

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

**VITROCERÂMICAS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) VIA
SINTERIZAÇÃO COM CRISTALIZAÇÃO CONCORRENTE**

Viviane Oliveira Soares

**SÃO CARLOS – SP
2007**

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

**VITROCERÂMICAS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) VIA
SINTERIZAÇÃO COM CRISTALIZAÇÃO CONCORRENTE**

Viviane Oliveira Soares

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto.

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Peitl Filho.

Agência Financiadora: CAPES.

SÃO CARLOS – SP

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S676vs

Soares, Viviane Oliveira.

Vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) via sinterização com cristalização concorrente / Viviane Oliveira Soares. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

128 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Material cerâmico. 2. Vidro. 3. Sinterização. 4. Expansão térmica. 5. Troca iônica. 6. Lixiviação. I. Título.

CDD: 620.14 (20ª)

DEDICATÓRIA

Para meus familiares, que apesar da distância, sempre se fizeram presentes nas dificuldades, apoiando e acreditando em mim.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Física pela UFOP (2004)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

VIVIANE OLIVEIRA SOARES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 2 DE MARÇO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. EDGAR DUTRA ZANOTTO
PPG-CEM / UFSCar

PROFA. DRA. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA
PPG-CEM / UFSCar

PROF. DR. VALMOR ROBERTO MASTELARO
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto pela oportunidade de trabalho que me foi dada e pelas contribuições para esta dissertação.

Ao Prof. Dr. Oscar Peitl pela incomparável ajuda na parte experimental deste trabalho, sem o qual a realização dos experimentos não seria possível.

Ao Dr. Gustavo Rocha de Paula pela parceria e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico do LaMaV, José Rodrigues da Silva – Zé , pela atenção e assistência diária no laboratório.

Aos LaMaVianos, pela amizade, maravilhoso convívio e por tornar o ambiente de trabalho alegre e prazeroso.

À minha amiga Érika pelo convívio diário, disponibilidade e auxílio à microscopia eletrônica.

Ao amigo Carlos pela excelente convivência.

À amiga Thiana pelo apoio e por se mostrar sempre disposta a ajudar.

À minha família, em especial à minha mãe pelo apoio incondicional.

Ao Renan pelo carinho, paciência, pelo bom humor e por estar sempre comigo nos momentos em que mais preciso.

À Deus pela força.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Os vidros do sistema LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) vêm sendo estudados para obtenção de vitrocerâmicas com coeficiente de expansão térmica próximo de zero, que são necessárias em aplicações que requerem elevada resistência ao choque térmico. No entanto a obtenção destas vitrocerâmicas ainda está muito limitada à utilização de técnicas tradicionais de fusão e conformação seguida por nucleação (induzida pela adição de catalisadores) e crescimento de cristais no volume de peças monolíticas de vidros. Uma rota alternativa para a produção de vitrocerâmicas é a sinterização de partículas vítreas com cristalização superficial controlada, o que dispensa a adição de agentes nucleantes. No presente trabalho buscou-se determinar as condições ótimas de sinterização que levassem a vitrocerâmicas de LAS com porosidade mínima ou quase nula. Foram analisadas três composições para tentar obter um coeficiente de expansão térmica próximo de zero. Os vidros precursores foram caracterizados por análise térmica, e as vitrocerâmicas por difração de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica. Foram obtidas vitrocerâmicas densas, com fração de poros inferior a 1,5 %. Os resultados indicaram que a redução da cristalização das partículas, via troca iônica, favorece o processo de sinterização. No entanto a elevada quantidade de fase vítrea presente nestas amostras leva a um aumento do coeficiente de expansão térmica das mesmas. Para uma das composições foi possível obter uma vitrocerâmica com fração de poros de 1,4 % e coeficiente de expansão térmica de $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, valor semelhante ao da sílica vítrea.

