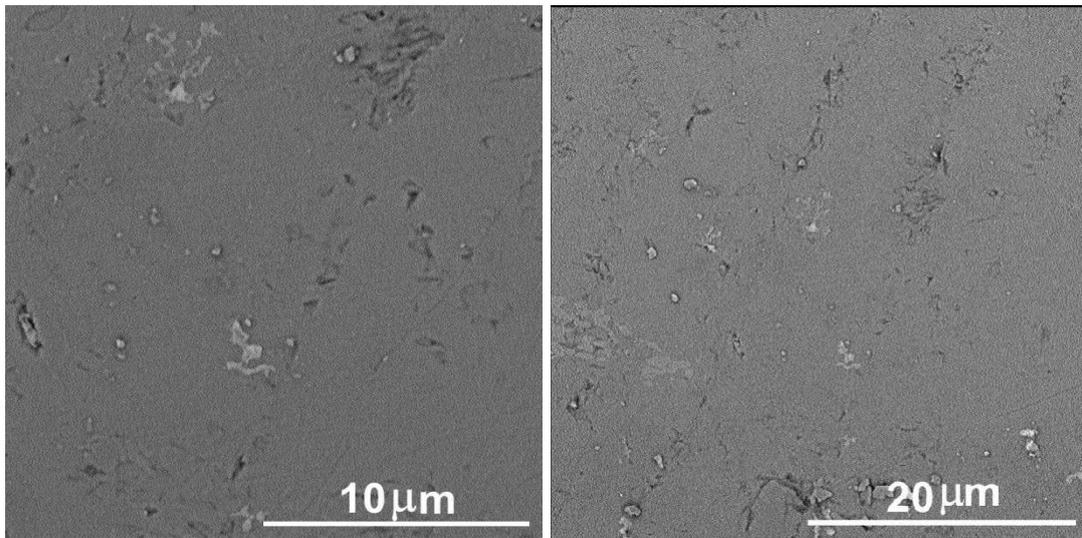


Figura 5.12. Micrografias do composto Albita/Vidro obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras cobertas por ouro, aumentos de 10000x e 5000x, respectivamente.

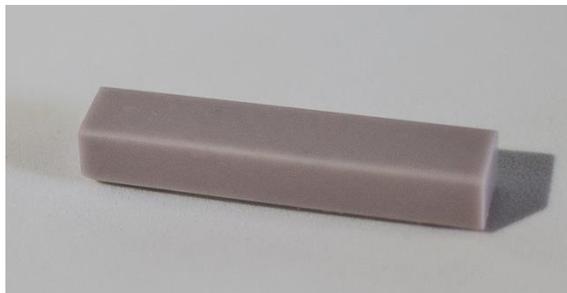


Figura 5.13. Amostra sinterizada do compósito albita/vidro.

As micrografias da Figura 5.12 apresentam homogeneidade e poucas imperfeições e porosidade visíveis, ao menos na superfície. Já a amostra de Albita/Vidro sinterizada apresenta superfície naturalmente espelhada, de tom que varia entre o cinza e o roxo.

5.2.2.2 Alumina/Vidro

5.2.2.2.1. Estudo de Composições

Também se estudou composições de Alumina/Vidro variando de 5 a 25% em peso de vidro de janela. A Figura 5.14 exibe as curvas de dilatometria e a tabela 5.9 os dados de temperatura para as composições contendo alumina/vidro:

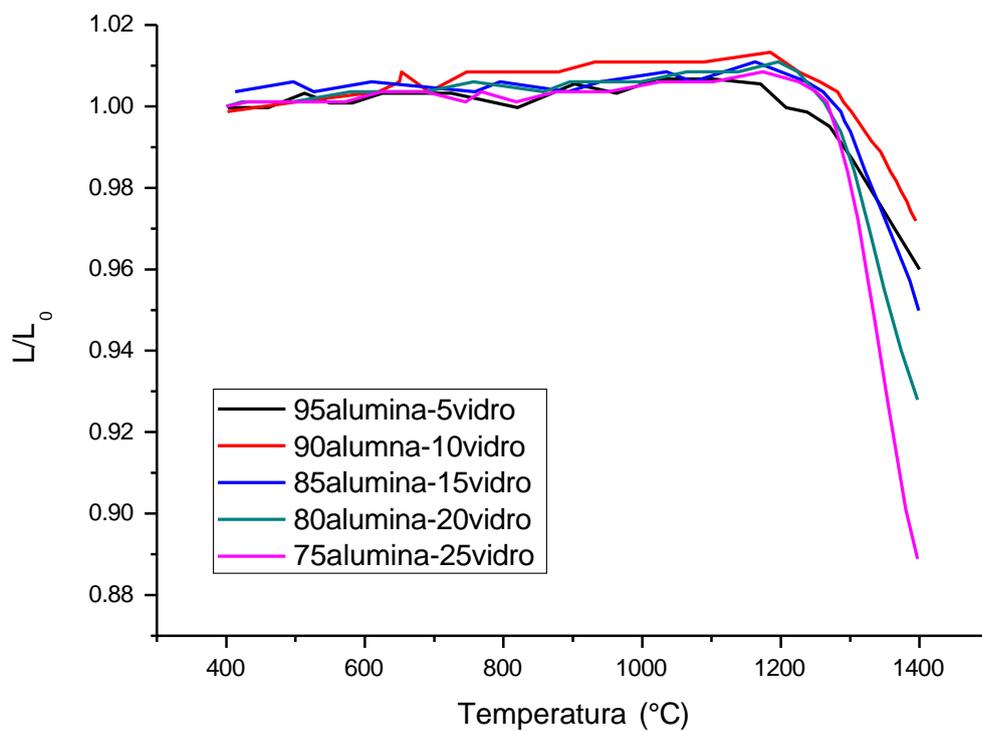


Figura 5.14. Curvas de dilatometria para composições variando a quantidade de alumina/vidro; temperatura máxima de 1400°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 5.9. Temperatura de sinterização para composições contendo entre 5-25% em peso de vidro (o restante sendo alumina) determinadas pelo dilatômetro óptico

Composição	Temperatura de sinterização (°C)
95% alumina – 5% vidro	-
90% alumina – 10% vidro	-
85% alumina – 15% vidro	1399
80% alumina – 20% vidro	1360
75% alumina – 25% vidro	1333

Observa-se da Tabela 5.9 temperaturas de sinterização substancialmente maiores do que as obtidas para os compósitos Albita/Vidro (Tabela 5.3). As temperaturas de sinterização das composições 1 e 2 não puderam ser detectadas devido a temperatura limite de operação do equipamento. Este aumento considerável nas temperaturas pode indicar algum grau de dissolução da alumina no vidro de janela, o que aumenta a viscosidade deste, bem como sua refratariedade.

5.2.2.2.2 Determinação de patamar de temperatura

De maneira semelhante aos testes realizados com os compósitos Albita/Vidro no item 5.2.2.2, estudou-se o comportamento de uma composição fixa de Alumina/Vidro (acima de 80% de alumina, o restante sendo vidro de janela) em função do tempo de tratamento térmico. Entretanto, estes testes foram realizados no forno Keith modelo KSK 88 11-3000 uma vez que não é recomendado utilizar patamar de temperaturas acima de 1200°C no dilatômetro óptico disponível no laboratório. A figura 5.15 apresenta curvas de dilatométrica

feitas até 1200°C e que indicam que o compósito Alumina/Vidro tem baixa retração mesmo em um patamar de 2h:

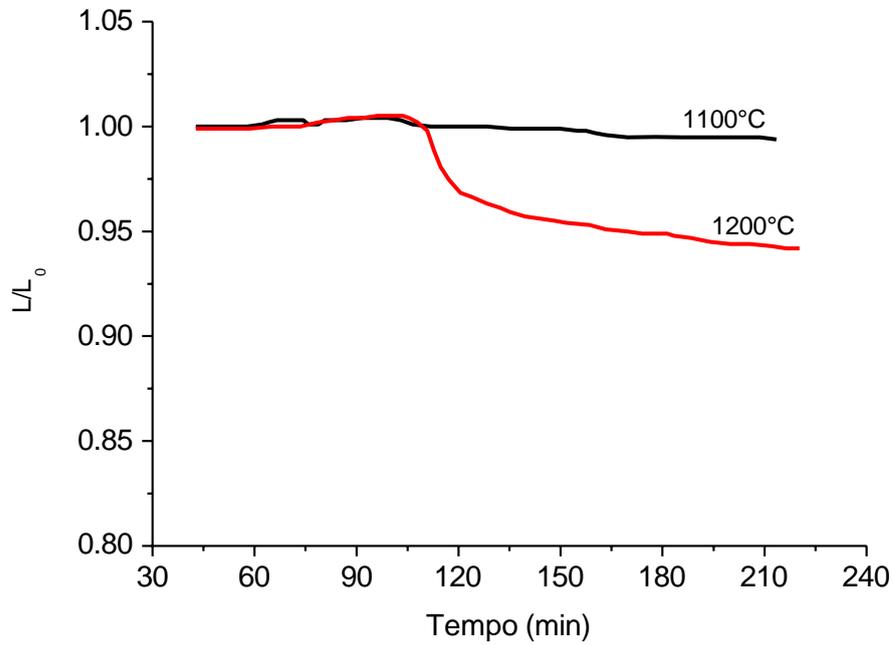


Figura 5.15. Curvas de dilatométrico da composição fixa de Alumina/Vidro em um patamar de 2h.

5.2.2.2.3 Densidade relativa e absorção de água

As mesmas medidas descritas no item 4.9 foram realizadas com as amostras de Alumina/Vidro. Os resultados obtidos são exibidos na tabela 5.10:

Tabela 5.10. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 5 à 25% em peso de vidro (o restante sendo alumina)

	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
95%alumina- 5%vidro	2,76 ± 0,06	71	17 ± 2	6,1 ± 0,9
90%alumina- 10%vidro	2,93 ± 0,02	77	7,5 ± 0,4	2,5 ± 0,2
85%alumina- 15%vidro	2,85 ± 0,01	76	2,7 ± 0,6	0,9 ± 0,2
80%alumina- 20%vidro	2,82 ± 0,07	77	6,9 ± 1,2	2,4 ± 0,5
75%alumina- 25%vidro	2,99 ± 0,01	83	0,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1

Apesar dos bons valores de absorção de água para as composições 3 e 5 (levando-se em conta a tabela 6.4), os valores de densidade relativa obtidos abaixo do ideal; isto indica porosidade total alta, especialmente para as amostras contendo maior quantidade de mineral.

Diversos artigos [77, 78, 79, 80] apontam temperaturas bastante altas para a sinterização de alumina pura, entre 1500 e 1700°C. Nossas composições contendo maior quantidade de alumina sinterizaram em 1400-1450°C, o que já é considerada uma temperatura muito alta para este tipo de produto. Sendo assim, procuramos trabalhar em outras frentes para que a porosidade total das amostras de Alumina/Vidro diminuísse nomeadamente na obtenção de compactos verdes com densidade relativa maior (através do uso de prensa isostática) e inserção de dopantes, como óxido de titânio (IV), que será discutido na próxima seção.

5.2.2.2.4 Porosidade total

Foram avaliadas as microestruturas das amostras de Alumina/Vidro com composições variando entre 5-25% em peso de vidro (o restante sendo alumina) a fim de se determinar suas porosidades totais. A tabela 5.11 indica os valores correspondentes, bem como os tratamentos térmicos utilizados:

Tabela 5.11. Composições contendo de 5 a 25% de vidro em peso (o restante sendo alumina) e suas respectivas porosidades totais

Composição (alumina/vidro de janela - % em peso)	Porosidade total (%)
95%alumina-5%vidro	29± 3
90%alumina-10%vidro	23± 1
85%alumina-15%vidro	24± 4
80%alumina-20%vidro	23± 2
75%alumina-25%vidro	16± 1

A Figura 5.16 apresenta as micrografias das amostras relatadas na Tabela 5.11:

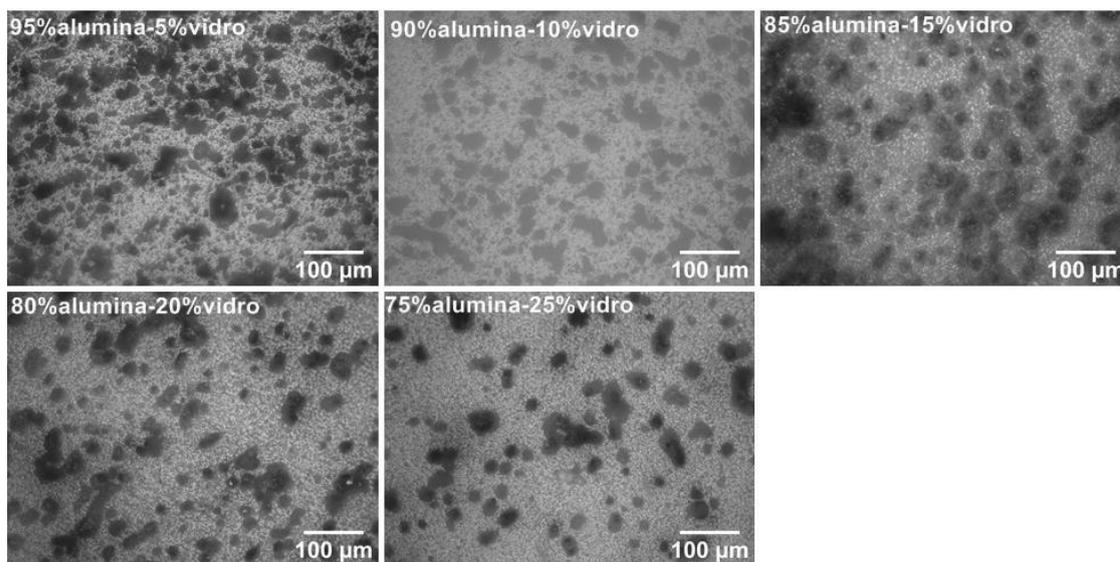


Figura 5.16. Microestruturas dos compósitos Alumina/Vidro.

Como já era esperado, tendo como base os resultados de densidade relativa (item 5.2.2.2.3), os valores de porosidade total para as amostras de Alumina/Vidro apresentaram valores bastante altos. Entretanto, ao contrário do observado para os compósitos Albita/Vidro, a porosidade diminui à medida que a quantidade de vidro aumenta, mesmo quando se considera o erro da medida. Uma hipótese pra esse comportamento pode ser devido às temperaturas de queima superiores utilizadas pra essas composições. Como a sinterização dos compósitos se inicia por volta de 1300-1350°C (Tabela 5.9) e o *degassing* do vidro é observado principalmente entre 800 e 1000°C (Figura 5.2), acredita-se que os gases liberados conseguem sair da estrutura antes da densificação do compósito.

Diversos artigos da literatura [77, 79, 80] estudam o uso de dopantes na sinterização de alumina pura. Sabe-se que no compósito estudado aqui, há a formação de três tipos de interações entre as partículas presentes, a saber: vidro-vidro, vidro-alumina e alumina-alumina. Por conta das temperaturas utilizadas neste estudo (1350-1400°C) serem inferiores às temperaturas normalmente utilizadas para sinterização de alumina pura (1500-1700°C), havia a possibilidade de uma parte das interações alumina-alumina estarem sinterizando de maneira incompleta. Uma das funções do vidro de janela é fluir

ao longo da amostra e preencher eventuais espaços vazios e poros. Entretanto, dada a alta quantidade de alumina presente neste compósito (acima de 70% em peso), é possível que a quantidade de vidro utilizada não tenha sido suficiente para preencher todos esses espaços. O tipo de porosidade (formato, distribuição) encontrada nas amostras de Alumina/Vidro difere daquela encontrada nas amostras Albita/Vidro (Figura 5.17). Na Figura da esquerda, os poros apresentam formato mais irregular, inclusive formando “caminhos” de poros ao longo da amostra.

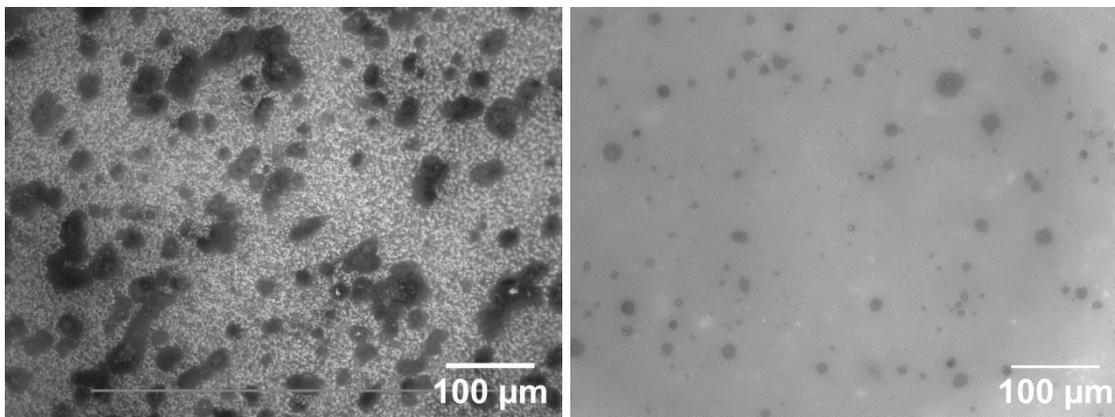


Figura 5.17. À esquerda, microestrutura de uma amostra contendo quantidade fixa em peso de alumina (o restante sendo vidro de janela), e à direita, uma amostra do compósito Albita/Vidro. As imagens foram obtidas com as mesmas condições.

Sendo assim, decidiu-se testar o uso de TiO_2 (óxido de titânio (IV)) como dopante. Lahiri *et al.* [80] propôs um mecanismo para a diminuição de porosidade em alumina por dopagem com TiO_2 : a incorporação de Ti^{4+} na rede de Al^{3+} gera vacâncias de cátions, o que favorece a difusão por contorno de grão e a difusão na rede.

Adicionou-se cerca de 0,75% e 1% em peso de óxido de titânio (IV) a uma composição fixa de Alumina/Vidro e os resultados estão na Tabela 5.12 e na Figura 5.18.

Tabela 5.12. Quantidades de TiO₂ adicionadas a uma composição fixa de Alumina/Vidro e as porosidade totais respectivas

Quantidade de TiO ₂ (% em peso)	Porosidade total (%)
0,75	20 ± 1
1,0	10± 2

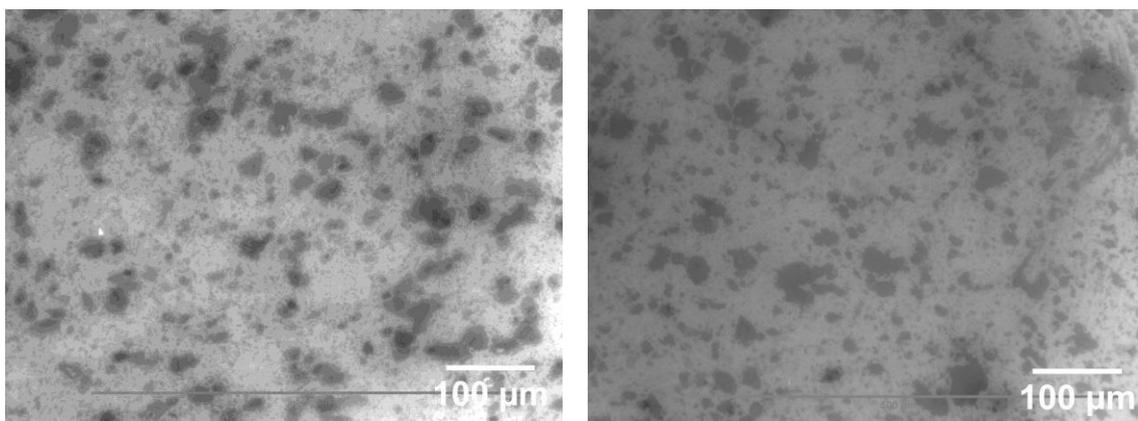


Figura 5.18. Amostra de composição fixa de Alumina/Vidro contendo 0,75% em peso de TiO₂ (esquerda) e 1% em peso de TiO₂ (direita).