SYNTHESIS OF $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) GLASS-CERAMICS BY SINTERING WITH CONCURRENT CRYSTALLIZATION

ABSTRACT

LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) glasses have been often used to produce glass-ceramics with near zero thermal expansion coefficient. These glass-ceramics are very important for applications that require high thermal shock resistance. However, they are still produced by traditional techniques, such as melting and forming followed by internal nucleation (induced by the addition of catalysts) and crystal growth in the volume of monolithic glass pieces. An alternative route for the production of glass-ceramics is via sintering of catalyst-free glass particles with controlled surface crystallization. The purpose of the present work was to determine the appropriate compositions and sintering conditions to produce dense LAS glass-ceramics having almost null porosity. Three compositions were analyzed to achieve near zero thermal expansion coefficient. The precursor glasses were analyzed by thermal analysis, and the glass-ceramics were analyzed by X-ray diffraction, optical microscopy and electron microscopy. Dense glass-ceramics were obtained with porosity below 1.5%. The results show that reduction of crystallization by an ion exchange promotes sintering. However, the high amount of vitreous phase present in these samples increases the thermal expansion coefficient. At least for one composition we obtained a glass-ceramic having a porosity of 1.4% and a thermal expansion coefficient of $0.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, a value similar to that of vitreous silica.

PUBLICAÇÕES

- Soares, V. O.; Paula, G. R.; Peitl, O.; Zanotto, E. D. Ion exchange in a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass powder and its influence on sintering with concurrent crystallization. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 10, 2006, Florianópolis-SC. **Resumo V Encontro SBPMat Final Program**, p. 68.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Estado da arte	5
2.2. Vitrocerâmicas do sistema LAS	6
2.3. Teoria sobre sinterização com cristalização concorrente	9
2.4. Corrosão aquosa de vidros.....	12
2.5. Troca iônica	19
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
3.1. Preparação do Vidro	21
3.2. Moagem.....	22
3.2.1. Aspectos teóricos	22
3.2.2. Experimental.....	23
3.3. Compactação do Pó	26
3.3.1. Avaliação das condições de prensagem e teor de lubrificante ...	26
3.4. Empacotamento dos Pós.....	27
3.4.1. Aspectos Teóricos	27
3.4.2. Experimental.....	30
3.5. Tratamento da Superfície das Partículas.....	32
3.5.1. Corrosão aquosa	32
3.5.2. Troca iônica	33

3.6.	Sinterização	34
3.6.1.	Simulação Computacional	34
3.6.2.	Construção dos fornos de tratamento	35
3.6.3.	Tratamentos térmicos de sinterização	38
3.7.	Caracterização do Vidro	39
3.8.	Caracterização das Amostras Sinterizadas.....	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1.	Simulação computacional e efeito da taxa de aquecimento.....	43
4.2.	Avaliação das Condições de Prensagem e Teor de Lubrificante	50
4.3.	Estudo de Moagem	56
4.4.	Empacotamento	71
4.5.	Corrosão de pós vítreos	78
4.6.	Troca Iônica	86
4.6.1.	Troca iônica com NaNO_3	86
4.6.2.	Troca iônica com KNO_3	92
4.7.	Estudo da Variação da Composição do Vidro.....	104
4.7.1.	Adição de chumbo	104
4.7.2.	Substituição do chumbo por bário.....	114
5.	CONCLUSÕES	119
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	121
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Parâmetros que favorecem a sinterização com cristalização concorrente de pós de vidros.	12
Tabela 3.1 Quantidade adequada de bolas de diferentes tamanhos (expressa em unidades), em função do volume do jarro de moagem.	25
Tabela 3.2 Quantidade de material a ser empregada em função do volume do jarro.	25
Tabela 4.1 Composição química do vidro LAS SnO ₂	43
Tabela 4.2 Parâmetros usados na simulação computacional através do software SINTERCAD 1.	45
Tabela 4.3 Densidade após a queima de amostras de LAS SnO ₂ sinterizadas a 1100°C em diferentes taxas de aquecimento.	46
Tabela 4.4 Fração de poros de amostras de LAS SnO ₂ sinterizadas a taxa de 30°C/min até 1100°C na presença ou não de placa de Pt em sua superfície.	50
Tabela 4.5 Densidade após a queima de amostras de LAS SnO ₂ , prensadas com diferentes pressões de prensagem e sinterizadas a 1100°C (taxa de aquecimento de 30°C/min).	50
Tabela 4.6 Densidade após a queima de amostras de LAS SnO ₂ prensadas a 65 MPa com diferentes teores de lubrificante. Amostras sinterizadas a 1100°C com taxa de aquecimento de 30°C/min.	56
Tabela 4.7 Condições de moagem a seco que levam ao menor diâmetro médio de partícula em cada tempo de moagem adotado.....	59
Tabela 4.8 Diâmetro médio das partículas de vidro em função do tipo de bola empregada. Para moagens em meio líquido, com razão entre o volume de vidro/álcool de 0,75 e com tempo de moagem de 200 minutos.....	63
Tabela 4.9 Densidade após a queima e fração de poros de amostras de LAS SnO ₂ preparadas a partir de pós moídos a seco, em água e em álcool por 200 minutos e sinterizadas a 1100°C (taxa de 30°C/min).	67
Tabela 4.10 Porosidade mínima calculada, para diversas granulometrias do vidro LAS SnO ₂	71

Tabela 4.11 Valores de densidade de preenchimento (ρ_P), empacotamento (ρ_E) e de índice de Hausner (IH) para os vidros moídos em diferentes granulometrias.	72
Tabela 4.12 Fração de poros das vitrocerâmicas de LAS SnO ₂ , obtidas a partir de pós com diferentes granulometrias.	73
Tabela 4.13 Densidade relativa à verde (ρ_0), densidade após a queima (ρ) e fração de poros, para vitrocerâmicas de composição LAS SnO ₂	77
Tabela 4.14 Análise química da água após corrosão aquosa.	81
Tabela 4.15 Parâmetro de dissolução e espessura da camada lixiviada formada após corrosão aquosa.	81
Tabela 4.16 Fração de poros das amostras cujos pós precursores foram submetido à corrosão aquosa, comparada a uma amostra não atacada.	83
Tabela 4.17 Densidade após a queima e fração de poros das vitrocerâmicas de tipo I e tipoll.	92
Tabela 4.18 Coeficiente de expansão térmica (α), determinado para o intervalo de temperatura de 40°C a 500°C, fase cristalina, fração cristalina e fração de poros das vitrocerâmicas de LAS SnO ₂ com granulometria 60/90 para os casos: sem troca iônica, com troca iônica em toda a granulometria utilizando KNO ₃ e troca iônica somente em parte da granulometria.	104
Tabela 4.19 Composição química do vidro LAS Pb.	105
Tabela 4.20 Temperaturas características dos vidros LAS SnO ₂ e LAS Pb... ..	106
Tabela 4.21 Fração de poros de vitrocerâmicas de LAS Pb sinterizadas em diferentes temperaturas e da vitrocerâmica de LAS SnO ₂ sinterizada a 1100°C.	109
Tabela 4.22 Composição química do vidro LAS 1Ba.	115
Tabela 4.23 Temperaturas características dos vidros LAS SnO ₂ e LAS 1Ba.	116
Tabela 4.24 Fração de poros de vitrocerâmicas de LAS 1Ba sinterizadas em diversas temperaturas a uma taxa de 30°C/min.	116
Tabela 4.25 Coeficiente de expansão térmica calculado no intervalo de temperatura de 40°C a 500°C, para vitrocerâmicas de diversas composições.	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ [19].	7
Figura 2.2 Tipos de superfícies formadas em vidros por corrosão aquosa.	15
Figura 2.3 Efeito de microambiente.	19
Figura 2.4 Substituição dos íons Na^+ por íons K^+ na superfície do vidro [40].	19
Figura 3.1 Fluxograma das atividades realizadas.	21
Figura 3.2 Forno de Fusão botton load marca CM – Bloomfield N. J.	22
Figura 3.3 Esquema de moagem para o moinho de jarros.	23
Figura 3.4 Moinho Pulverisette para moagem de vidros.	24
Figura 3.5 Planilha para o empacotamento de mistura de vidros com diferentes granulometrias, baseada no modelo de Alfred.	31
Figura 3.6 Montagem experimental desenvolvida para realização de troca iônica.	33
Figura 3.7 Tela de entrada de dados do software SINTERCAD 1.0.	35
Figura 3.8 Etapas de construção do forno elétrico tubular. a) obtenção da câmara cerâmica por colagem de barbotina; b) Resistência de aquecimento enrolada à câmara cerâmica; c) isolamento da resistência por manta cerâmica; d) Forno elétrico tubular.	36
Figura 3.9 Perfil térmico do forno elétrico tubular para temperatura de 600°C .	37
Figura 3.10 Forno elétrico laboratorial para processamento das vitrocerâmicas de LAS conectado a um microcomputador com software para a aquisição de dados em tempo real.	37
Figura 3.11 Curva real de aquecimento dos fornos.	38
Figura 3.12 Balança Mettler Toledo AX 204	40
Figura 3.13 Representação esquemática das amostras de vitrocerâmicas preparadas para ensaios de dilatométrica.	42
Figura 4.1 Distribuição de tamanhos de partículas do vidro LAS SnO_2 , moído em almofariz e passante em peneira malha $22\ \mu\text{m}$.	44
Figura 4.2 Curvas de densificação para o vidro LAS SnO_2 , obtidas por simulação computacional, considerando um pó passante em peneira malha $22\ \mu\text{m}$ com tamanho médio de partícula de $8\ \mu\text{m}$.	45