Como pode ser observado, o uso de óxido de titânio (IV) diminui razoavelmente a porosidade nos compósitos Alumina/Vidro, especialmente com a adição de 1% em peso. Este comportamento também se reflete nos valores de densidade relativa e absorção de água determinados pelo método de Arquimedes (Tabela 5.11). Os resultados da composição dopada com 1% peso de TiO₂ (Tabela 5.12) foram obtidos para amostras processadas com todas as condições otimizadas. Vale ressaltar que nenhuma mudança foi notada no aspecto visual final das amostras que continham TiO₂ em sua composição (Figura 5.19)



Figura 5.19. Aspecto final da amostra contendo Alumina/Vidro.

Tabela 5.13. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras com composições fixas de Alumina/Vidro contendo 0,75 e 1% em peso de óxido de titânio (IV).

Adição de TiO₂ (%p)	Densidade (g/cm³)	Densidade Relativa (%)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
0,75	3,18 ± 0,01	83	0,18 ± 0,05	0,06 ± 0,02
1	3,19 ± 0,04	89	0,11 ± 0,01	0,03 ± 0,02

A tabela 5.13 exibe valores de porosidade aparente e absorção de água baixos, especialmente a composição dopada com 1% em peso de óxido de titânio (IV). Comparando-se os valores de porosidade aparente (Tabela 5.12) com os valores de porosidade total da Tabela 5.13, observa-se que as amostras de alumina/vidro apresentam uma maior quantidade de poros fechados. Os poros fechados, por sua vez, apesar de não influenciarem diretamente nos valores de absorção de água, diminuem a densidade relativa obtida e afetam as propriedades mecânicas do compósito, como será mostrado adiante. A Figura 5.20 apresenta micrografias da amostra de Alumina/Vidro dopada com 1% em peso de TiO₂:

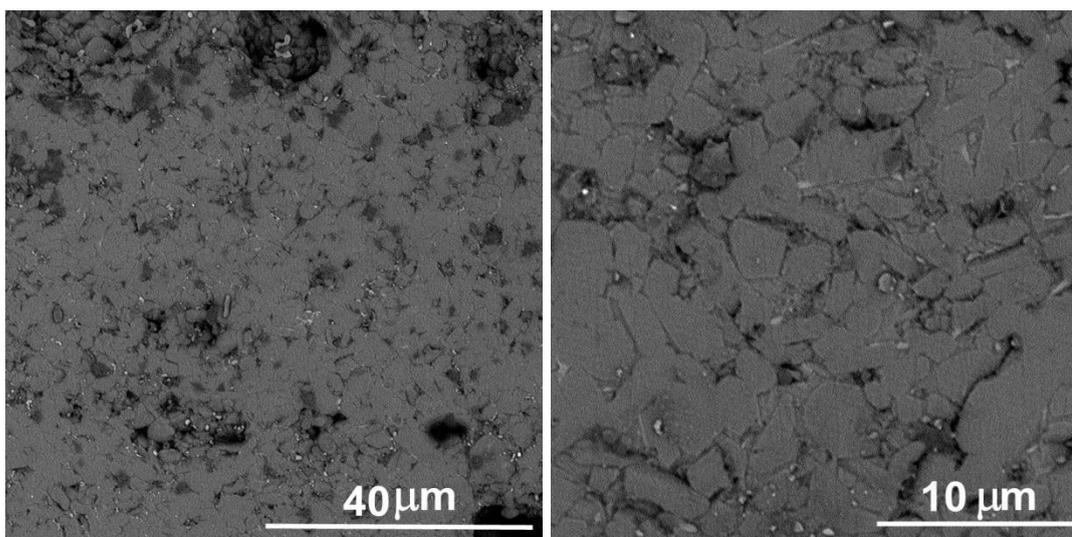


Figura 5.20. Micrografias do compósito Alumina/Vidro obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras recobertas com ouro, aumentos de 2500x e 7500x, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 5.20, o compósito Alumina/Vidro apresenta menor densificação e porosidade mais evidente do que a amostra de Albita/Vidro (Figura 5.10).

5.2.2.3 Petalita/Vidro

5.2.2.3.1 Estudo de Composições

Composições contendo entre 5 à 25% em peso de vidro de janela (o restante sendo petalita) foram estudadas de acordo com seu comportamento de sinterização (Figura 5.21). Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5.14:

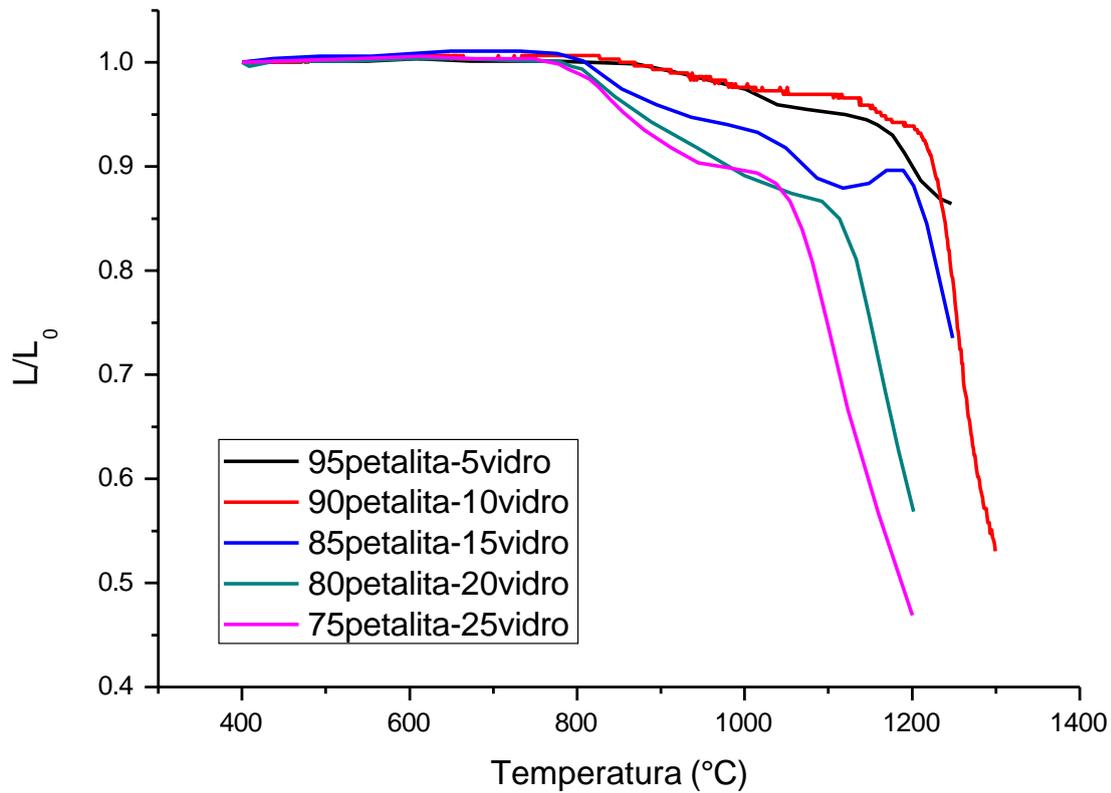


Figura 5.21. Curvas de dilatometria para composições variando a quantidade de petalita/vidro; temperatura máxima de 1300°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 5.14. Temperatura de sinterização para composições contendo 5-25% em peso de vidro (o restante sendo petalita)

Composição	Temperatura de sinterização (°C)
95%petalita-5%vidro	1163
90%petalita-10%vidro	1114
85%petalita-15%vidro	923
80%petalita-20%vidro	874
75%petalita-25%vidro	857

5.2.2.3.2 Determinação de patamar de temperatura

As medidas foram realizadas em dilatômetro óptico com composições fixas de Petalita/Vidro, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A figura 5.22 apresenta as curvas de dilatométrica obtidas para tempos de patamar de 1 e 2 horas:

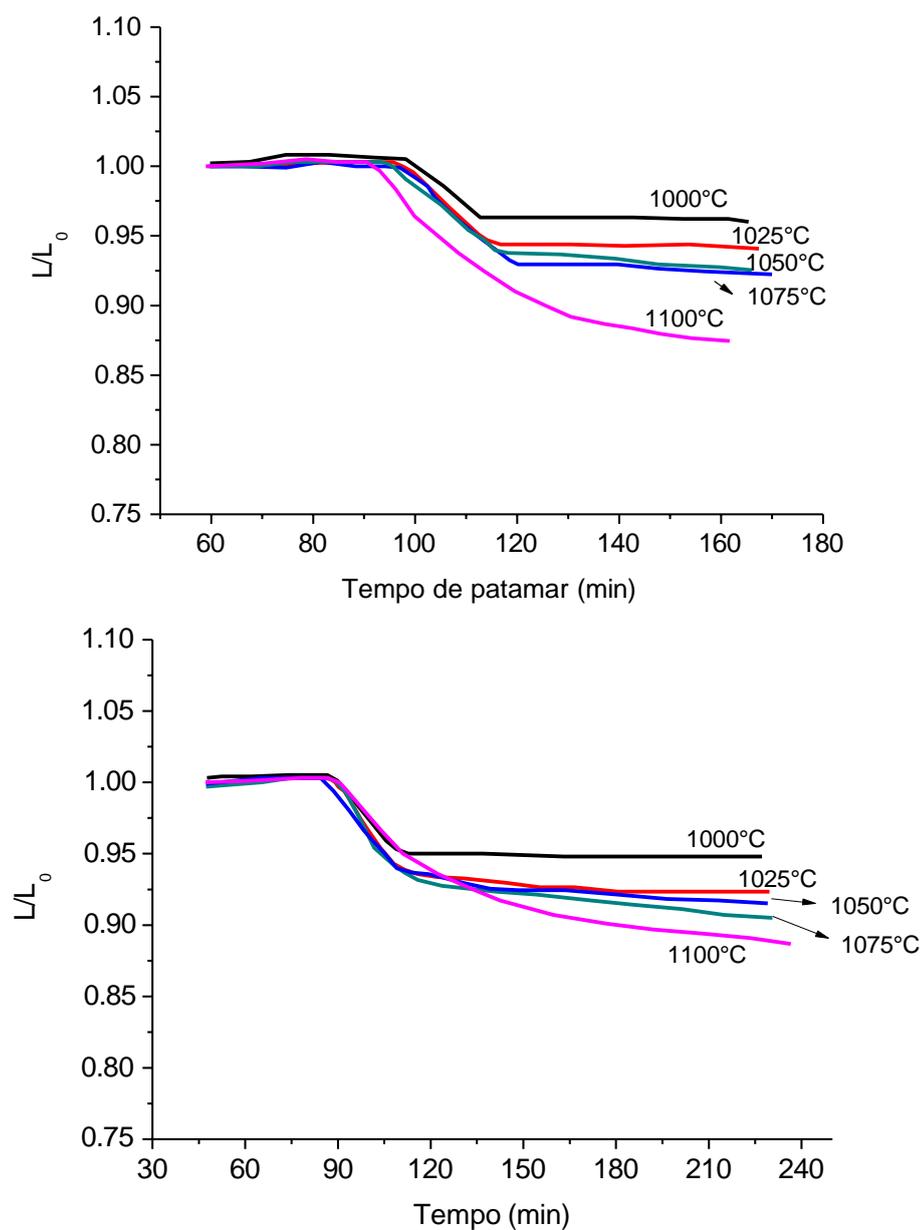


Figura 5.22. Curvas de dilatométrica de composição fixa (90% em peso de petalita, o restante sendo vidro) de Petalita/Vidro em diferentes temperaturas

de patamar. O primeiro gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 1h, enquanto o segundo gráfico apresenta curvas obtidas a um patamar de 2h.

De maneira similar aos compósitos de albita/vidro, os compósitos de petalita/vidro apresentam retração significativa e sem perda de forma em temperaturas até 1100°C. No geral, 1 hora de tratamento térmico é o suficiente para garantir uma boa densificação (ao menos, acima de 90%).

5.2.2.3.3 Densidade relativa e absorção de água

Os valores de densidade, densidade relativa, absorção de água, dentre outras propriedades importantes para materiais utilizados como revestimentos foram determinadas pelo método de Arquimedes (Tabela 5.15):

Tabela 5.15. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 5 à 25% em peso de vidro (o restante sendo petalita).

	Densidade (g/cm³)	Densidade Relativa (%)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
95%petalita- 5%vidro	2,11 ± 0,01	88	0,18 ± 0,02	0,09 ± 0,01
90%petalita- 10%vidro	2,07 ± 0,01	86	0,11 ± 0,08	0,05 ± 0,04
85%petalita- 15%vidro	2,08 ± 0,01	86	0,06 ± 0,06	0,03 ± 0,03
80%petalita- 20%vidro	2,02 ± 0,01	84	0,07 ± 0,05	0,03 ± 0,01
75%petalita- 25%vidro	2,07 ± 0,01	86	0,10 ± 0,02	0,05 ± 0,01

Os valores de absorção de água e porosidade aparente são bons e comparáveis aos valores de produtos comerciais. Semelhantemente aos compósitos Albita/Vidro, há aqui também a formação de um tipo de vidro que garante maior impermeabilização ao material. Entretanto, apesar desses pontos positivos, a densidade relativa dos compósitos ainda apresenta valores abaixo de 90%.

5.2.2.3.4 Porosidade total

Apesar de apresentar valores de porosidade aparente e absorção de água baixos, uma observação microestrutural dos compósitos Petalita/Vidro indicou a presença de *degasing* e de maneira ainda mais acentuada quando comparados aos compósitos Albita/Vidro. A Tabela 5.16 apresenta os valores de porosidade total para as composições estudadas e a figura 5.23 confirma a grande presença de *degasing* na microestrutura desses materiais.

Tabela 5.16. Composições contendo de 5 à 25% de vidro em peso (o restante sendo petalita) e suas respectivas porosidades totais

Composição	Porosidade total (%)
95%petalita-5%vidro	20 ± 1
90%petalita-10%vidro	22 ± 1
85%petalita-15%vidro	26 ± 1
80%petalita-20%vidro	27 ± 1
75%petalita-25%vidro	32 ± 1

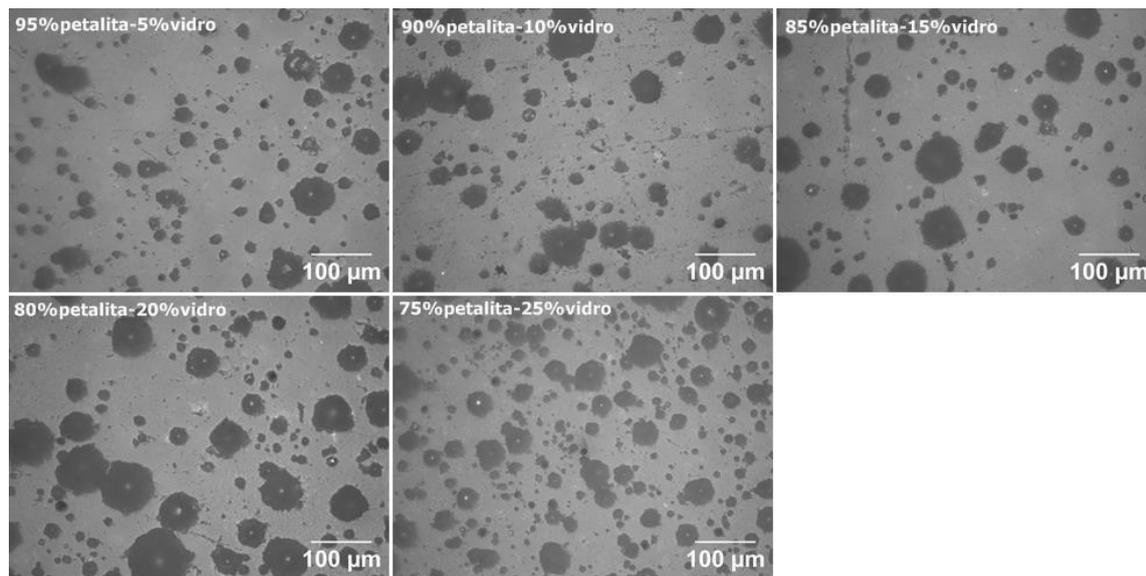


Figura 5.23. Microestruturas de compósitos Petalita/Vidro para várias composições.

Este mesmo problema já havia sido detectado anteriormente com os compósitos de Albita/Vidro e a solução utilizada foi a mesma: submeter o pó de petalita puro a um pré-tratamento para liberação de gases. A tabela 5.17 e a Figura 5.24 mostram, respectivamente, os dados de porosidade total com o pó tratado previamente e as microestruturas dos compósitos:

Tabela 5.17. Temperatura de pré-tratamento para o pó de petalita e porosidades totais encontradas para composições fixas do compósito Petalita/Vidro

Pré-tratamento (°C)	Porosidade total (%)
1025	12 ± 1
1050	7 ± 2
1075	5 ± 1

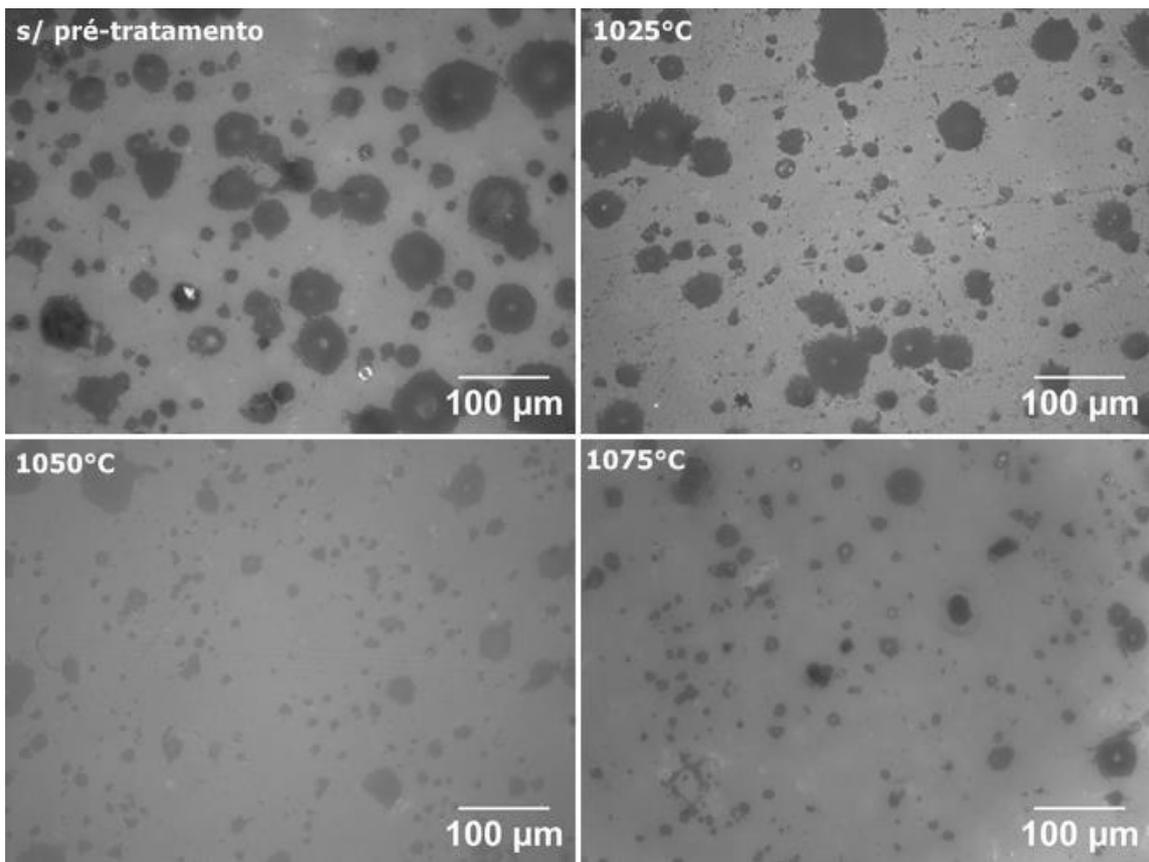


Figura 5.24. Microestruturas de compósitos Petalita/Vidro cujo pó de petalita foi submetido a diferentes temperaturas de pré-tratamento pra liberação de gases.