- Figura 4.3 Difratomogramas de raios-X da vitrocerâmica LAS SnO₂, sinterizada em diferentes taxas de aquecimento até a temperatura de 1100°C. 47
- Figura 4.4 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C obtidas por diferentes taxas de aquecimento: a) 20°C/min; b) 30°C/min. 48
- Figura 4.5 Micrografias eletrônicas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ obtidas em diferentes taxas de aquecimento: a) 20°C/min (10.000 X); b) 20°C/min (20.000 X); c) 30°C/min (10.000 X); d) 30°C/min (20.000 X). 49
- Figura 4.6 Micrografias eletrônicas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ prensadas: a) uniaxialmente a 65 MPa (5.000 X); b) uniaxialmente a 65 MPa (10.000 X); c) isostaticamente (5.000 X); d) isostaticamente (10.000 X). Todas sinterizadas nas mesmas condições (taxa de 30°C/min, T= 1100°C). 52
- Figura 4.7 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ prensadas: a) uniaxialmente; b) isostaticamente. Ambas sinterizadas nas mesmas condições (taxa de 30°C/min, T= 1100°C). 53
- Figura 4.8 Micrografia óptica da vitrocerâmica de LAS SnO₂ prensada isostaticamente e posteriormente sinterizada a uma taxa de 30°C/min até 1100°C. 54
- Figura 4.9 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ quando: a) prensada isostaticamente a quente, com pressão de 200 MPa (taxa de 8°C/min a 1100°C); b) prensada uniaxialmente a 65 MPa sinterizada em forno elétrico (taxa de 30°C/min a 1100°C). 55
- Figura 4.10 Diâmetro médio das partículas de vidro obtidas de moagens com bolas de 30 mm (A), 20 mm (B) e 10 mm (C) com um tempo total de moagem de 30 minutos, apresentado em um diagrama ternário. 57
- Figura 4.11 Diâmetro médio das partículas de vidro obtidas de moagens com bolas de 30 mm (A), 20 mm (B) e 10 mm (C), com um tempo total de moagem de 60 minutos, apresentado em um diagrama ternário. 58

Figura 4.12 Diâmetro médio das partículas de vidro obtidas de moagens com bolas de 20 mm (B) e 10 mm (C) com um tempo total de moagem de 90 minutos, apresentado em um diagrama binário.....	59
Figura 4.13 Distribuição de tamanho de partículas do vidro de janela moído em moinho planetário em diferentes tempos.....	60
Figura 4.14 Distribuição de tamanho de partículas do vidro de janela moído em moinho planetário em meio líquido (álcool isopropílico) por diferentes tempos. A razão volume de vidro/álcool foi de 0,75.	61
Figura 4.15 Tamanho médio das partículas em função do tempo de moagem para diferentes razões entre o volume de vidro e o volume de álcool....	61
Figura 4.16 Variação da mediana da distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem em moinho planetário.....	63
Figura 4.17 Variação da mediana da distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem (vidro de janela moído em moinho de jarros com material de partida entre 2-1 mm moídos em álcool isopropílico)....	64
Figura 4.18 Distribuição de tamanho de partículas do vidro LAS SnO ₂ moído em moinho planetário em diferentes tempos.....	65
Figura 4.19 Distribuição de tamanho de partículas do vidro LAS SnO ₂ comparada a do vidro de janela.....	65
Figura 4.20 Distribuição de tamanho de partículas do vidro LAS SnO ₂ moído em diferentes condições em moinho planetário por 200 minutos. Relação volume de vidro/líquido igual a 0,75.	66
Figura 4.21 Vitrocerâmicas de LAS SnO ₂ preparadas a partir de pós moídos: a) a seco; b) em água; c) em álcool por 200 minutos.....	67
Figura 4.22 Curvas de DSC de vidros de LAS SnO ₂ moídos a seco e em álcool por 200 minutos.....	68
Figura 4.23 Vitrocerâmica de LAS SnO ₂ preparada a partir de vidros moídos por 200 minutos e sinterizada a 1100°C (taxa de 30°C/min).....	69
Figura 4.24 Simulação computacional da curva de densificação do vidro LAS SnO ₂ , considerando um pó moído a seco por 200 minutos para diferentes valores de N _s	69