Como pode ser observado na figura 5.24, o pré-tratamento diminuiu consideravelmente a presença de “bolhas” na microestrutura dos compósitos, o que indica presença de *degasing*.

Os resultados de densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água para a amostra de Petalita/Vidro, obtida com condições de processamento otimizadas, são apresentados na Tabela 5.18, a Figura 5.25 apresenta micrografias da amostra cujos resultados estão na Tabela 5.18 e a Figura 5.26 apresenta o aspecto visual da amostra de Petalita/Vidro.

Tabela 5.18. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água para amostra de Petalita/Vidro obtida com todas as condições de processamento otimizadas

	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de água (%)
Petalita/Vidro	2,29 ± 0,01	94	0,04 ± 0,02	0,01 ± 0,01

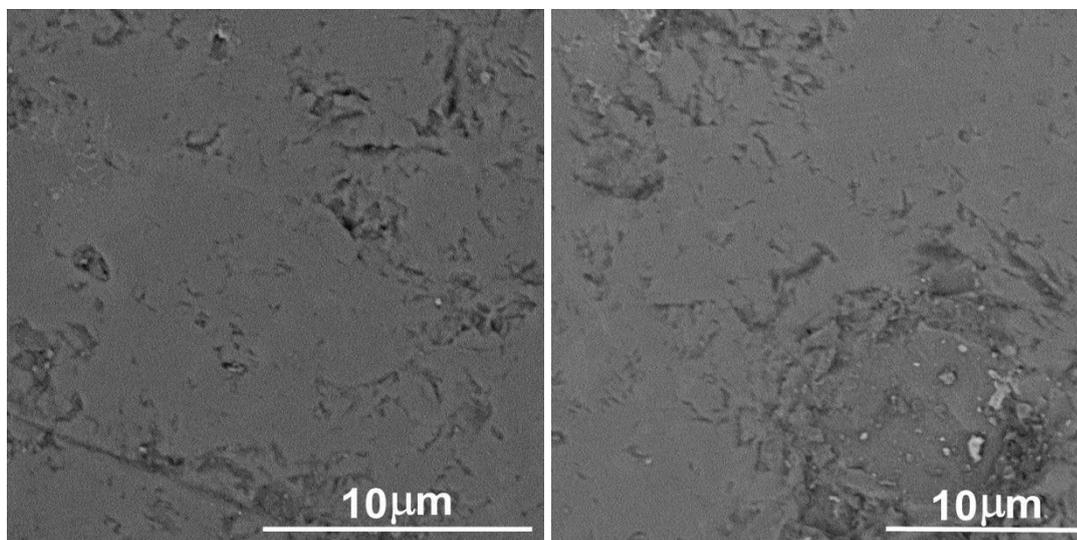


Figura 5.25. Micrografias da amostra Petalita/Vidro obtidas por meio de microscopia eletrônico de varredura (MEV). Amostras recobertas com ouro, aumentos de 10000x e 7500x, respectivamente.



Figura 5.26. Aspecto final da amostra de Petalita/Vidro.

No geral, a microestrutura do compósito Petalita/Vidro apresenta boa densificação, mas alguns pontos de porosidade ainda podem ser observados. O aspecto final da amostra sinterizada apresenta aparência opaca e predominantemente branca.

5.2.2.4 Quartzo/Vidro

5.2.2.4.1 Estudo de Composições

Estudou-se o comportamento de compósitos Quartzo/Vidro com composições variando de 80-90% em peso de quartzo. As curvas de dilatométrica da Figura 5.27 ilustram o comportamento de sinterização dessas amostras:

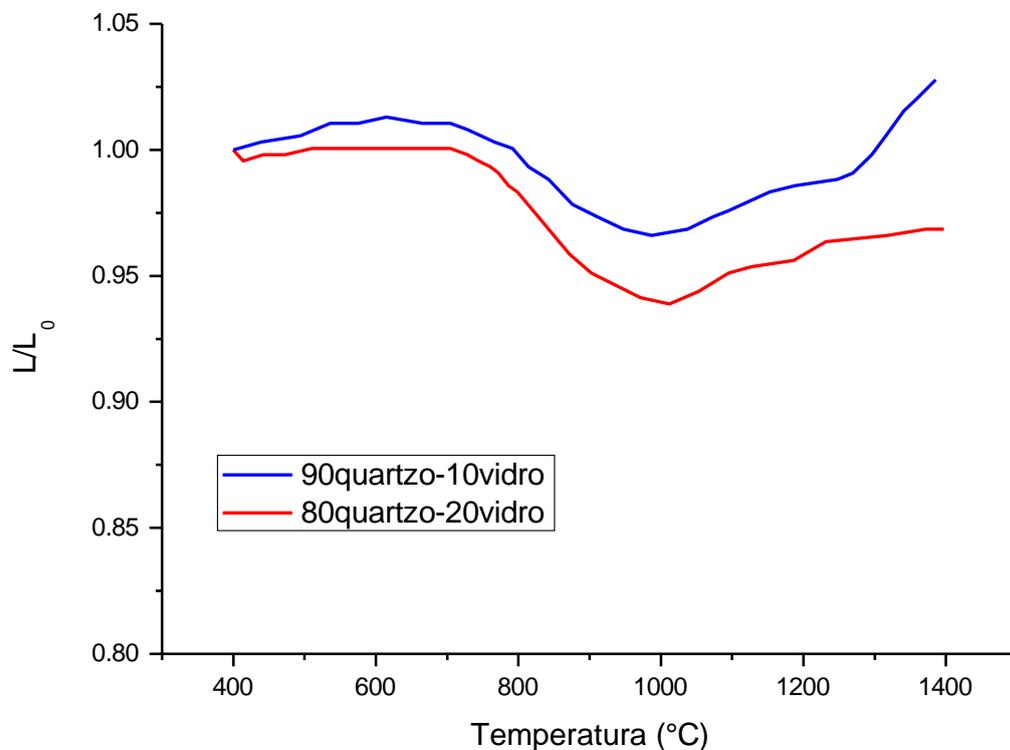


Figura 5.27. Curvas de dilatométrica para amostras contendo de 90 e 80% em

peso de quartzo (o restante sendo vidro). Temperatura máxima de 1400°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Uma breve análise da Figura 5.27 indica um comportamento bastante diferente quando comparado aos compósitos de vidro/minerais estudados anteriormente. Independente da composição, os compósitos de Quartzo/Vidro apresentam baixa densificação, sendo inferior a 5%. A Figura 5.28, que apresenta a curva de aquecimento e resfriamento para uma composição 90% em peso de quartzo (e 10% em peso de vidro) indica um evento não esperado: mesmo após o fim do processo de sinterização, tem-se uma retração linear de apenas 1% em comparação ao compacto verde.

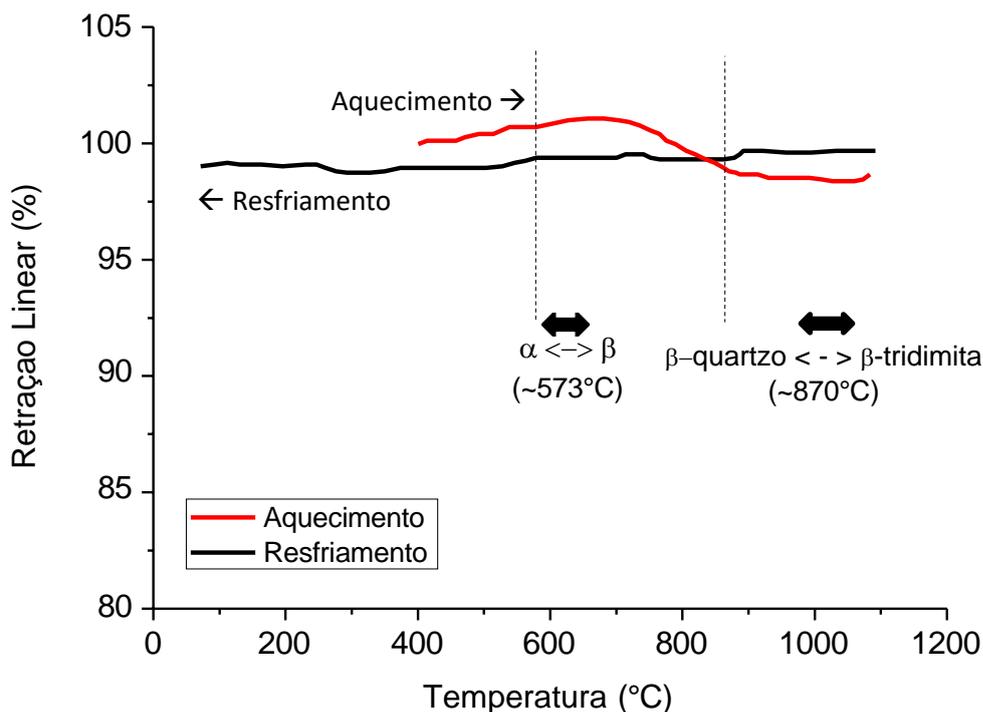


Figura 5.28. Retração linear em função da temperatura para um compósito Quartzo/Vidro.

Estas variações incomuns de volume são atribuídas às diversas transformações de fase observadas para o quartzo, a saber (Tabela 5.19):

Tabela 5.19. Transformações de fase do quartzo e variação de densidade [39]

Temperatura	Transformação	Varição de densidade (g/cm ³)
573°C	α -quartzo (trigonal) \leftrightarrow β -quartzo (hexagonal)	2,65 – 2,53
870°C	β -quartzo (hexagonal) \leftrightarrow β -tridimita (hexagonal)	2,53 – 2,28
1470°C	β -tridimita (hexagonal) \leftrightarrow β -cristobalita (cúbica)	2,28 – 2,33

Todas as transformações de fase ocorrem com variação considerável de densidade, em especial, a transformação do quartzo alfa-beta, por volta de 575°C. Tal transformação torna-se ainda mais problemática durante o resfriamento, pois introduz um alto grau de tensões ao corpo previamente sinterizado devido à ocorrência de uma acentuada contração de volume. Estes acontecimentos influenciam significativamente na obtenção de um material com alta densidade relativa, mesmo em composições com maior quantidade de vidro, como será mostrado adiante.

5.2.2.4.2 Determinação do patamar de temperatura

A expansão dos compósitos de quartzo também foi observada em tratamentos isotérmicos. As curvas de dilatométrica em função do tempo são apresentadas na Figura 5.29. Em todas as condições estudadas, a retração

observada para os compósitos de quartzo é baixa, muitas vezes até inexistente. As amostras também apresentaram aspecto friável e frágil.

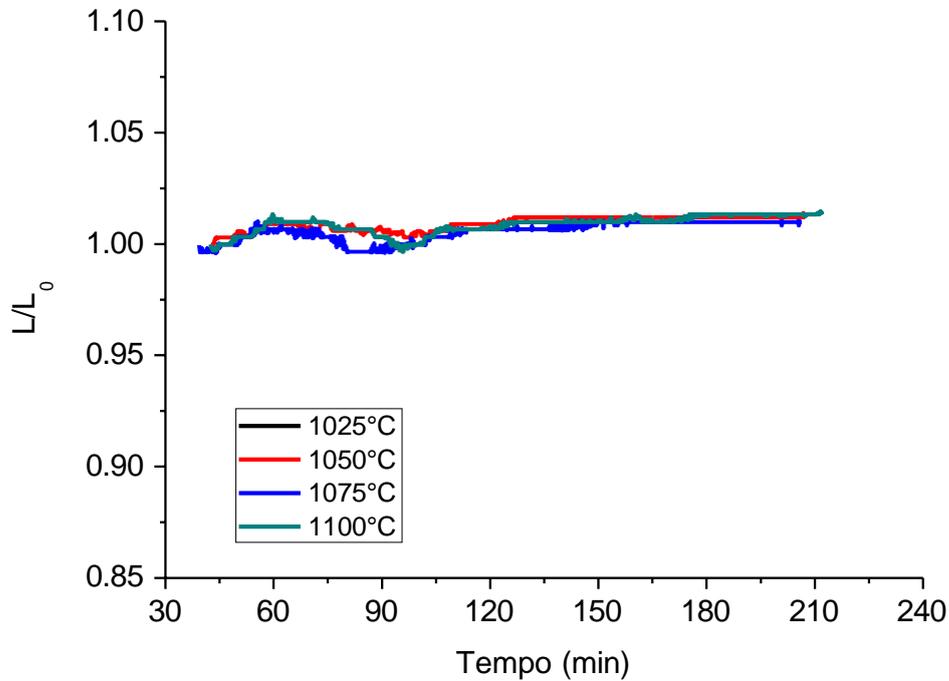


Figura 5.29. Curvas de dilatométrica de composição fixa de Quartzo/Vidro submetidas a diferentes temperaturas em um patamar de 2h.

5.2.2.4.3 Densidade relativa e absorção de água

As consequências da expansão durante a queima e resfriamento dos compósitos de Quartzo/Vidro podem ser vistos de maneira bastante clara nos resultados das medidas de densidade pelo método de Arquimedes (Tabela 5.20):

Tabela 5.20. Densidade relativa, porosidade aparente e absorção de água de amostras contendo de 10 a 30% em peso de vidro de janela (o restante sendo quartzo)

	Densidade (g/cm³)	Densidade Relativa (%)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
90%quartzo- 10%vidro	1,44 ±0,02	54	29,0 ± 3	20,4 ± 0,8
80%quartzo- 20%vidro	1,48 ± 0,01	57	28 ± 1	18,7 ± 0,3
75%quartzo- 25%vidro	1,59 ± 0,03	61	23 ± 2	14,7 ± 1,4
70%quartzo- 30%vidro	1,63 ± 0,02	63	20 ± 1	12,3 ± 0,3

Além da baixa densidade relativa, temos valores elevados de porosidade aparente e índice de absorção de água. Segundo a norma NBR13818-1997, que estabelece diretrizes para as propriedades de materiais de revestimento, o valor máximo de absorção de água para que um material possa ser usado como tal é de 10% para o caso de cerâmicas do grupo semi-porosos (Tabela 5.4). Esta tese objetiva o desenvolvimento de um compósito voltado para aplicações mais nobres e, como consequência, tínhamos como objetivo a obtenção de os valores de absorção de água menores (de preferência inferiores a 1%). Entretanto, todos estes valores são coerentes com as curvas de dilatométrica das figuras 5.28 e 5.29: um material que apresenta uma retração linear de apenas 1% provavelmente tem grandes espaços vazios na sua microestrutura, bem como grande quantidade de poros abertos e, portanto, alta absorção de água.

5.2.2.4.4 Porosidade total

Repetidos testes foram realizados com os compósitos de Quartzo/Vidro variando-se a composição, temperatura e pressão de prensagem; em nenhuma das condições testadas foram obtidos valores aceitáveis de porosidade. A Figura 5.30 apresenta as microestruturas obtidas para composições indo de 90 à 70% em peso de quartzo:

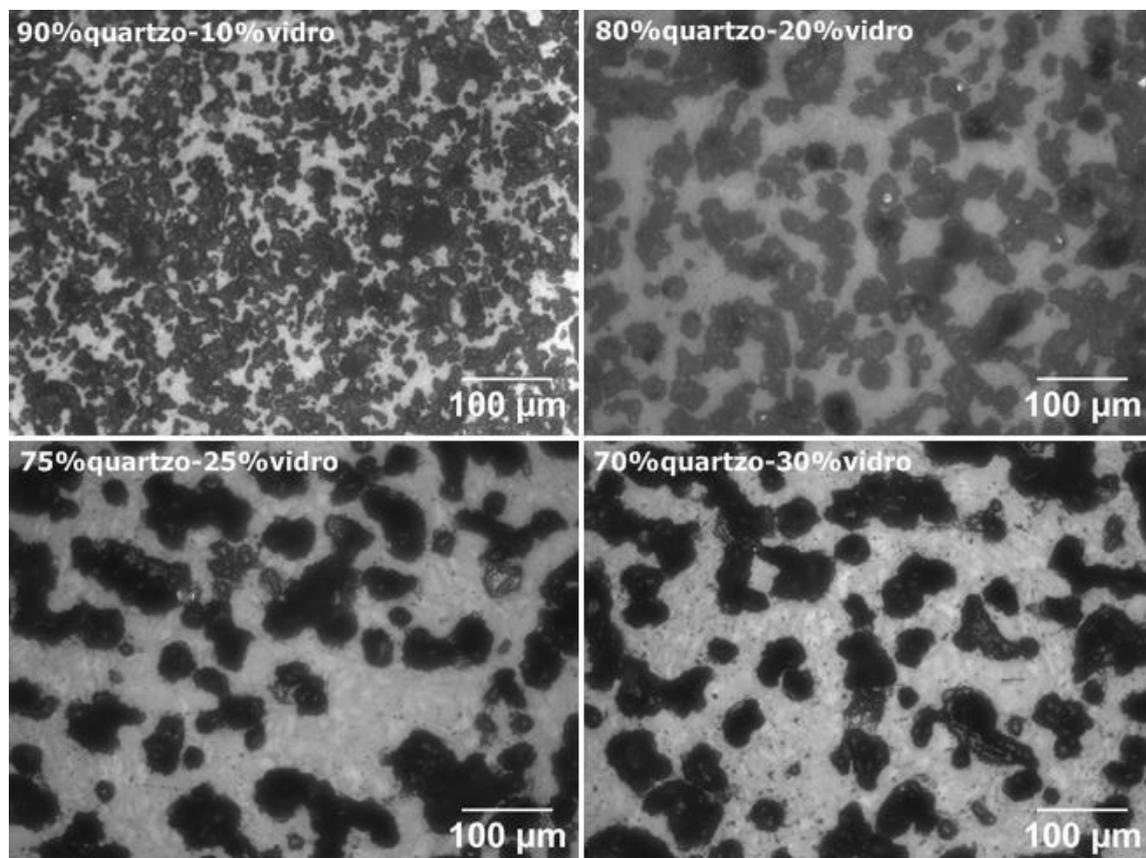


Figura 5.30. Microestruturas de composições contendo entre 90 a 70% em peso de quartzo (o restante sendo vidro de janela).

As micrografias apresentadas na Figura 5.30 explicitam o problema encontrado nos compósitos de Quartzo/Vidro: as sucessivas transformações de fase e, conseqüentemente, de volume, resultam em extensos espaços vazios

no formato de “vincos” na estrutura do material. O uso de maiores quantidades de vidro melhora o problema visualmente, mas ainda não é capaz de melhorar quaisquer propriedades do material.