Figura 4.25 Micrografias eletrônicas de vitrocerâmicas de LAS SnO ₂ sinterizadas a 1100°C (taxa de 30°C/min) e preparadas a partir de pós: a) passante em peneira malha 22 µm; b) moídos a seco por 200 minutos; c) moídos em álcool por 200 minutos; d) moídos em água por 200 minutos. Aumento 10.000 X.....	70
Figura 4.26 Porosidade mínima em função da porcentagem de vidro moído por 90 minutos. Para uma mistura composta de pós moídos por 60 e 90 minutos	72
Figura 4.27 Aspecto geral das partículas de um pó de granulometria 60/90....	73
Figura 4.28 Curvas de DSC de pós de LAS SnO ₂ passantes em peneira malha 22 µm e de granulometria 60/90.	74
Figura 4.29 Difrátogramas de raios-X da vitrocerâmica LAS SnO ₂ preparada a partir de vidros com diferentes granulometrias e sinterizada a 1100°C (taxa de aquecimento de 30°C/min).....	74
Figura 4.30 Micrografia eletrônica da vitrocerâmica de LAS SnO ₂ preparada a partir da granulometria 60/90, sinterizada a 1100°C (taxa de aquecimento de 30°C/min). Aumento 10.000 X.....	75
Figura 4.31 Porcentagem de porosidade mínima gerada da mistura de vidros moídos por diferentes tempos: 30, 60 e 90 minutos.	76
Figura 4.32 Micrografias ópticas de vitrocerâmicas de LAS SnO ₂ preparadas a partir de misturas com diferentes granulometrias: a) P + 30/60/90; b) 60/90. Sinterizadas a 1100°C (taxa de 30°C/min).....	77
Figura 4.33 Curva de pH em função do tempo para o vidro LAS SnO ₂ de granulometria 60/90, submetido à corrosão aquosa para uma razão S/V = 500 cm ⁻¹	78
Figura 4.34 Curva de pH em função do tempo para diferentes granulometrias, submetidas à corrosão aquosa para uma razão S/V = 500 cm ⁻¹	79
Figura 4.35 Curvas de pH em função do tempo de corrosão aquosa, para diferentes valores da razão S/V.	80
Figura 4.36 Curvas de DSC do vidro LAS SnO ₂ de granulometria 60/90, não atacado e submetido à corrosão aquosa por 1 hora à temperatura ambiente, com S/V= 500 cm ⁻¹ e S/V=100 cm ⁻¹	82

- Figura 4.37 Micrografias ópticas das amostras de LAS SnO₂ sinterizadas em forno elétrico a 1100°C preparadas a partir de vidros: a) submetido à corrosão aquosa com S/V=500 cm⁻¹; b) submetido à corrosão aquosa com S/V=100 cm⁻¹; c) não atacado. 83
- Figura 4.38 Difrátogramas de raios-X de amostras de LAS SnO₂ de granulometria 60/90, sinterizadas a 1100°C a partir de vidros submetidos à corrosão aquosa e sem nenhum tratamento superficial. 84
- Figura 4.39 Micrografias eletrônicas de amostras de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C, preparados a partir de vidros de granulometria 60/90: a) submetidos à corrosão aquosa - S/V=500 cm⁻¹; b) não atacados. 85
- Figura 4.40 Densidade após a queima de vitrocerâmicas obtidas a partir de pós submetidos à corrosão aquosa com uma razão S/V=500 cm⁻¹ em diferentes tempos. 85
- Figura 4.41 Densidade após a queima em função do tempo de troca iônica com NaNO₃, para pós de granulometria 60/90. Amostras sinterizadas a 1100°C com taxa de aquecimento de 30°C/min. 86
- Figura 4.42 Micrografia óptica da vitrocerâmica obtida a partir do vidro LAS SnO₂, de granulometria 60/90, submetido à troca iônica com NaNO₃ por 6 min e sinterizada a 1100°C em forno elétrico. 87
- Figura 4.43 Difrátograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1100°C e preparada a partir de vidros com granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com NaNO₃ por 6 minutos. 88
- Figura 4.44 Micrografia da vitrocerâmica de LAS SnO₂ preparada a partir de vidros submetidos à troca iônica com NaNO₃ por 6 min. Após sinterização a 1100°C e tratamento térmico a 890°C por 17 horas. 88
- Figura 4.45 Difrátograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1100°C e preparada a partir da troca iônica com NaNO₃ por 6 minutos. Após tratamento térmico a temperatura de 890°C por 17 h. 89
- Figura 4.46 Vitrocerâmica de LAS SnO₂, granulometria 60/90, submetido à troca iônica com NaNO₃ por 6 minutos: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 890°C por 17h. 90