As amostras tratadas termicamente acima de 1350°C quebravam-se facilmente após a queima, indicando a fragilidade do compósito obtido, possivelmente devido às mudanças de volume que ocorrem por volta de 1470°C decorrente da transformação de fase β -tridimita (hexagonal) \leftrightarrow β -cristobalita (cúbica).

A Figura 5.31 apresenta o aspecto final da amostra de Quartzo/Vidro. Nota-se que suas dimensões são maiores do que as outras amostras sinterizadas.



Figura 5.31. Aspecto final da amostra de Quartzo/Vidro sinterizada.

5.3 Caracterização

Uma vez otimizados os parâmetros de obtenção dos compósitos minerais/vidro de janela (tais como: temperatura de sinterização, tempo de tratamento térmico, e suas propriedades gerais, tais como porosidade, densidade relativa e absorção de água), o próximo passo foi determinar

algumas propriedades importantes para o uso desses materiais como revestimentos e pedras de bancada.

Os testes descritos nos próximos itens seguiram normas americanas e brasileiras recomendadas para materiais cerâmicos e/ou vítreos sinterizados e utilizados como revestimentos. No geral, os testes recomendados em ambos os tipos de norma requerem os mesmos procedimentos. Qualquer adaptação realizada foi mencionada no item referente àquele procedimento experimental.

Os testes se dividiram em três frentes: propriedades mecânicas (dureza, K_c e resistência à flexão), resistência ao choque térmico e resistência ao ataque químico. Os resultados obtidos destes testes foram comparados aos valores apresentados por produtos comerciais, sendo eles naturais (mármore, granito) ou sintéticos (Caesarstone®, Silestone®, Dekton®, etc).

5.3.1 Propriedades Mecânicas

Materiais podem ter suas aplicações limitadas caso seu desempenho mecânico não esteja de acordo com valores mínimos estabelecidos. No caso de materiais cerâmicos e vítreos como revestimento, a atenção a este fato torna-se ainda mais importante por se tratar de materiais frágeis suscetíveis a trincas e fraturas catastróficas. Os testes descritos a seguir tiveram como principal objetivo a determinação de algumas propriedades mecânicas importantes, bem como a avaliação e comparação dos resultados obtidos com alguns materiais já disponíveis no mercado.

5.3.1.1 Dureza e K_c (Vickers)

Testes de dureza Vickers foram realizados nas quatro composições estudadas de acordo com a norma ASTM C1327-08. Os compósitos Alumina/Vidro e Quartzó/Vidro apresentaram uma quantidade razoavelmente grande de porosidade na superfície após o processo de desbaste e polimento, o que exigiu ainda maior atenção na realização dos testes. Buscou-se realizar a indentação em áreas sem a presença de poros, a fim de que a medida sofresse o mínimo de interferência.

Os valores de dureza de produtos comerciais, bem como os valores de dureza e K_c obtidos neste teste são listados nas Tabelas 5.21 e 5.22.

Tabela 5.21. Valores de dureza para alguns dos materiais comumente comercializados (valores retirados de [81] e [61])

Material Comercial	Dureza (GPa)
Mármore	3-5
Granito	8-11
Material comercial matriz polimérica	9

Tabela 5.22. Valores de dureza e K_c para as composições estudadas

Composições	Dureza (GPa)	K_c (MPa.m ^{1/2})
Albita/Vidro	8,2 ± 0,3	1,8 ± 0,5
Alumina/Vidro	9,8 ± 0,4	-
Petalita/Vidro	8,6 ± 0,8	1,2 ± 0,1
Quartzo/Vidro	9,2 ± 0,7	-

Os valores de K_c foram determinados considerando-se trincas do tipo Palmqvist, de acordo com a análise de parâmetros l (comprimento da trinca) e a (comprimento da impressão da indentação) proposta por Niihara [82]. De acordo com essa análise, para impressões que geram $0,25 \leq l/a \leq 2,5$, as trincas podem ser consideradas do tipo Palmqvist. A expressão 5.1 apresenta a equação utilizada nos cálculos de K_c :

$$K_c = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{H}{E\phi}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{Ha^2}{\phi}\right) \quad (5.1)$$

Onde:

a = distância que corresponde à metade da impressão produzida pelo indentador, l = comprimento da trinca, E = módulo elástico, H_v = dureza e ϕ = fator de restrição (~3).

Os valores de K_c dos compósitos quartzo/vidro e quartzo/alumina não puderam ser determinados com precisão por meio da técnica utilizada devido a grande quantidade de porosidade e imperfeições na superfície das duas amostras. A amostra de quartzo/vidro, como visto nas micrografias da Figura 5.27, apresentam quantidade excessiva de porosidade, enquanto as amostras

alumina/vidro apresentam um grande nível de rugosidade, o que dificultou as identificações das trincas geradas pela indentação.

Os valores obtidos para dureza das composições estudadas são comparáveis aos valores de materiais comerciais, tanto naturais, quanto sintéticos. Como dito anteriormente, não foi possível encontrar valores de K_c para nenhum dos materiais comerciais. Vale ressaltar também que o valor de K_c para as amostras estudadas é obtido por indentação Vickers e deve ser interpretado como uma estimativa do valor real e jamais como valores absolutos, visto a quantidade de trabalhos na literatura [83] que apontam inconsistências na determinação de K_c por esta técnica.

5.3.1.2 Testes de Resistência a Flexão em 4 pontos de carregamento

Foram escolhidas as melhores condições de processamento e composição para cada conjunto de compósitos. A tabela 5.23 indica os valores obtidos para as amostras vidro/mineral e o valor médio da resistência à flexão para produtos comerciais de superfícies de quartzo (*engineered stones*), e a Figura 5.32 apresenta as curvas tensão-deformação.

Tabela 5.23 Composições e valores de resistência à flexão. Valor médio para o produto comercial para comparação

Composição	Resistência à Flexão - 4 pontos (MPa)
<i>Dekton®</i>	59-67
<i>Vidro de janela sinterizado</i>	39 ± 6
Albita/Vidro	57 ± 2
Alumina/Vidro	115 ± 2
Petalita/Vidro	39 ± 1
Quartzo/Vidro	18 ± 2

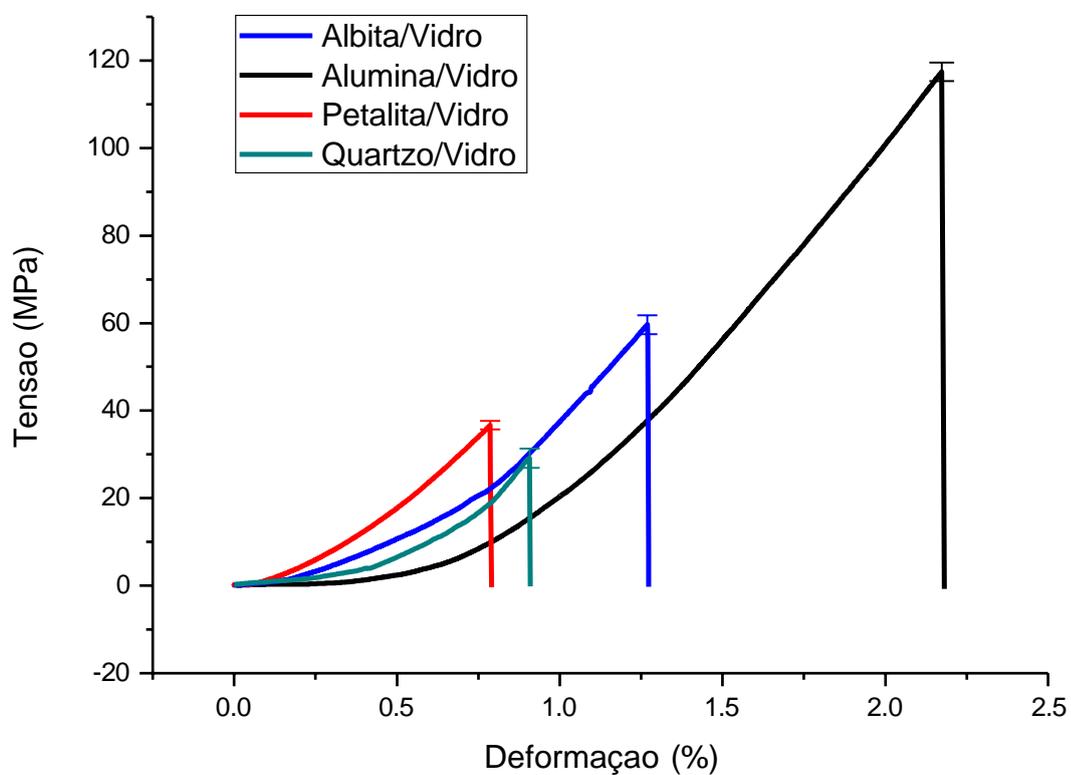


Figura 5.32. Curvas de tensão-deformação para as composições estudadas.

Os valores de resistência a flexão foram calculados de acordo com a expressão 5.2, indicada a seguir:

$$S = \frac{3 PL}{4 bd^2} \quad (5.2)$$

Onde: P = Força de ruptura, L = Distância entre os pontos, b = Largura do corpo de prova, d = Espessura do corpo de prova

Como se pode observar, os compósitos contendo albita apresentam valores de resistência à flexão próximos aos materiais comerciais. Já o compósito contendo alumina apresentou resistência à flexão duas vezes superior.

O compósito contendo quartzo/vidro apresenta a menor resistência a flexão dentre os materiais testados, o que já era esperado dada a alta porosidade presente nesta composição. Entretanto, a resistência a flexão dos compósitos contendo petalita também apresentou valores relativamente baixos. Para comparação, a resistência a flexão de amostras contendo apenas vidro de janela sinterizado (do mesmo *batch* utilizado em todos os estudos apresentados aqui) é de 39 (± 6) MPa, um valor comparável ao obtido para o compósito petalita/vidro, mesmo considerando o erro da medida.

Sabe-se que a porosidade tem uma grande influência em quase todas as propriedades mecânicas de um material, inclusive na resistência à flexão. A expressão 3.9 (como visto no item 3.6.1. da revisão bibliográfica) indica como a porosidade afeta a resistência de um material [39]:

$$S = S_0 \exp(-nP) \quad (3.9)$$

Onde: S = resistência à flexão do material, S_0 = resistência à flexão do mesmo material sem poros, n = constante com valor entre 4-7, P = porosidade

Considerando $n = 5,5$ (valor médio), a tabela 5.24 apresenta a redução estimada nos valores de resistência a flexão dos compósitos causada pela porosidade, enquanto a Figura 5.33 apresenta um gráfico com a comparação dos valores entre S_0 (resistência à flexão estimada do material 100% densificado) e S (resistência à flexão medida):

Tabela 5.24. Redução no valor de resistência à flexão considerando-se apenas a influência da porosidade

Composição	Estimativa da resistência à flexão para um material 100% densificado (MPa)	Redução no valor de S (em %, com base na tabela 6.23)
Albita/Vidro	74	23
Alumina/Vidro	199	42
Petalita/Vidro	52	25
Quartzo/Vidro	145	81

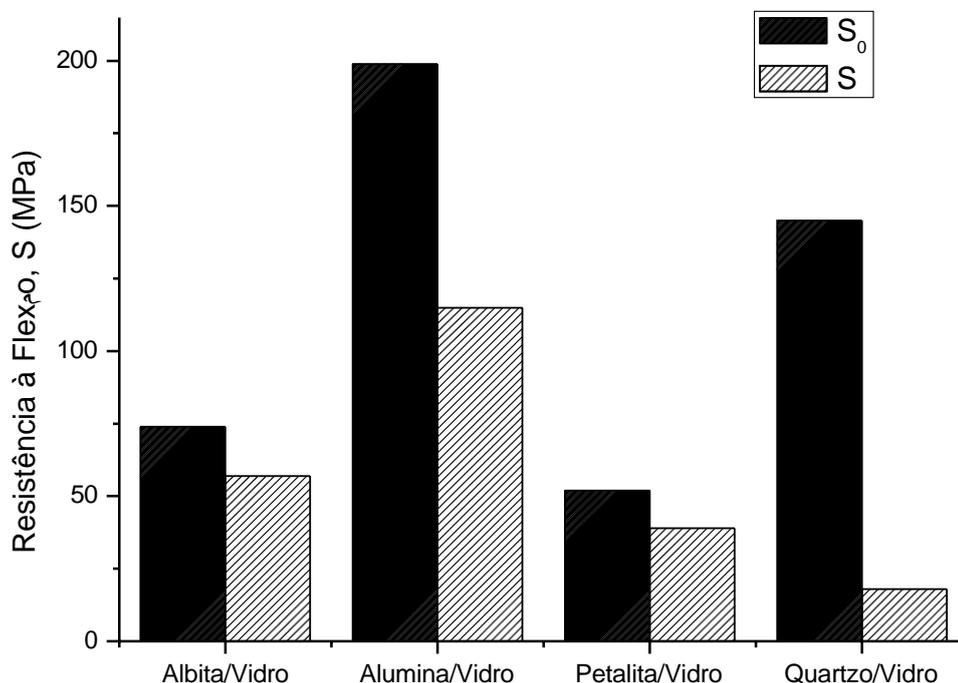


Figura 5.33. Gráfico de barras comparando valores de S_0 (S_0 (resistência à flexão estimada do material 100% densificado) e S (resistência à flexão da Figura 5.32) para as composições estudadas.

De acordo com os valores obtidos na Tabela 5.24, o valor de resistência para uma amostra de petalita/vidro 100% densificada seria de 52 MPa, o que é um valor razoavelmente baixo quando comparado aos dos outros compósitos 100% densificados. Sendo assim, a porosidade presente na amostra, apesar de ter uma influência importante na resistência do compósito petalita/vidro, não é o único fator responsável pelo baixo valor obtido.

Uma outra justificativa pode estar nas tensões residuais existentes neste material compósito. Tais valores foram estimados de acordo com a expressão 5.4 deduzida por Hsueh e Becher [84] e baseada no modelo de Eshelby [85] para inclusões esféricas:

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \frac{(\alpha_m - \alpha_e) \cdot \Delta T}{\frac{1}{3K_e} + \frac{1}{4(1-f)G_m} + \frac{f}{3(1-f)K_m}} \quad (5.4)$$

Onde: α = coeficiente de expansão térmica, ΔT = intervalo de temperaturas em que as tensões internas se desenvolvem, K = *bulk modulus* ou módulo volumétrico, G = módulo de cisalhamento, f = fração volumétrica de inclusões, e = subscrito que se refere as inclusões, m = subscrito que se refere a matriz.

Os valores estimados para cada compósito são apresentados na Tabela 5.25:

Tabela 5.25. Valores de tensão residual estimados para cada compósito de acordo com a expressão 5.4

Composição	Tensão residual na matriz (MPa – estimada)
Albita/Vidro	-26
Alumina/Vidro	-140
Petalita/Vidro	-454
Quartzo/Vidro	65

Da tabela 5.25 observa-se que o único valor de tensão residual discrepante dos demais é exatamente o valor apresentado pelo compósito petalita/vidro, o que indica que o vidro (a matriz é mineral) está sofrendo uma alta tensão de compressão (sinal negativo). Sabe-se que a petalita apresenta valores de coeficiente de expansão térmica extremamente baixos, $0,5-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [70], enquanto o coeficiente de expansão térmica médio do vidro de janela está em torno de $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Esta diferença significativa entre os coeficientes de expansão térmica das duas fases presentes (vidro e petalita) leva a formação de um material tensionado e vulnerável, de maneira que seu desempenho mecânico no que tange à resistência a flexão é comprometido.

Vale ressaltar, entretanto, que o modelo utilizado para as estimativas de tensão residual pode apresentar algumas limitações em seu uso quando há uma grande quantidade de inclusões [84]. Portanto, os valores obtidos aqui são apenas uma estimativa e medidas de tensão residual específicas devem ser feitas antes de qualquer conclusão definitiva.

O pior compósito em relação as propriedades mecânicas foi o quartzo/vidro. Neste caso, três fatores podem ser responsáveis pela baixa resistência mecânica: (1) a alta porosidade, (2) a tensão de tração a que o vidro está sendo submetido e (3) provável presença de trincas decorrentes da diferença de CET entre o quartzo e o vidro, que surgiram durante o resfriamento.

5.3.2 Resistência ao choque térmico

Amostras dos compósitos Albita, Alumina e Petalita (o restante sendo vidro de janela) foram submetidas a testes de resistência ao choque térmico. Mais uma vez, o compósito Quartzo/Vidro não foi testado, pois fizemos a opção de testar as composições com maior potencial de utilização em aplicações na área de revestimentos.

Os testes seguiram as normas NBR 31818-1997 e ASTM C1525-02. A norma brasileira descreve apenas sobre o teste visual das amostras (aparência de trincas, manchas, etc), enquanto a norma americana também recomenda medidas de resistência à flexão após o choque térmico e comparação com os resultados originais das amostras. Quando a resistência à flexão da composição estudada apresentar uma redução de 30% do valor inicial, a temperatura do choque térmico utilizada é denominada como *temperatura crítica*.

A temperatura inicial utilizada nas amostras foi de 150°C para as de petalita e albita e de 200°C para a amostra de alumina. Essas temperaturas

foram escolhidas de acordo com valores na literatura e de trabalhos anteriores com temática parecida [71, 47]. O recomendado pela norma é variar a temperatura de 50 em 50°C para um mesmo conjunto de amostras até que a temperatura crítica seja encontrada. Entretanto, por falta de tempo hábil, foram realizadas medidas em apenas 3 temperaturas: uma temperatura na qual esperávamos que a resistência a flexão permanecesse inalterada, uma temperatura intermediária (e que apresentasse uma redução próxima a 30% do valor de resistência a flexão) e uma temperatura maior, onde a probabilidade de falha fosse alta.

Os principais valores são ilustrados na Tabela 5.26 e nas Figuras 5.34 (Albita/Vidro), 5.35 (Alumina/Vidro) e 5.36 (Petalita/Vidro):

Tabela 5.26. Temperaturas e valores de resistência à flexão obtidos após choque térmico nas amostras estudadas

Comp.	Temp1 (°C)	Res. Flexão (MPa)	Temp2 (°C)	Res. Flexão (MPa)	Temp3 (°C)	Res. Flexão (MPa)
Albita/ Vidro	150	50 ± 5	180	34 ± 2	225	9 ± 1
Alumina/ Vidro	200	103 ± 19	300	41 ± 1	400	34 ± 5
Petalita/ Vidro	150	35 ± 2	300	31 ± 3	450	14 ± 2

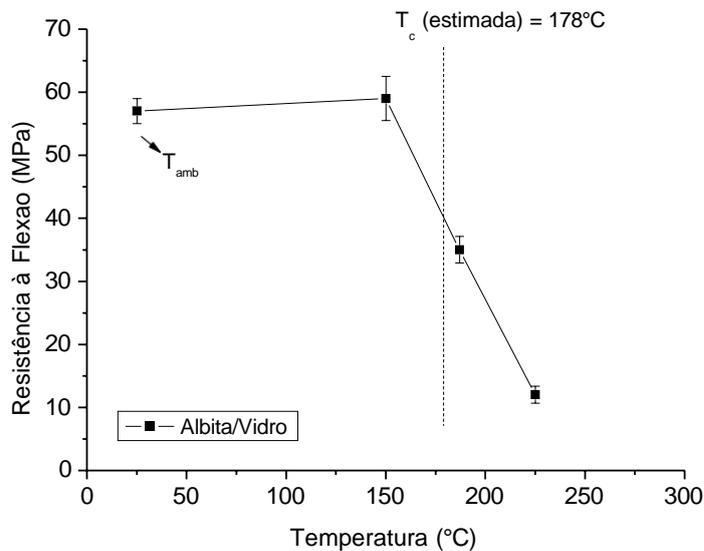


Figura 5.34. Valores de Resistência à Flexão para o compósito Albita/Vidro realizados a: 1) Temperatura ambiente, 2) Após choque térmico de 150°C, 3) Após choque térmico de 180°C, 4) Após choque térmico de 225°C.