- Figura 4.47 Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1100°C e preparada a partir de vidros com diferentes granulometrias. As granulometrias mais grosseiras foram submetidas à troca iônica com NaNO₃ a 350°C por 6 minutos. 91
- Figura 4.48 Curvas de DSC do vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90 submetido à troca iônica com KNO₃ ou NaNO₃ por 6 minutos..... 93
- Figura 4.49 Vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C e preparadas a partir de pós de granulometria 60/90 submetidas à troca iônica com KNO₃ a 350°C por: a) 6 minutos; b) 30 minutos..... 94
- Figura 4.50 Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C e preparadas a partir de vidros com granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com KNO₃ a 350°C para os tempos de 6 minutos e 30 minutos. 94
- Figura 4.51 Micrografias das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C e preparadas a partir de vidros de granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com KNO₃ a 350°C por: a) 6 minutos (microscopia óptica – 500X); b) 30 minutos (microscopia óptica – 500X); c) 6 minutos (MEV – 5.000X); d) 30 minutos (MEV – 5.000X). 95
- Figura 4.52 Micrografia obtida via microscopia óptica de uma vitrocerâmica sinterizada a 1000°C a uma taxa de 30°C/min, onde foi utilizado o vidro de granulometria 60/90 submetido à troca iônica com KNO₃ a 350°C por 6 minutos. 96
- Figura 4.53 Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica comercial Ceran e da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1000°C e preparada a partir de vidros com granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com KNO₃ a 350°C por 6 minutos. 97
- Figura 4.54 Curvas de DSC do vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90, para os pós submetidos à troca iônica, não submetidos à troca iônica e submetidos à troca iônica parcial, com KNO₃. 98
- Figura 4.55 Fração de poros de vitrocerâmicas obtidas partir de vidros de granulometria 60/90 sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica

com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a taxa de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ em diversas temperaturas.	99
Figura 4.56 Fração de poros de vitrocerâmicas obtidas partir de vidros de granulometria 60/90 sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a taxa de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ em diversas temperaturas.	100
Figura 4.57 Micrografias das vitrocerâmicas de LAS SnO_2 preparadas a partir de vidros de granulometria 60/90 sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a 1000°C com uma taxa de aquecimento de: a) $30^\circ\text{C}/\text{min}$ (MEV – 10.000X) ; b) $50^\circ\text{C}/\text{min}$ (MEV – 10.000X).	100
Figura 4.58 Fração de poros das vitrocerâmicas obtidas a partir de vidros de granulometria 60/90, sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a 1000°C em diversas taxas de aquecimento.	101
Figura 4.59 Micrografia óptica de uma vitrocerâmica sinterizada a 1000°C a uma taxa de $30^\circ\text{C}/\text{min}$, onde foi utilizado vidro de granulometria 60/90, sendo somente o vidro de granulometria 60 submetido à troca iônica com KNO_3 a 350°C por 6 minutos. Após ataque químico com solução HF (2%).	102
Figura 4.60 Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO_2 sinterizada a 1000°C e preparada a partir de vidros com granulometria 60/90, sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C por 6 minutos.	103
Figura 4.61 Dilatação térmica das vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro LAS SnO_2 de granulometria 60/90 para os casos: sem troca iônica, com troca iônica parcial e com troca iônica em toda a granulometria.	103
Figura 4.62 Curvas de DSC dos vidros LAS Pb e LAS SnO_2	106
Figura 4.63 Micrografias eletrônicas das vitrocerâmicas de: a) LAS Pb (5.000X); b) LAS Pb (10.000X); c) LAS SnO_2 (5.000X); d) LAS SnO_2 (10.000X). Amostras preparadas a partir da granulometria 60/90 e sinterizadas a 1100°C (taxa de $30^\circ\text{C}/\text{min}$).	107

Figura 4.64 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas: a) LAS Pb; b) LAS SnO ₂	108
Figura 4.65 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS Pb preparadas a partir de pós (60/90) prensados a 65 MPa (1% de lubrificante) e sinterizadas a: a) 1000°C; b) 850°C.....	108
Figura 4.66 Fração de poros de amostras de LAS Pb sinterizadas em diferentes temperaturas para uma taxa de aquecimento de 30°C/min.	110
Figura 4.67 Difrátogramas de raios-X dos vidros de LAS Pb sinterizados em diferentes temperaturas (taxa de aquecimento de 30°C/min).	110
Figura 4.68 Fração de poros de amostras de LAS Pb sinterizadas a diferentes taxas de aquecimento para a temperatura de 850°C.....	111
Figura 4.69 Vitrocerâmica de LAS Pb sinterizada a 850°C a 30°C/min, polida e atacada em solução HF (2%). a) Micrografia obtida via microscopia óptica, aumento 500X; b) Micrografia obtida via microscopia eletrônica, aumento 10.000X.....	112
Figura 4.70 Vitrocerâmica de LAS Pb sinterizada a 850°C a 30°C/min, tratada termicamente a 800°C por 4 horas.	113
Figura 4.71 Dilatação térmica da vitrocerâmica de LAS Pb sinterizada a 850°C a 30°C/min.	113
Figura 4.72 Curvas de DSC do vidro LAS 1Ba em comparação ao vidro LAS SnO ₂	115
Figura 4.73 Difrátogramas de raios-X das vitrocerâmicas de LAS 1Ba preparadas a partir de pós de mesma granulometria prensados a 65 MPa (1% de lubrificante) e sinterizados a diferentes temperaturas (taxa de aquecimento de 30°C/min).....	117
Figura 4.74 Dilatação térmica da vitrocerâmica obtida a partir do vidro de composição LAS 1Ba sinterizada a 1000°C a uma taxa de 30°C/min. ..	118

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a_0 – raio inicial dos poros.

C – concentração molar no vidro de um dado componente.

CPFT – porcentagem acumulada de partículas com diâmetro menor que D.

D – diâmetro da partícula.

D_L – diâmetro da maior partícula.

D_S – diâmetro da menor partícula.

DSC – calorimetria exploratória diferencial.

HF – ácido fluorídrico.

I_a – intensidade de difração do pico mais intenso da alumina.

IH – índice de Hausner.

I_i – intensidade de difração do pico mais intenso do componente i.

JMAK – Johnson e Mehl, Avrami, Kolmogorov.

K_H – parâmetro de Hruby.

K_i – parâmetro constante referente à razão das intensidades I_i/I_a .

L – espessura da camada lixiviada.

LaMaV – laboratório de materiais vítreos.

LAS – Silicato de alumínio e lítio ($Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$)

N_S – número de sítios de nucleação por unidade de área.

P – pó peneirado, passante em malha 150 μm e retido em malha 38 μm .

pH – potencial hidrogeniônico.

PM – peso molecular.

PPG-CEM – programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais.

ppm – partes por milhão.

P_{SiO_2} – fração em mol de sílica no vidro.

Pt – platina.

Q – quantidade, em gramas, de um dado componente encontrado em solução (sílica ou lítio).

q – módulo ou coeficiente de distribuição.

r – raio da partícula.

R^+ , R^{2+} , R^{3+} – íons em solução.

rpm – rotações por minuto.

S/V – superfície vítrea por volume de solução.

SA – área superficial do vidro submetido à corrosão aquosa.

t – tempo de sinterização.

T_g – temperatura de transição vítrea.

T_m – temperatura de fusão.

T_x – temperatura de cristalização.

U (T) – taxa de crescimento de cristais.