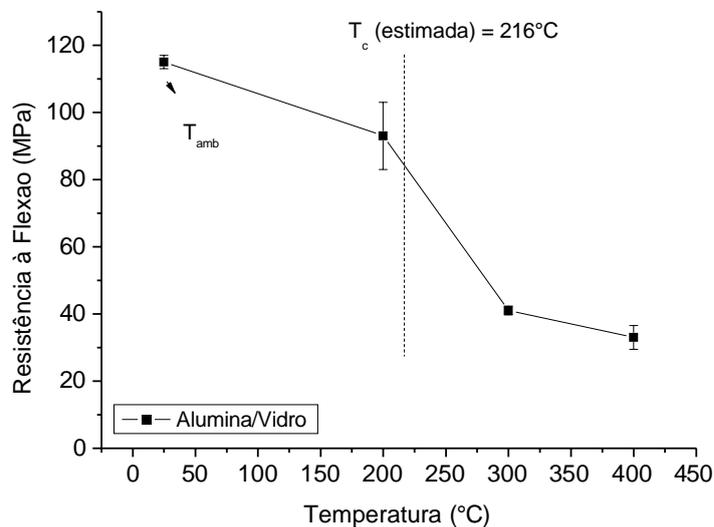


Figura 5.35. Valores de Resistência à Flexão para o compósito Alumina/Vidro realizados a: 1) Temperatura ambiente, 2) Após choque térmico de 200°C, 3) Após choque térmico de 300°C, 4) Após choque térmico de 400°C.

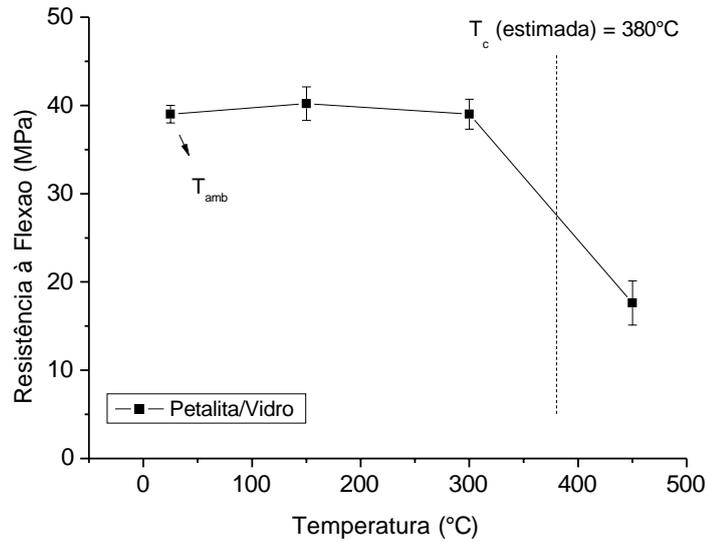


Figura 5.36. Valores de Resistência à Flexão para o compósito Petalita/Vidro realizados a: 1) Temperatura ambiente, 2) Após choque térmico de 150°C, 3) Após choque térmico de 300°C, 4) Após choque térmico de 450°C.

Como pode ser observado, o compósito Petalita/Vidro apresentou maior resistência ao choque térmico. Apesar dos valores de resistência a flexão desta composição serem baixos (Seção 5.4.1.2), a temperatura crítica estimada, com base nos resultados obtidos, é de 380°C, valor bastante alto levando-se em conta as outras composições avaliadas. Como dito anteriormente, o mineral petalita faz parte da família de materiais cerâmicos denominadas LAS, bastante utilizadas em aplicações que requerem resistência ao choque térmico, tais como cooktops e espelhos de telescópios [71 , 86]. Essa resistência ao choque térmico é explicada por coeficientes de expansão térmicos bastante baixos (Tabela 5.26) exibidos por estes materiais [86].

Entretanto, é necessário ressaltar que não houve queda na resistência mecânica ou alterações estéticas em temperaturas no intervalo de 150-200°C para os compósitos de Alumina/Vidro e Petalita/Vidro. Isto comprova o desempenho superior destes compósitos em relação aos materiais comerciais baseados em matriz polimérica.

5.3.3 Resistência ao ataque químico

As amostras com composições contendo alumina/vidro, albita/vidro e petalita/vidro foram avaliadas sobre suas capacidades de se manterem intactas mesmo após um longo período em contato com agentes químicos de pHs variados. Vale ressaltar que o compósito Quartzo/Vidro não foi testado por apresentar alta porosidade e valores insatisfatórios no teste de resistência à flexão (item anterior).

Para o teste, soluções de ácido acético 10% (v/v), ácido cítrico 30 g/L e NaOH 10% (v/v) foram feitas; esses reagentes foram escolhidos dentre os recomendados pela norma NBR 31818-1997 devido ao fato de serem comumente utilizados em materiais de limpeza.

5.3.3.1 Albita/Vidro

A tabela 5.27 apresenta a massa das amostras de albita/vidro, antes e depois dos testes para controle. As normas não indicam este tipo de controle de massa, mas achamos que seria apropriado ter esses dados.

Tabela 5.27. Variação de massa das amostras de Albita/Vidro pré e pós ataque químico

Composição	Massa pré-ataque (g)	Massa pós-ataque (g)	Variação (%)
Albita/Vidro	Ác. Acético		
	3,42847	3,42669	-0,05
	Ác. Cítrico		
	3,23126	3,22908	-0,07
	NaOH		
	3,18951	3,18916	-0,01

Nenhuma variação significativa de massa foi detectada nas amostras submetidas às 24h de teste.

O teste do lápis consiste em fazer riscos com um lápis HB comum em áreas que foram submetidas ao ataque químico (ficaram 24h em contato com as amostras estudadas) e em áreas que não foram. A facilidade com que o traço é limpo de ambas as áreas indica se a amostra foi afetada ou não pela solução: se o traço consegue ser apagado com um pano de algodão igualmente das duas áreas, então o material não foi afetado; se não é possível apagar o traço da área submetida ao teste, então o material foi afetado; caso não for possível apagar o traço de ambas as áreas igualmente, então o teste não se aplica neste material. A Tabela 5.28 apresenta imagens das amostras testadas e submetidas ao teste do lápis:

Tabela 5.28. Imagens das amostras antes e depois do teste do lápis

	Pré-teste	Pós-teste
Ácido acético		
Ácido cítrico		
NaOH		

Como pode ser visto, os traços foram facilmente removidos de ambas as áreas para as três soluções testadas o que indica que o compósito Albita/Vidro não foi afetado pela exposição às soluções.

5.3.3.2 Alumina/Vidro

A Tabela 5.29 apresenta a variação de massa das amostras pré e pós – ataque químico. Novamente, assim como observado na composição de Albita/Vidro, pode-se dizer que as amostras permaneceram praticamente inalteradas neste sentido.

Tabela 5.29. Variação de massa das amostras de Alumina/Vidro de janela utilizadas nos testes de resistência ao ataque químico

Composição	Massa pré-tratamento (g)	Massa pós-tratamento (g)	Variação (%)
Alumina/Vidro	Ác. Acético		
	4,61936	4,61714	-0,05
	Ác. Cítrico		
	4,70993	4,70526	-0,10
	NaOH		
	4,98607	4,98368	-0,05

As amostras de alumina/vidro já apresentavam um grau relativamente elevado de porosidade (~10%), além de tendência à formação de manchas devido ao acúmulo de carbeta de silício e óxido de cério durante o processo de desgaste e polimento. Todas as amostras de alumina/vidro apresentaram coloração amarela após o contato de 24h com as soluções utilizadas no teste, e um exemplo sutil disso pode ser observado na Figura 5.37 e na tabela 5.30:

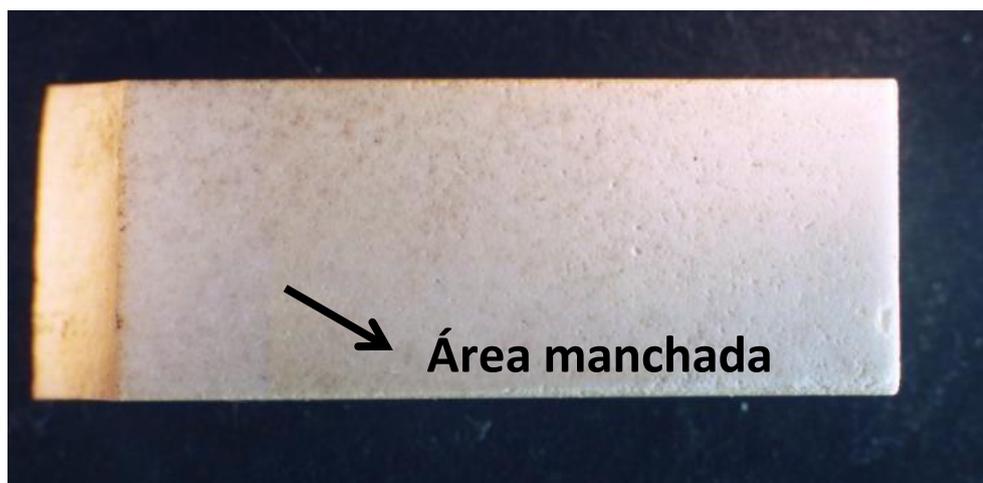


Figura 5.37. Amostra de alumina/vidro submetida a teste químico em solução de ácido acético 10% (v/v) por 24h. A seta indica o início da área manchada pela solução de ácido acético.

Tabela 5.30. Amostras de Alumina/Vidro submetidas ao teste do lápis

	Pré-teste	Pós-teste
Ácido acético		
Ácido cítrico		
NaOH		

Como observado, procurou-se traçar riscos em regiões submetidas ao ataque químico e em regiões que não ficaram submersas nas soluções. Entretanto, encontrou-se alguma dificuldade para limpar os traços em ambas as regiões (Tabela 5.30). Neste caso, o teste não se aplica; provavelmente, a porosidade da amostra somada a rugosidade presente na superfície mascarou os resultados do teste.

Acreditamos que uma maneira de se contornar os problemas da excessiva porosidade superficial (ainda mais evidenciada após o processo de desbaste e polimento) e a tendência ao aparecimento de manchas seria a aplicação de vidro nas superfícies das amostras de alumina/vidro. Entretanto, nenhum teste foi realizado neste sentido.

5.3.3.3 Petalita/Vidro

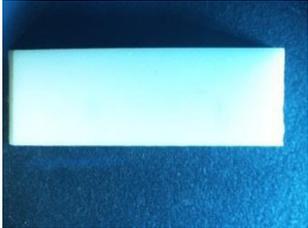
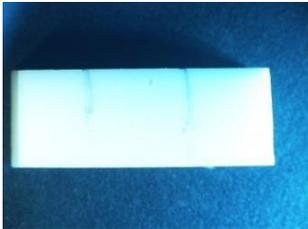
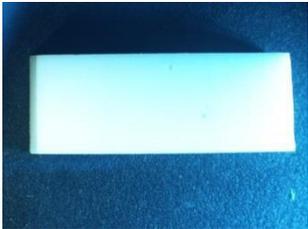
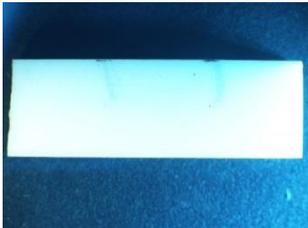
De maneira similar aos procedimentos descritos nos itens anteriores, amostras de Petalita/Vidro de janela foram submetidas ao contato com soluções ácidas e alcalina durante um período de 24h. Visualmente, nenhuma diferença foi percebida após a realização do teste. A Tabela 5.31 apresenta os dados de massa para essas amostras antes e depois da exposição às soluções.

Tabela 5.31. Variação de massa das amostras de Petalita/Vidro de janela utilizadas nos testes de resistência ao ataque químico

Composição	Massa pré-tratamento (g)	Massa pós-tratamento (g)	Variação (%)
Petalita/Vidro	Ác. Acético		
	3,17010	3,17000	~0,00
	Ác. Cítrico		
	3,18304	3,18305	~0,00
	NaOH		
	3,53414	3,53401	~0,00

Praticamente, nenhuma alteração pode ser observada no valor das massas das amostras antes e após o ataque. A Tabela 5.32 mostra fotos com os resultados do teste do lápis:

Tabela 5.32. Aspecto das amostras de Petalita/Vidro submetidas ao teste do lápis

	Pré-teste	Pós-teste
Ácido acético		
Ácido cítrico		
NaOH		

Os riscos puderam ser apagados dos dois lados da amostra, o que indica que a mesma não foi afetada pelo ataque químico. Assim como nas amostras de albita/vidro, os compósitos petalita/vidro também formam naturalmente uma espécie de vidro, o que auxilia na remoção de riscos e confere uma camada de proteção extra à superfície do material.

5.3.4 Comportamento tribológico: resultados preliminares

Medidas de pino sobre disco foram realizadas a fim de se determinar valores como coeficiente de atrito (μ) e taxa de desgaste das amostras de Albita/Vidro e Petalita/Vidro. Vale ressaltar que a força de 10 N utilizada nos experimentos não gerou impressões profundas o suficiente nos compósitos de Alumina/Vidro e, por isso, seus resultados não são relatados aqui. O gráfico da Figura 5.38 apresenta o coeficiente de atrito das amostras em função do número de voltas, enquanto a Tabela 5.33 apresenta os valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste:

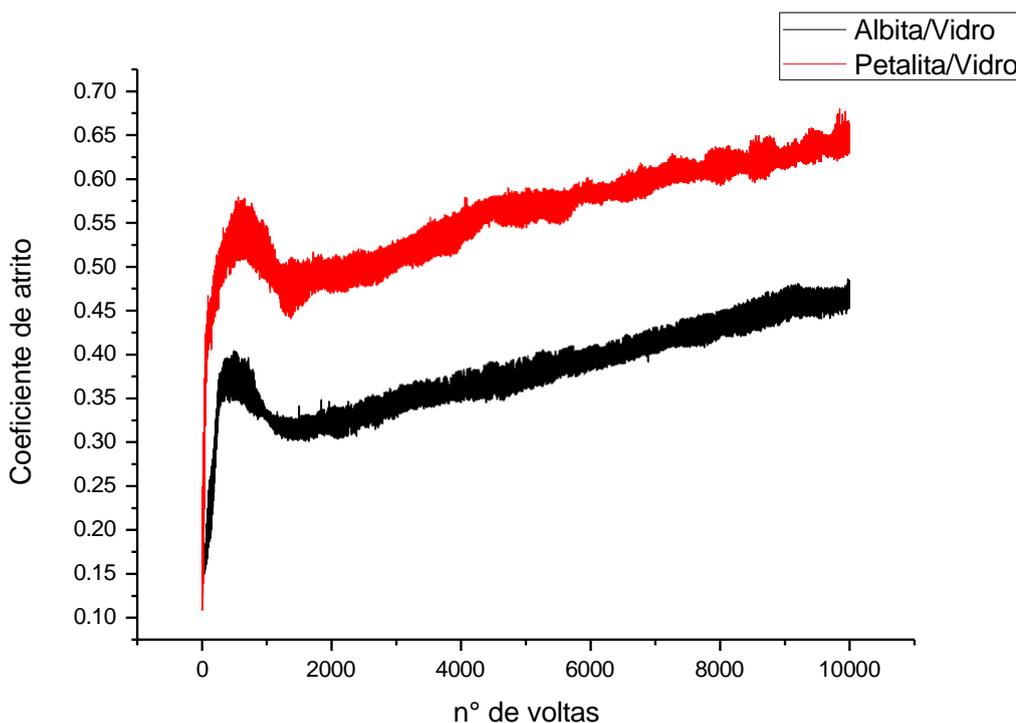


Figura 5.38. Coeficiente de atrito em função do número de voltas das amostras de Albita/Vidro e Petalita/Vidro.

Tabela 5.33. Coeficiente de atrito e taxa de desgaste dos compósitos Albita/Vidro e Petalita/Vidro

Composição	Coeficiente de Atrito	Taxa de desgaste ($\times 10^{-6}$ mm ³ /Nm)
Albita/Vidro	0,38 ± 0,01	1,94 ± 0,39
Petalita/Vidro	0,57 ± 0,01	3,69 ± 1,31

A Figura 5.38 apresenta áreas distintas de acordo com a progressão do teste. A primeira região (chamada de *running-in regime* e corresponde ao intervalo até 100 turnos de deslizamento na Figura 5.38) representa o intervalo de acomodação entre a bola de carbeto de tungstênio e a superfície da amostra [87]. A segunda região, chamada de regime de transição, vai de ~100 à ~1000 turnos de deslizamento na Figura 5.38, e representa um período onde ocorrem mecanismos complexos de fratura e deformação [87]. Por fim, a terceira região, chamada de regime estacionário, se inicia a partir de aproximadamente 1000 turnos de deslizamento e caracteriza-se pela remoção de material a uma taxa constante [87]. Vale ressaltar que os valores de turnos de deslizamento utilizados para delimitação das três regiões nas curvas da Figura 5.38 são aproximados. Como pode ser visto pelas curvas, as amostras demoram uma quantidade semelhante de voltas para entrar no regime estacionário.

O coeficiente de atrito, W (Expressão 5.5, abaixo), foi determinado durante o regime estacionário para condição de superfície seca.

$$W = \frac{V}{PL} \quad (5.5)$$

Onde: P = carga, L = a distância de deslizamento, V = volume calculado assumindo-se um perfil de desgaste elíptico, que pode ser dado por:

$$V = \frac{\pi whl}{2} \quad (5.6)$$

Onde w é a largura do sulco, h é a profundidade do sulco e l é o comprimento do sulco.

Como pode ser visto da Tabela 5.33, o valor de W é maior para o compósito de Petalita/Vidro do que para o compósito Albita/Vidro. O coeficiente de atrito medido durante os ensaios de pino sobre disco é do tipo dinâmico e sabe-se que quanto maior este valor, maior a resistência ao escorregamento. Um dado importante é que o valor de coeficiente de atrito para produtos comerciais, com matriz cerâmica, é de 0,77-0,80. Entretanto, os valores obtidos neste estudo são parecidos com os valores obtidos por Buchner *et al.* [88] para granito preto e porcelanatos (porcelainized stoneware) comumente utilizados na indústria de revestimentos. Os autores relataram valores de coeficiente de atrito de 0,44 e 0,54 para granito preto e o porcelanato testado, respectivamente.

A norma NBR 13818 define duas classes de materiais com base no coeficiente de atrito dinâmico, medido em condições úmidas:

- Materiais com coeficiente de atrito dinâmico úmido menor que 0,4: satisfatório para instalações normais.
- Materiais com coeficiente de atrito dinâmico úmido maior ou igual a 0,4: recomendado para uso onde se requer resistência ao escorregamento.

Em geral, todo material apresenta uma leve diminuição no coeficiente de atrito em condições úmidas. Sendo assim, a fim de se definir as classes dos compósitos estudados aqui de acordo com as normas brasileiras, medidas em condições de superfície úmida ainda devem ser realizadas.

6 CONCLUSÕES

O objetivo deste projeto foi o desenvolvimento e otimização de materiais compósitos formados por, no mínimo, 70% em peso de minerais, o restante sendo vidro de janela reciclado, para uso como revestimentos arquitetônicos, bancadas e pias.

Todas as composições, com exceção do compósito quartzo/vidro, exibiram características de acordo com o que se espera e se recomenda para materiais utilizados como revestimentos, tais como baixa porosidade aparente e absorção de água. As diversas transições de fase às quais o quartzo é submetido, sobretudo no resfriamento, causa mudanças expressivas no material, deixando-o poroso, trincado e pouco resistente.

Em relação às propriedades mecânicas, as amostras de alumina/vidro e albita/vidro apresentaram o melhor desempenho, com destaque para a primeira que exibiu uma resistência à flexão de 115 MPa, quase o dobro dos materiais comerciais. Entretanto, esta composição não apresentou bons resultados no teste de ataque químico, devido a sua elevada porosidade superficial e tendência ao amarelamento quando em contato com soluções ácidas.

O compósito de petalita/vidro apresentou um bom desempenho nos testes de resistência ao choque térmico, com temperatura crítica por volta de 380°C, um valor muito acima do esperado. Sabe-se que a petalita faz parte de uma série de minerais muito utilizados em *cooktops* e fornos de indução, o que de certa forma explica este ótimo resultado.

Estudamos também compósitos contendo uma composição “inversa”: isto é, a maioria sendo vidro de janela com inclusões de minerais. Os resultados de resistência à flexão foram bons e apontam para um interesse em pesquisas sobre revestimentos feitos quase que inteiramente de vidro reciclado. Testes de pino sobre disco realizados com essas composições geraram coeficientes de atrito de valores similares aos encontrados na literatura para outros materiais de revestimentos e bancadas, tais como granito preto e porcelanatos.

De forma geral podemos afirmar que é possível a obtenção de um material compósito de mineral e vidro reciclado para uso como revestimento, em bancadas e pias.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Testes com outros minerais utilizados nos compósitos minerais/vidro;
- Aprofundamento dos estudos de compósitos tendo acima de 90% em peso de vidro;
- Medidas de tensão residual para todas as composições e comparação com valores estimados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lam dos Santos, J. P., Rosa, L. G., Amaral, P. M. Temperature effects on mechanical behaviour of engineered stones. *Construction and Building Materials* 25, 171–174, 2011.
- [2] Hamoush, S., Abu-Lebdeh, T., Picornell, M., Amer, S. Development of sustainable engineered stone cladding for toughness, durability, and energy conservation. *Construction and Building Materials* 25, 4006–4016, 2011.
- [3] Bacci, D. de L. C., Landim, P. M. B., Eston, S. M. de. Aspectos e impactos ambientais de pedreira em área urbana. *Rem: Revista Escola de Minas* 59, 47–54, 2006.
- [4] Mármoreos nacionais, Granito nacionais e pedras decorativas, Disponível em: <www.solpedras.com.br> acessado em 15/03/2015
- [5] Silestone®, catálogo de cores, disponível em <www.silestone.com/br/cores> acessado em 15/03/2015
- [6] Cambria®, Design Palette, disponível em <www.cambriausa.com/en/Designs/design-palette> acessado em 15/03/2015
- [7] Caesarstone®, Catálogo, disponível em <www.caesarstone.com.br/catalogo/Pages/por-cor.aspx> acessado em 15/03/2015
- [8] Vidro - O Mercado para Reciclagem. *Cempre (Compromisso empresarial para reciclagem)*, disponível em <cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/6/vidro> acessado em 02/07/2017
- [9] The european container glass federation. Container Glass - 2013 - Collection for recycling rates in Europe, disponível em <feve.org> acessado em 02/07/2017
- [10] Reed, J. S. Firing. In *Principles of Ceramics Processing*. segunda edição. New York: Wiley-Interscience. p. 583-624, 1995.
- [11] Scherer, G. W. Coarsening in a viscous matrix. *Journal of the American Ceramic Society* 81, 49–54, 1998.

- [12] Barsoum, M. W. Sintering and grain growth. in *Fundamentals of ceramics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, p. 302-355. 2002.
- [13] Rahaman, M. N. Theory of solid-state and viscous sintering. in *Ceramic processing and sintering*. New York: Marcel Dekker Inc. p. 470-539. 2003.
- [14] Kingery, W. D., Firing - The proof test for ceramic processing. in George Y. Onoda, Larry L. Hench (editores), *Ceramic processing before firing*, New York: Wiley-Interscience, p. 291-305. 1978.
- [15] Djohari, H., Martínez-Herrera, J. I., Derby, J. J. Transport mechanisms and densification during sintering: I. Viscous flow versus vacancy diffusion. *Chemical Engineering Science* 64, 3799–3809 2009.
- [16] Prado, M. O., Zanotto, E. D. Glass sintering with concurrent crystallization. *Comptes Rendus Chimie* 5, 773–786 2002.
- [17] Prado, M. O., Nascimento, M. L. F., Zanotto, E. D. On the sinterability of crystallizing glass powders. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 4589–4597 2008.
- [18] Prado, M. O., Fredericci, C., Zanotto, E. D. Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads. *Journal of Non-Crystalline Solids* 331, 145–156 2003.
- [19] Prado, M. O., Fredericci, C., Zanotto, E. D. Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads. *Journal of Non-Crystalline Solids* 331, 157–167 2003.
- [20] Müller, R. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 67C, 93, 1994.
- [21] Frenkel, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *Journal of Physics (USSR)* IX (5), 385 1945.
- [22] Scherer, G. W. Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory. *Journal of the American Ceramic Society* 60, 236–239 1977.
- [23] Mackenzie, J. K., Shuttleworth, R. A Phenomenological Theory of Sintering. *Proceedings of the Physical Society Section B* 62, 833–852 1949.
- [24] Prado, M. O., Zanotto, E. D., Müller, R. Model for sintering polydispersed glass particles. *Journal of Non-Crystalline Solids* 279, 169–178 2001.

- [25] Giess, E. A., Fletcher, J. P., Herron, L. W. Isothermal Sintering of Cordierite-Type Glass Powders. *Journal of the American Ceramic Society* 67 (8), 549–552 1984.
- [26] Evans, A. G. Considerations of inhomogeneity effects in sintering. *Journal of the American ceramic Society* 65, 497–501 1982.
- [27] Scherer, G. W. Sintering with rigid inclusions. *Journal of the American Ceramic Society* 70, 719–725 1987.
- [28] Rahaman, M. N., De Longhe, L. C. Effect of rigid inclusions on the sintering of glass powder compacts. *Journal of the American Ceramic Society* 70, C348–C351 1987.
- [29] Pascual, M. J., Duran, A., Prado, M. O., Zanotto, E. D. Model for Sintering Devitrifying Glass Particles with Embedded Rigid Fibers. *Journal of the American Ceramic Society* 88, 1427–1434 2005.
- [30] Callister, W. D., *Materials science and engineering: an introduction*. sétima edição, New York: John Wiley & Sons, 2007. p.832.
- [31] Boccaccini, A. R., Trusty, P. A. Toughening and strengthening of glass by Al₂O₃ platelets. *Journal of materials science letters* 15, 60–63 1996.
- [32] Cannillo, V., Manfredini, T., Motori, A., Patuelli, F., Sacconi, A., Sola, A., Technological properties of celsian reinforced glass matrix composites. *Ceramics International* 33, 1597–1601 2007.
- [33] Low, N. L. Formation and properties of glass-mica composite materials. *Ceramurgia International* 6, 85–90 1980.
- [34] Lingart, Y. Imitation natural material tiling using waste glass. *Glass Technology* 39, 42–43, 1998.
- [35] Brown, W. M., Mackenzie, K. J. D. Process design for the production of a ceramic-like body from recycled waste glass. *Journal of Materials Science* 17, 2164–2183 1982.
- [36] Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 28, 873–880 2002.

- [37] Ferraris, M., Verne, E. Viscous phase sintering of particle-reinforced glass matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society* 16, 421–427 1996.
- [38] Fang, Z. Z., *Sintering of advanced materials*. Cambridge: Woodhead publishing, 2010.
- [39] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*. New York: Wiley-Interscience, 1976.
- [40] Pelleg, J. Mechanical Testing of Ceramics. in *Mechanical Properties of Ceramics*. Switzerland: Springer International Publishing p.1-112. 2014.
- [41] Luo, J., Stevens, R. Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics. *Ceramics International* 25, 281–286 1999.
- [42] Adachi, J., Kurosaki, K., Uno, M., Yamanaka, S. Porosity influence on the mechanical properties of polycrystalline zirconium nitride ceramics. *Journal of Nuclear Materials* 358, 106–110 2006.
- [43] Todd, R. I., Boccaccini, A. R., Sinclair, R., Yaltee, R. B., Young, R. J. Thermal residual stresses and their toughening effect in Al₂O₃ platelet reinforced glass *Acta Materialia* 47, 3233–3240 1999.
- [44] Mecholsky, J. J. Toughening in glass ceramics through microstructural design. in 1981.
- [45] Faber, K. T., Evans, A. G. Crack deflection processes — I. Theory. *Acta Metallurgica* 31, 565–576 1983.
- [46] Kingery, W. D. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society* 38, 3–15 1955.
- [47] Peitl, O., Zanutto, E. D. Thermal shock properties of chemically toughened borosilicate glass.pdf. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 2370–2374 2009.
- [48] Hasselman, D. P. H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. *Journal of the American Ceramic society* 52, 600–604 1969.
- [49] Boley, B. A., Weiner, J. H. *Theory of Thermal Stresses*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1960. p.586

- [50] Hasselman, D. P. H. Thermal shock by radiation heating. *Journal of the American Ceramic Society* 46, 229–234 1963.
- [51] Hasselman, D. P. H. Theory of Thermal Shock Resistance of Semitransparent Ceramics Under Radiation Heating. *Journal of the American Ceramic Society* 49, 103–104 1966.
- [52] Coble, R. L., Kingery, W. D. Effect of porosity on thermal stress fracture. *Journal of the American Ceramic Society* 38, 33–37 1955.
- [53] Li, Y., Ren, S. *Building Decorative Materials*. United Kingdom: Woodhead Publishing , 2011. p.420
- [54] Brasil S/A - artigo 2013, disponível em <brazilsa.com.br/2013/> acessado em 10/2016
- [55] Sossai, F. J. M. *Caracterização tecnológica de rochas ornamentais*. 2006. p. 101. Dissertação (mestrado em engenharia civil), Universidade Federal de Viçosa, 2006
- [56] Gomes Ribeiro, C. E., Sanchez Rodriguez, R. J., Carvalho, E. A. de. Microstructure and mechanical properties of artificial marble. *Construction and Building Materials* 149, 149–155 2017.
- [57] Vijayalakshmi, M., Sekar, A. S. S., Ganesh, G. Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. *Construction and Building Materials* 46, 1–7 2013.
- [58] Terrazzo® - Technical Specifications, disponível em <<http://www.euval.com/en/technical-area/download>>, acessado em 10/2014
- [59] QM Natural Stone & Design Company® - Products Vanity Tops, disponível em <www.quality-marble.co.uk/Products_VanityTops> , acessado em 11/2016
- [60] New Polyacrylate Terrazo, disponível em < www.concretedecor.net/decorativeconcretearticles/vol-7-no-4-junejuly-2007/new-polyacrylate-terrazzo>, acessado em 11/2016
- [61] Silestone® - Gallery, disponível em <ca.silestone.com> , acessado em 10/2014

- [62] Silestone® Experience (fórum de internet) disponível em <ths.gardenweb.com/discussions/2568687/silestone-experience>, acessado em 10/2014
- [63] Sealing Silestone ® (relato), disponível em <www.countertopspecialty.com/sealing-silestone> , acessado em 10/2014
- [64] Dekton® - Informações técnicas, disponível em <www.dekton.com.br/downloads>, acessado em 10/2014
- [65] Tribaudino, M., Angel, R. J., Cámara, F., Nestola, F., Pasqual, D., Margiolaki, I., Thermal expansion of plagioclase feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology* v. 160, 899–908 2010.
- [66] de Andrade, M. C., Sampaio, J. A., da Luz, A. B. & Buoso, A. 27. Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento in Rochas e Minerais Industriais, CETEM, p.559-581, 2005
- [67] Shackelford, J. F., Doremus, R. H., *Ceramic and Glass Materials - Structure, Properties and Processing*, New York: Springer US, 2008. p.202
- [68] Hummel, F. A. Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals. *Journal of the American Ceramic Society* 34, 235–239 1951.
- [69] Schulz, H. Thermal expansion of beta eucryptite. *Journal of American Ceramic Society* 57, 313–318 1974.
- [70] Choi, W.-K., Kang, T.-S., Kim, N.-I., Lee, S.-J. Study of low-thermal-expansion porcelain employing petalite and β -eucryptite. *Journal of Ceramic Processing Research* 16, 324–329 2015.
- [71] Soares, V. O. Sinterização, cristalização, desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS), 228p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais, (Universidade Federal de São Carlos, 2010).
- [72] Ringdalen, E. Changes in Quartz During Heating and the Possible Effects on Si Production. *JOM* 67, 484–492 2015.
- [73] Metamorphic P-T Phase Diagrams, Teaching Phase Equilibria, disponível em <serc.carleton.edu/research_education/equilibria/metamorphic_diagrams>, acessado em 03/2017

- [74] Howie, R. A. MINERALS | Quartz. in *Encyclopedia of Geology* (eds. Selley, R. C., Cocks, L. R. M. & Plimer, I. R.) 569–571 (Elsevier, 2005).
- [75] Anovitz, L. M., Blencoe, J. G. Dry melting of high albite. *American Mineralogist* 84, 1830–1842 1999.
- [76] de Janeiro, A. R. & Telegrafico, E. NBR 13818 - Placas cerâmicas para revestimento - especificação e métodos de ensaios. 1997.
- [77] Yoshida, H., Hashimoto, S., Yamamoto, T. Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina. *Acta Materialia* 53, 433–440 2005.
- [78] Yalamaç, E., Trapani, A., Akkurt, S. Sintering and microstructural investigation of gamma–alpha alumina powders. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 17, 2–7 2014.
- [79] Voytovych, R., MacLaren, I., Gülgün, M. A., Cannon, R. M., Rühle, M. The effect of yttrium on densification and grain growth in α -alumina. *Acta Materialia* 50, 3453–3463 2002.
- [80] Lahiri, S., Sinhamahapatra, S., Tripathi, H. S., Dana, K. Rationalizing the role of magnesia and titania on sintering of α -alumina. *Ceramics International* 42, 15405–15413 2016.
- [81] granitemarblewa.com/a-peek-at-the-strength-and-hardness-ratings-of-granite-and-marble. (acessado em 03/2017)
- [82] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D. P. H. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters* 1, 13–16 1982.
- [83] Quinn, G. D., Bradt, R. C. On the Vickers indentation fracture toughness test. *Journal of the American Ceramic Society* 90, 673–680 2007.
- [84] Hsueh, C. H., Becher, P. F. Residual thermal stresses in ceramic composites. Part I: ellipsoidal inclusions. *Materials Science and Engineering: A* 212, 22–28 1996.

- [85] Eshelby, J. D. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 241, 376–396 1957.
- [86] Serbena, F. C. *et al.* Internal Residual Stresses in Sintered and Commercial Low Expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass–Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 94, 1206–1214 2011.
- [87] Buchner, S., Soares, V. O., Soares, P., Lepienski, C. M. & Zanotto, E. D. Comparison of the mechanical and tribological properties of a sintered low expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic and a commercial cooktop plate. *European Journal of Glass Science and Technology Part A* 54, 211–217 2013.
- [88] Buchner, S., Mikowski, A., Lepienski, C. M., Ferreira, E. B., Zanotto, E. D., Torres, R. D., Soares, P., Mechanical and tribological properties of a sintered glass-ceramic compared to granite and porcelainized stoneware. *Wear* 271, 875–880 2011.

APÊNDICE A

Introdução de agentes colorantes

Selecionamos alguns óxidos de metais de transição e testamos suas viabilidades como agentes de cor para algumas composições estudadas. Procuramos testar os óxidos em amostras que apresentassem aspecto branco e opaco, para que pudéssemos ter uma melhor ideia sobre o aspecto final de cor sem que houvesse influência da cor natural da amostra. A Figura A.1 mostra o aspecto das amostras após a queima e a Tabela A.1 mostra os óxidos utilizados e o resultado final da cor obtida:

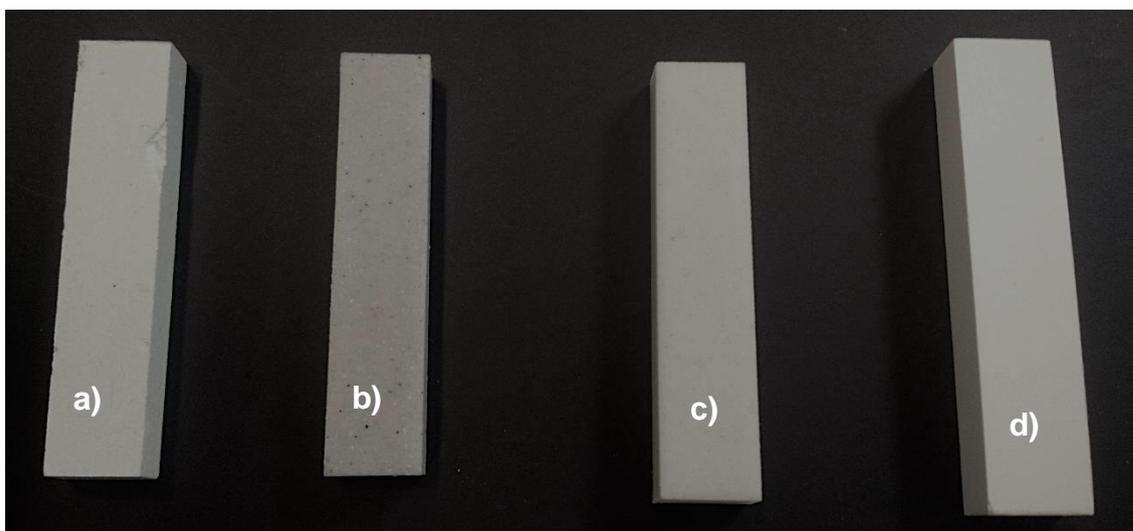


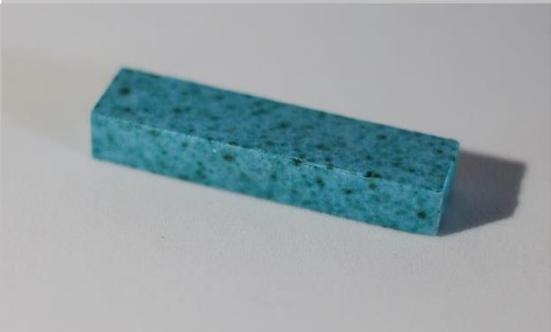
Figura A.1. Aspecto das amostras pós-queima; da esquerda para a direita: a) Alumina/Vidro, b) Albita/Vidro, c) Petalita/Vidro e d) Quartzo/Vidro.

É importante ressaltar alguns fatos interessantes presentes na Figura A.1:

- Todas as amostras apresentam aspecto branco/opaco, com a amostra de Albita/Vidro tendo uma coloração mais puxada para o cinza;
- A amostra de Albita/Vidro também apresenta a formação de uma espécie de vidrado, o que dá um efeito de brilho ao material. Entretanto, uma vez que o pó de albita puro seja submetido ao processo de

liberação de gases (como visto na seção 5.2.2.3.4), a amostra final assume um aspecto mais cinzento e menos brilhante.

Tabela A.1. Óxidos utilizados como elementos de cor em cada composição e o aspecto final obtido

Compósito / elemento de cor	Aspecto final
Petalita/vidro + TiO₂ (IV)	
Petalita/vidro + CuO (II)	
Quartzo/vidro + CuO (II)	
Petalita/vidro + FeO, Fe₂O₃ (II, III)	

Foi possível observar que um mesmo elemento de cor pode gerar aspectos diferentes, a dependendo da composição da amostra. Por exemplo, o uso de CuO (II) na amostra de Petalita/Vidro gerou uma amostra de cor preta/cinza; por outro lado, o mesmo elemento no compósito quartzo/vidro originou amostras de coloração azul.

Apesar de ser comum o uso de cores e texturas de destaque em superfícies de quartzo, tínhamos como objetivo preliminar a obtenção de peças opacas e lisas, assim como observado na tabela A.1.

Apesar de estes testes terem caráter preliminar, vale a pena ressaltar algumas observações importantes: todas as amostras tiveram suas temperaturas de queima reduzidas por 50-100°C pelo uso desses agentes de cor. A Figura A.2 apresenta curvas de sinterização para os compósitos Petalita/Vidro com agentes de cor; apesar de sutil, nota-se uma maior retração nas composições contendo óxidos em uma mesma temperatura comparado com a amostra sem agentes de cor.

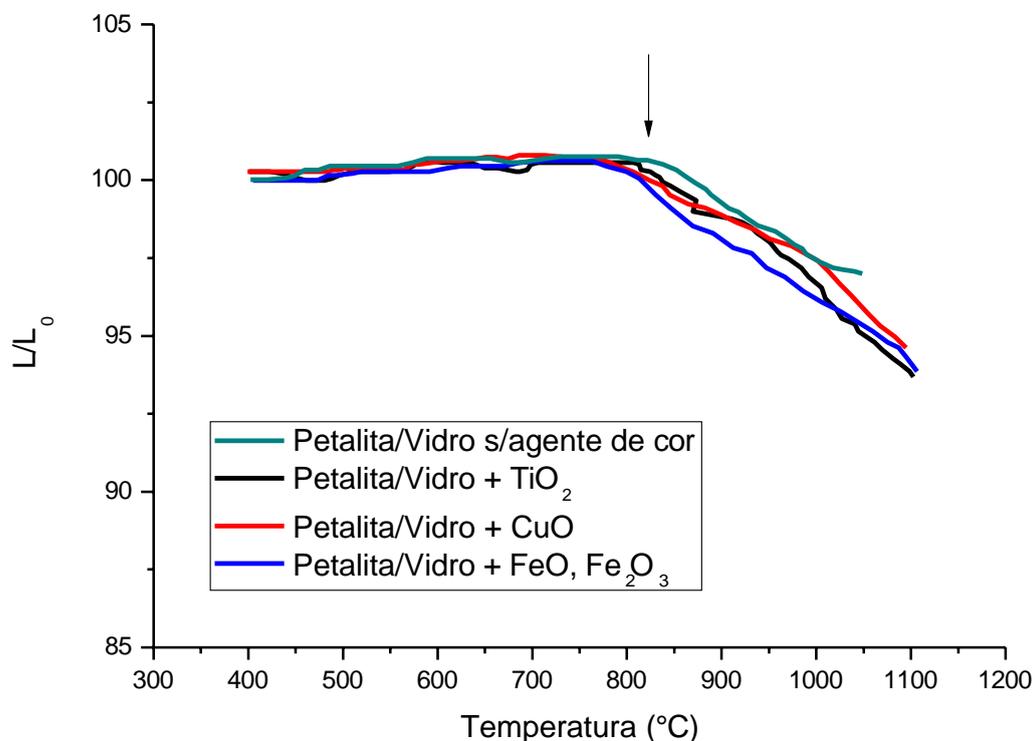


Figura A.2. Curvas de sinterização para os compósitos Petalita/Vidro com agentes de cor e comparação com a mesma composição sem agente de cor. Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1100°C.

O uso de Cu(II) na amostra de petalita/vidro parece ter aumentado a porosidade da mesma por meio do surgimento de bolhas internas; algumas destas bolhas, inclusive, situavam-se bem próximas da superfície. De qualquer maneira, estudos mais aprofundados precisam ser realizados para que seja determinada com precisão a influência destes óxidos nas propriedades gerais destes compósitos, tais como propriedades mecânicas, densidade relativa, etc.

APÊNDICE B

Estudo complementar: compósitos contendo 90% em peso de vidro

Paralelamente aos estudos com compósitos de matriz mineral, realizamos um estudo com amostras contendo 10% em peso de mineral (quartzo, alumina, petalita e albita) e 90% em peso de vidro. O objetivo deste estudo foi analisar como cada mineral influenciaria nas propriedades do vidro de janela, compreender melhor algumas interações entre vidro e minerais em um ambiente onde a interação entre partículas de minerais seria mínima e explorar a possibilidade de revestimentos compostos majoritariamente por vidro de janela (cerca de 90% em peso).

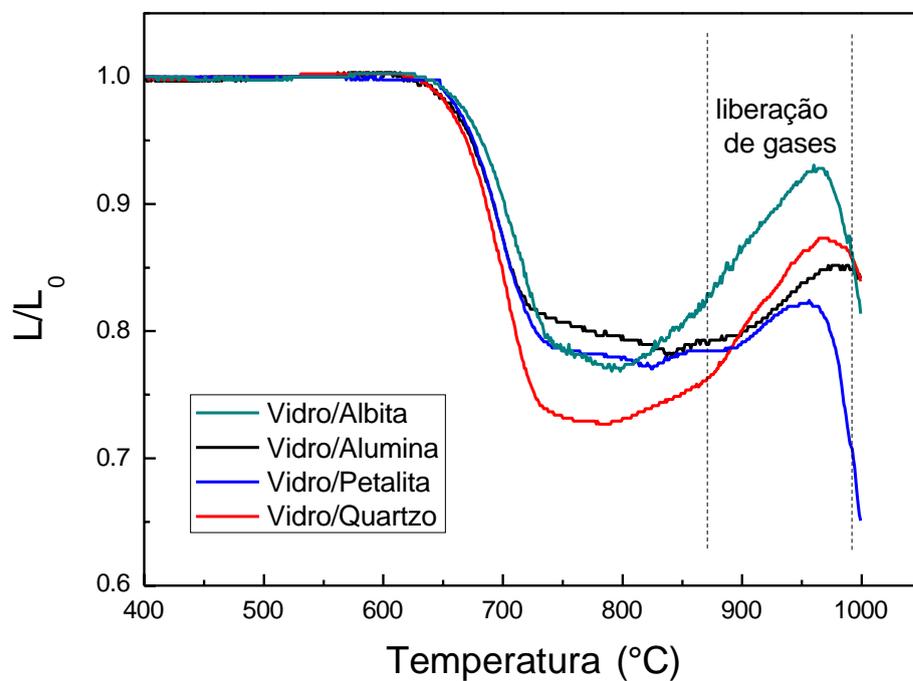
Os itens a seguir sumarizam os estudos realizados com compósitos de vidro contendo minerais (albita, alumina, petalita e quartzo) dispersos. Foram estudados os parâmetros de sinterização (temperatura de sinterização e tempo de patamar), resistência à flexão (4 pontos), dureza, K_c e medidas tribológicas de resistência ao desgaste.

B.1. Otimização dos parâmetros de sinterização

Medidas no dilatômetro ótico para obtenção de curvas de dilatometria foram realizadas com amostras contendo as composições apresentadas na tabela B.1.1 As curvas de dilatometria obtidas estão ilustradas na Figura B.1:

Tabela B.1.1. Composições estudadas: compósitos contendo maioria vítrea

Composição	% peso de vidro de janela	% em peso de mineral
Vidro/albita	90	10
Vidro/alumina	90	10
Vidro/petalita	90	10
Vidro/quartzo	90	10



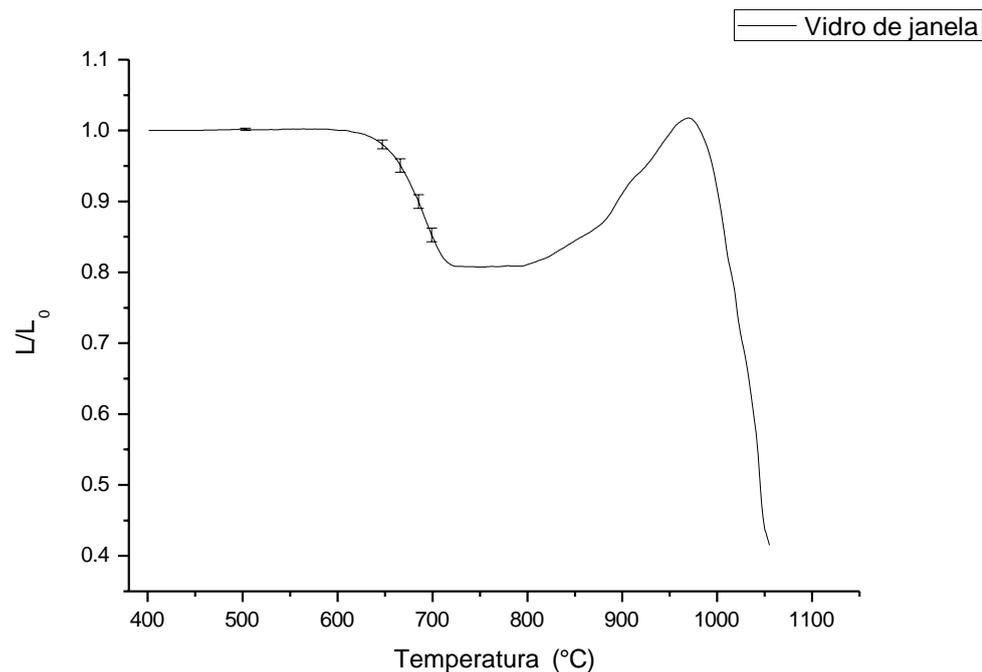


Figura B.1.1. Curvas de dilatométrica dos compósitos contendo maioria em peso de vidro de janela. A curva da Figura 5.2 foi colocada aqui novamente para comparação.

Como esperado, as curvas de dilatométrica apresentam um comportamento parecido, uma vez que a quantidade de inclusões minerais na matriz é pequena (10% em peso). A sinterização inicia-se por volta de 625°C, atingindo a saturação a aproximadamente 800°C. Acima de 800°C, observou-se uma grande expansão volumétrica das amostras, provavelmente resultante da liberação de gases antes dissolvidos no vidro (*degasing*). Entretanto, o intervalo de temperaturas de sinterização encontra-se em temperaturas mais baixas (600-700°C) o que, em teoria, possibilita a realização de tratamentos térmicos sem que haja expressiva liberação de gases e, conseqüentemente, formação de “bolhas” no corpo sinterizado. Além disso, o *degasing* aparece mais intenso na curva de sinterização do vidro de janela puro (controle) do que para os compósitos, como pode ser visto na Figura B.1.1.

Os tratamentos das amostras foram realizados em duas etapas: a primeira, um patamar de 4 horas à 450°C para pirólise total do ligante

maltodextrina e, a segunda, o tratamento de queima que consistia em um patamar de 2h à 700°C. As propriedades gerais (densidade, porosidade aparente e porosidade total) para cada composição são apresentadas na Tabela B.1.2:

Tabela B.1.2. Valores de densidade teórica, relativa, porosidade aparente, real e absorção de água para amostras de vidro sinterizado e contendo partículas de albita, alumina, petalita e quartzo. No caso do vidro, a comparação das densidades foi feita entre uma amostra *bulk* e uma amostra de vidro sinterizado

	Dens. Teórica (g/cm ³)	Dens. Relativa (%)	Porosidad e aparente (%)	Absorção de água (%)	Porosidad e Real (%)
<u>Vidro de janela (controle)</u>	<u>2,5</u>	<u>99</u>	<u>0,14± 0,02</u>	<u>0,05± 0,03</u>	<u>2,61± 0,12</u>
Vidro de janela / Albita	2,51	92	0,04± 0,01	0,02 ± 0,01	8,04 ± 0,45
Vidro de janela / Alumina	2,64	92	1,20 ± 0,11	0,50 ± 0,07	7,13 ± 0,79
Vidro de janela / Petalita	2,49	96	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,01	4,26 ± 0,32
Vidro de janela / Quartzo	2,51	98	0,07 ± 0,01	0,02 ± 0,01	2,55 ± 0,37

As amostras apresentaram porosidade abaixo de 10%, conforme micrografias da figura B.1.2:

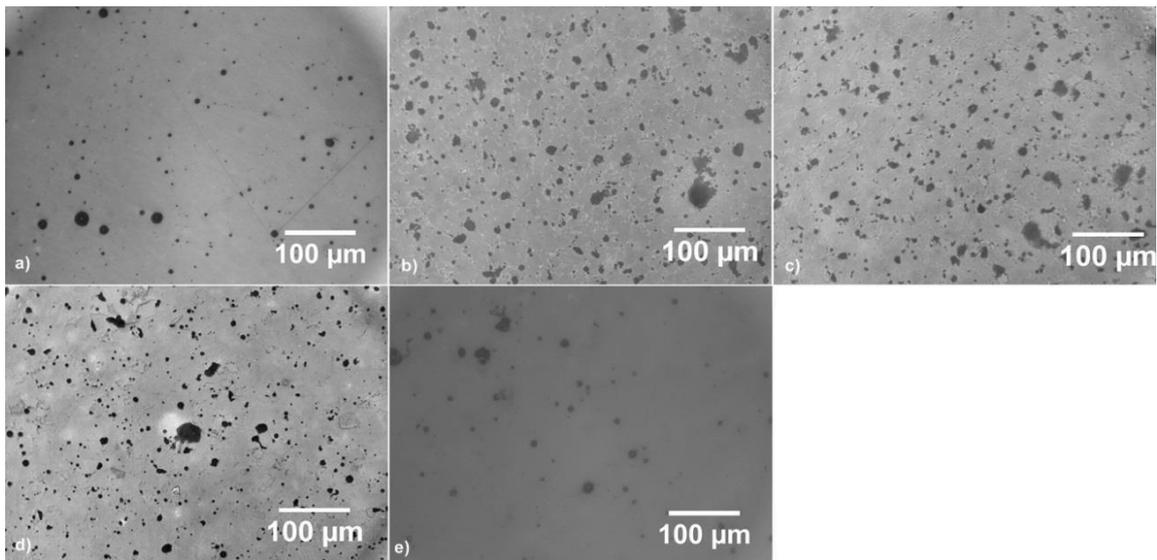


Figura B.1.2 Microestruturas dos compósitos contendo maioria vidro. a) 100% vidro de janela; b) Vidro/Albita; c) Vidro/Alumina; d) Vidro/Petalita; e) Vidro/Quartzo.

As composições que apresentaram maior porosidade foram as reforçadas com albita, alumina e petalita. Vale ressaltar que nas seções 5.2.2.1.4 e 5.2.2.3.4 foi relatado a presença de grande quantidade de impurezas dissolvidas nas matérias-primas de albita e petalita, o que gerava uma grande quantidade de bolhas internas. Para este estudo, os pós utilizados não foram submetidos ao processo de liberação de gases, uma vez que as temperaturas de sinterização utilizadas nas amostras contendo maior quantidade de vidro de janela eram razoavelmente inferiores às utilizadas nos compósitos descritos nestas seções anteriormente mencionadas (cerca de 700°C *versus* 1100°C). Entretanto, a tabela B.1.2. indica um aumento de cerca de 2 a 5% no valor da porosidade total das amostras contendo um destes minerais (albita, alumina e petalita) em comparação com a amostra controle (contendo apenas vidro), o que pode ser um indicativo de que essa porosidade extra é decorrente dos minerais utilizados.

B.2. Propriedades mecânicas

B.2.1. Dureza e K_c

No geral, os valores de tenacidade não variaram de maneira considerável levando-se em conta os desvios padrão das medidas. Já os valores de dureza apresentaram maiores discrepâncias, sendo o valor de dureza apresentado pela composição Vidro/Quartzo o maior valor observado dentre as espécies testadas (Tabela B.2.1).

Tabela B.2.1. Valores de dureza e K_c das amostras de compósitos contendo maioria vítrea

Composição	Dureza (GPa)	K_c (MPa.m^{1/2})
Vidro (controle)	5,88 ± 0,09	1,01 ± 0,02
Vidro de janela / Albita	5,64 ± 0,20	0,90 ± 0,03
Vidro de janela / Alumina	6,33 ± 0,11	1,02 ± 0,08
Vidro de janela / Petalita	5,77 ± 0,10	1,00 ± 0,07
Vidro de Janela / Quartzo	6,95± 0,09	1,10± 0,07

B.2.2. Resistência à Flexão (4 pontos)

As amostras foram submetidas a testes de resistência a flexão por 4 pontos de carregamento. A Figura B.2.1 apresenta as curvas de Tensão x Deformação e a Tabela B.2.2 apresenta os valores de resistência à flexão obtidos:

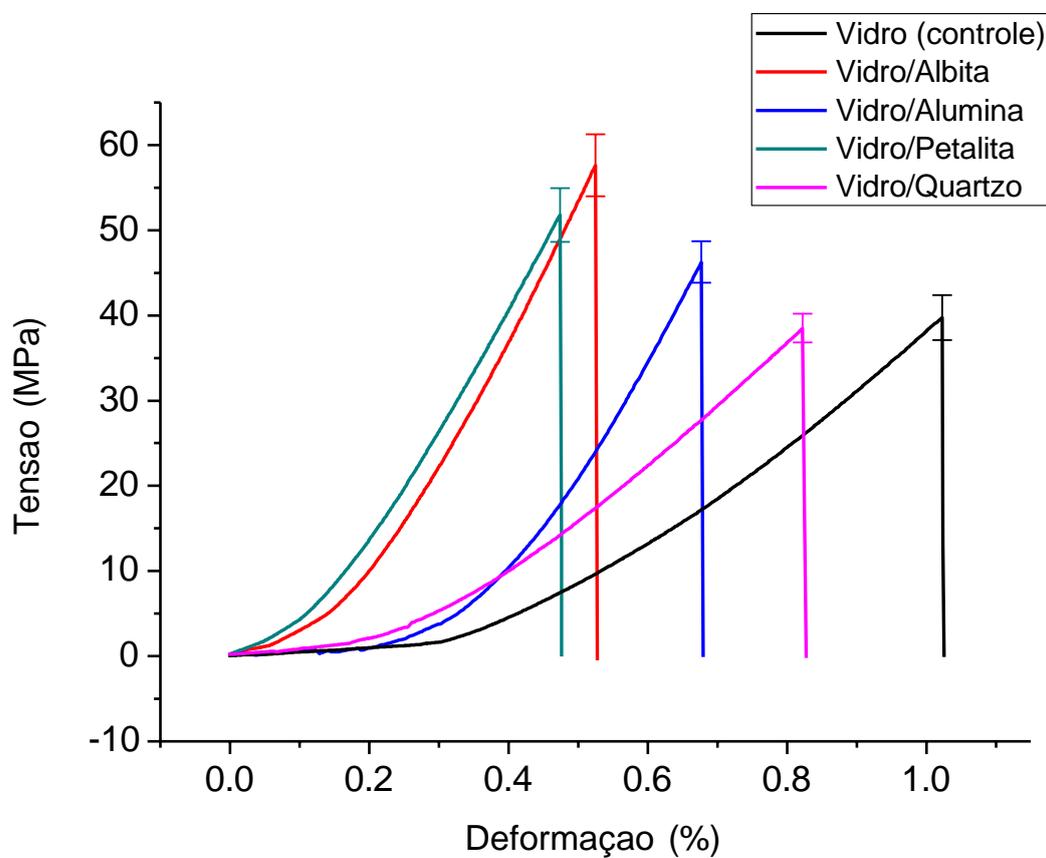


Figura B.2.1. Curvas de tensão x deformação para as amostras de vidro sinterizado puro e vidro sinterizado reforçado com partículas de minerais submetidas a testes de carregamento por 4 pontos.

Tabela B.2.2. Valores de resistência à flexão obtidos para as amostras de compósitos vidro/minerais contendo maioria vítrea e a melhoria nesta mesma propriedade quando comparada com a amostra contendo vidro sinterizado puro

Composição	Resistência à Flexão (MPa)	Melhoria (%)
Vidro (controle)	39 ± 7	-
Vidro de janela / Albita	57 ± 8	46
Vidro de janela / Alumina	45 ± 5	15
Vidro de janela / Petalita	52 ± 7	33
Vidro de Janela / Quartzo	38 ± 4	-3

Com exceção do compósito vidro/quartzo, todos os outros minerais proporcionaram algum nível de melhoria na resistência mecânica à flexão do vidro de janela. No caso do quartzo, é provável que a transição $\alpha \leftrightarrow \beta$, que ocorre por volta de 570°C seja um fator importante, que explicaria o valor de resistência a flexão. Especialmente no resfriamento, as alterações de volume decorrentes da transição de fase inserem tensões na matriz, o que compromete seu desempenho mecânico no que tange a resistência à flexão.

Assim como feito anteriormente, essas tensões residuais presentes na matriz podem ser estimadas através da equação de Hsueh e Becher [84] baseada no modelo de Eshelby [85] para inclusões esféricas. Com o uso da expressão 5.4, os seguintes valores de tensão residual na matriz foram estimados e são exibidos na Tabela B.2.3:

Tabela B.2.3. Tensões residuais presentes na matriz estimadas pela equação de Hsueh & Becker (Expressão 5.4)

Composição	Tensão residual na matriz (MPa – estimada)
Vidro/Albita	19
Vidro/Alumina	56
Vidro/Petalita	311
Vidro/Quartzo	-37

De acordo com os valores estimados da Tabela B.2.3, albita, alumina e petalita geraram tensões de tração na matriz, enquanto o quartzo gerou tensão de compressão.

De qualquer maneira, os valores de resistência à flexão obtidos para estes compósitos (média de 50 MPa) são de certa forma surpreendentes, visto que essas amostras foram submetidas a testes por 4 pontos de carregamento. Estes dados preliminares somados a baixa absorção de água (Tabela 5.36) e a fatores estéticos, como formação de vidro e efeito *gloss* certamente são promissores no que diz respeito ao uso destes compósitos contendo maioria vítrea também como revestimentos. Entretanto, seria importante avaliar como estas amostras se comportariam quando submetidas a choque térmico.

B.2.3. Comportamento tribológico

As amostras de compósitos vidro-minerais, contendo maioria vítrea, foram submetidas a testes de pino sobre disco para avaliação do seu

comportamento tribológico. A amostra contendo apenas vidro sinterizado também foi estudada para fins de controle. A seguir, a Figura B.2.2 apresenta os perfis de trilha (profundidade em função da distância) das amostras estudadas, a Figura B.2.3 apresenta os valores médios de taxa de desgaste encontrados para cada composição e a Tabela B.2.4 apresenta os dados de taxa de desgaste para cada composição estudada.

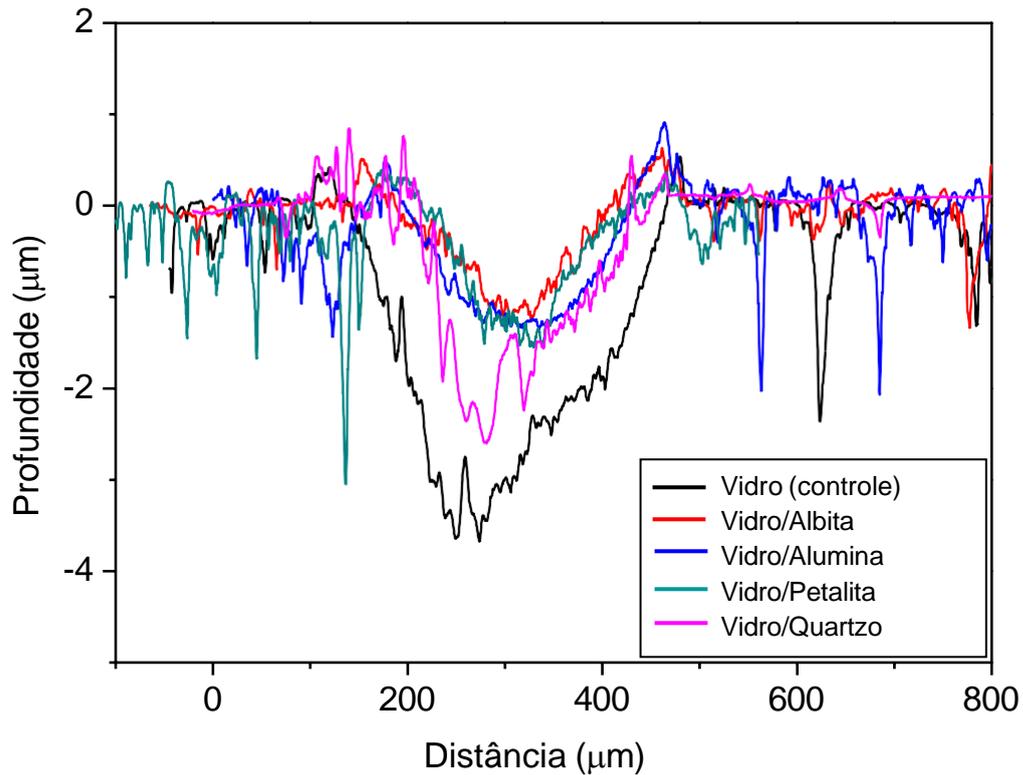


Figura B.2.2. Perfis de trilha para as amostras de vidro sinterizado (controle) e de compostos vidro-minerais contendo maioria vítrea.

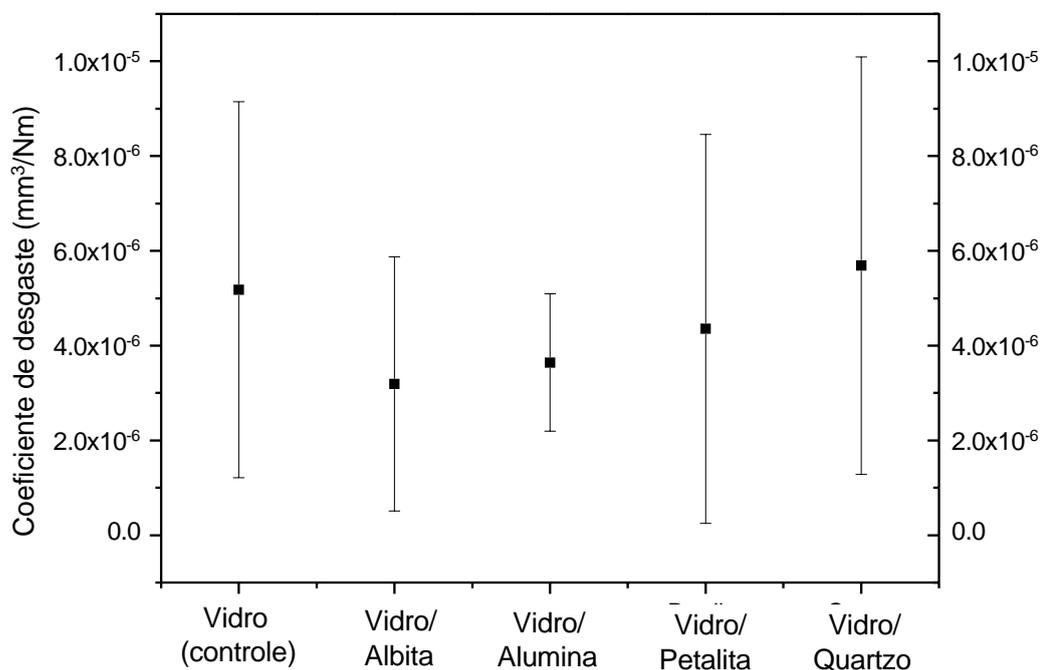


Figura B.2.3. Coeficiente de desgaste específico em função da composição das amostras.

Tabela B.2.4. Valores de coeficiente de desgaste obtidos para os compósitos vidro/minerais contendo maioria vítrea e para a mostra de vidro de janela sinterizado (controle)

Composição	Coeficiente de desgaste ($\times 10^{-6}$ mm ³ /Nm)
Vidro (controle)	5,81 ± 3,97
90% vidro – 10% albita	3,19 ± 2,68
90% vidro – 10% alumina	3,64 ± 1,45
90% vidro – 10% petalita	4,36 ± 4,10
90% vidro – 10% quartzo	4,87 ± 4,57

Uma breve análise da Figura B.2.2 mostra que todas as amostras de vidro com inclusões de minerais diminuíram a profundidade dos perfis de trilha em comparação com o vidro de janela sinterizado (amostra controle), diminuindo a taxa com que o material se desgasta. Os melhores resultados foram apresentados pelas amostras contendo alumina e albita, com diminuição da taxa de desgaste de 47 e 45%, respectivamente.

Mais adiante, a Figura B.2.4 mostra o gráfico do coeficiente de atrito em função do número de turnos e o valor médio para cada amostra (Figura B.2.5):

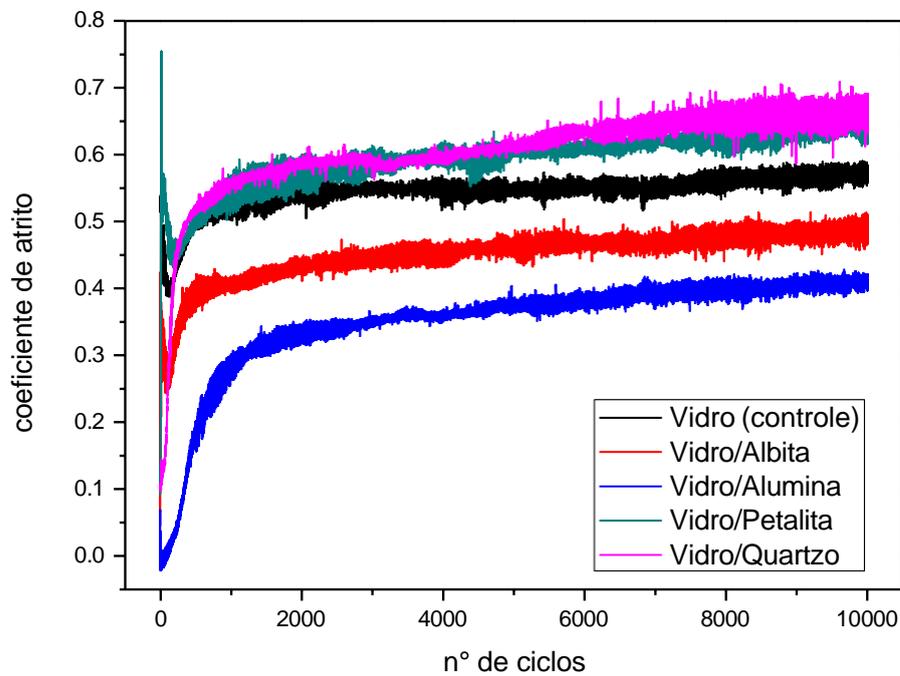


Figura B.2.4. Curvas de coeficiente de atrito em função do número de ciclos.

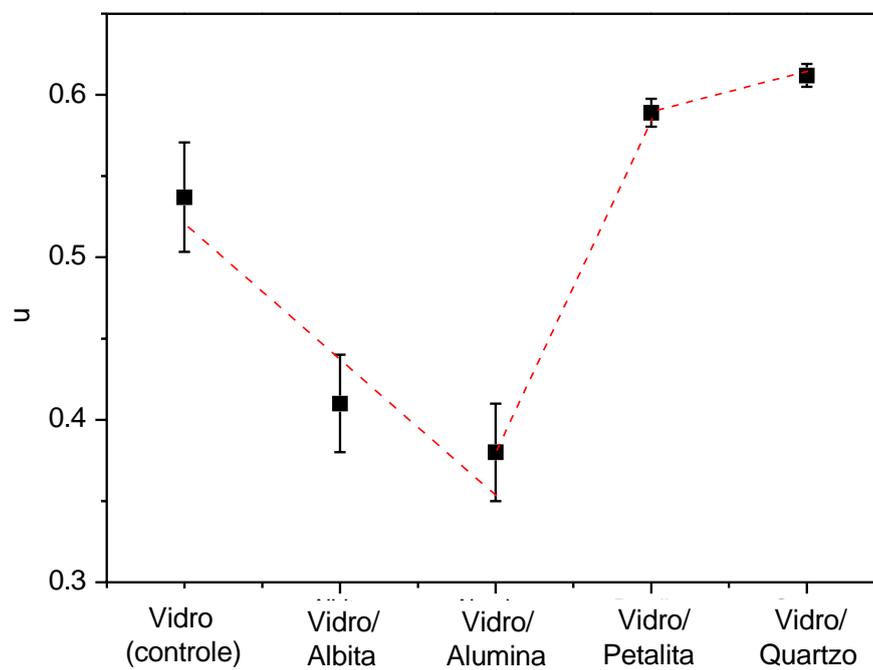


Figura B.2.5. Variação do valor do coeficiente de atrito para diferentes amostras.

A tabela B.2.5 lista todos os dados presentes nas Figuras B.2.4 e B.2.5:

Tabela B.2.5. Valores de coeficiente de atrito para os compósitos vidro/minerais contendo maioria vítrea e para a mostra de vidro de janela sinterizado (controle)

Composição	Coeficiente de atrito
Vidro (controle)	0,54 ± 0,03
90% vidro – 10% albita	0,41 ± 0,03
90% vidro – 10% alumina	0,38 ± 0,03
90% vidro – 10% petalita	0,59 ± 0,01
90% vidro – 10% quartzo	0,61 ± 0,03

A Figura B.2.4 apresenta áreas distintas de acordo com a progressão do teste. A definição e processos que acontecem em cada intervalo foram discutidos e interpretados na seção 5.3.4. Como pode ser visto pelas curvas, a amostra contendo Vidro/Alumina demora uma quantidade maior de turnos para alcançar o regime estacionário. As amostras de vidro sinterizado (controle) e as composições contendo quartzo e petalita apresentam perfil de curva similar.

O coeficiente de atrito, W (Expressão 5.5) foi determinado durante o regime estacionário para condição de superfície seca.

$$W = \frac{V}{PL} \quad (5.5)$$

Onde: P = carga, L = a distância de deslizamento, V = volume calculado assumindo-se um perfil de desgaste elíptico, que pode ser dado por:

$$V = \frac{\pi whl}{2} \quad (5.6)$$

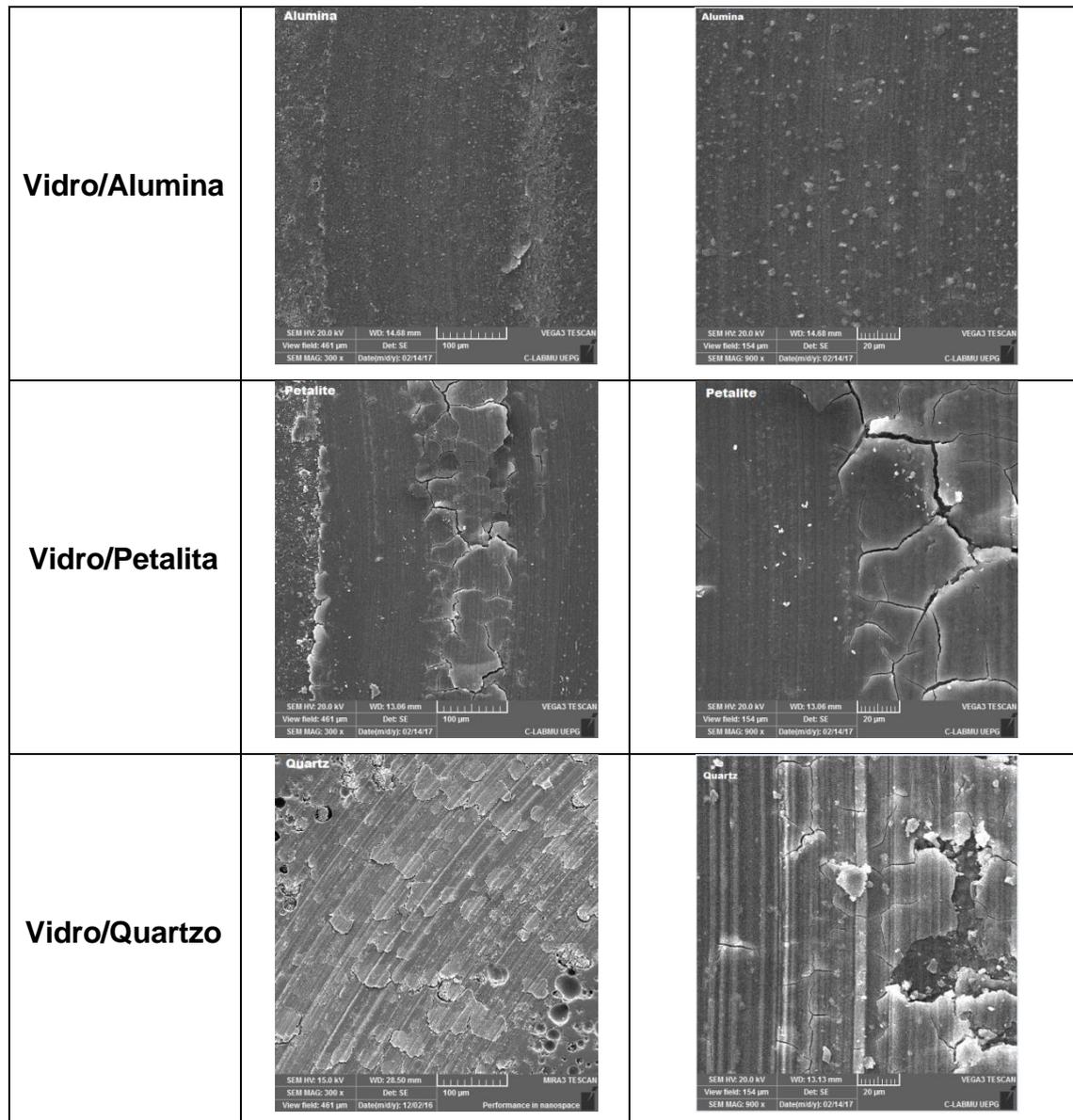
Onde w é a largura do sulco, h é a profundidade do sulco e l é o comprimento do sulco.

Como pode ser visto da Tabela B.2.5, W varia com a composição, sendo menor para amostras contendo albita e alumina, e maior para as amostras contendo petalita e quartzo, quando se comparam ambos os resultados com a amostra de vidro de janela sinterizado.

A Tabela B.2.6 mostra a superfície das amostras após os testes de pino sobre disco; todas as composições apresentaram desgaste abrasivo e adesivo; entretanto, o desgaste do tipo adesivo foi menos pronunciado na amostra de vidro de janela com inclusões de alumina.

Tabela B.2.6. Micrografias da superfície das amostras após os testes de pino sobre disco

	Menor aumento	Maior aumento
Vidro (controle)		
Vidro/Albita		



Outro ponto interessante a se destacar é que durante os testes de desgaste das amostras de vidro/alumina, algumas trincas foram observadas no vidro, provavelmente devido a tensões residuais. Entretanto, mais estudos são necessários antes de uma conclusão definitiva sobre a aparição dessas trincas.