V_F – volume final.

V_i – volume inicial.

X – vezes.

X_a – fração em peso da alumina.

X_i – fração em peso do componente i.

W – peso.

α – coeficiente de expansão térmica.

α_S – fração cristalizada.

β – beta.

γ – energia superficial.

ϕ – parâmetro de dissolução

η (T) – viscosidade em função da temperatura.

2θ – ângulo de difração.

θ_F e θ_{MS} – função degrau.

v_r – fração de partículas de raio r.

ξ_r – habilidade para formação de pescoços.

ρ – densidade.

ρ_0 – densidade a verde.

ρ_c – densidade do compacto.

ρ_E – densidade de empacotamento.

ρ_F – função relacionada ao primeiro estágio de sinterização descrito por Frenkel.

ρ_g – densidade do vidro.

ρ_{MS} – função relacionada ao estágio de sinterização descrito por Mackenzie-Schuttelworth.

ρ_P – densidade de preenchimento.

1. INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos policristalinos que podem conter fase vítrea residual e são produzidos a partir da cristalização controlada de um vidro. Eles são livres de poros e o processo permite obter facilmente as microestruturas e as propriedades desejadas [1]. A descoberta acidental e os primeiros trabalhos realizados para produzir vitrocerâmicas comerciais foram realizados por S. D. Stookey, da Corning Glass, em 1957 [2]. Hoje existem centenas de patentes registradas abrangendo desde usos domésticos até materiais utilizados em engenharia, tais como em microeletrônica, biomateriais, equipamentos científicos, vitrocerâmicas usináveis, etc. [3–6].

Dentre as inúmeras aplicações de vitrocerâmicas, uma de particular interesse é a fabricação de placas para fogões elétricos, para qual boa durabilidade química e elevada resistência ao choque térmico são requeridas. Essas vitrocerâmicas não são produzidas no Brasil, e empresas tais como Bosh, GE e Jung, que fabricam e comercializam tal tipo de fogões elétricos importam a placa vitrocerâmica. Isto eleva muito o preço do produto final dificultando o acesso do consumidor brasileiro a este produto tão difundido em outros locais tais como Estados Unidos, Japão e Europa.

A vitrocerâmica de maior importância tecnológica para aplicações que requerem extrema resistência ao choque térmico é baseada no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS). Esse sistema apresenta fases cristalinas de coeficiente de expansão térmica muito baixo ou negativo. Portanto, a formação destas fases cristalinas a partir da cristalização de vidros permite a obtenção de vitrocerâmicas de LAS cujo coeficiente de expansão térmica é próximo de zero [7].

A técnica mais comumente utilizada na produção de vitrocerâmicas consiste na fusão, conformação, nucleação (induzida por catalizadores ou agentes nucleantes) e crescimento de cristais no volume de peças monolíticas vítreas. Este processo resulta em vitrocerâmicas completamente densas. Os chamados agentes nucleantes são compostos que, quando adicionados à composição do vidro, induzem o processo de cristalização no interior da peça e influenciam as fases que irão se desenvolver. Em vitrocerâmicas obtidas a

partir de silicatos, os agentes nucleantes mais comumente usados são platina, TiO_2 , ZrO_2 e P_2O_5 em concentrações que vão de 0,01 a 10 % em massa [8].

A sinterização seguida de cristalização tem sido proposta como uma rota alternativa para a produção de vitrocerâmicas [9–11]. Nesse processo torna-se desnecessária a adição de agentes nucleantes ao vidro, já que partículas de impurezas e defeitos presentes na superfície das partículas vítreas, devido ao processo de moagem, fazem o papel de agente de nucleação [12]. Porém, a dificuldade deste método está na obtenção de peças completamente densas (totalmente livres de poros) e com propriedades semelhantes às aquelas obtidas pelo método convencional. Até o presente momento, não existem patentes sobre placas vitrocerâmicas para fogões que utilizam esta técnica e aqui caracteriza-se a originalidade desta dissertação.

Para a obtenção de vitrocerâmicas densas via sinterização com cristalização concorrente é importante que a densificação ocorra no início do processo, e que somente no final ocorra a cristalização a partir da superfície das partículas originais do pó de vidro [13]. Os vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) apresentam grande tendência à cristalização superficial. Visto que a cristalização excessiva dificulta a obtenção de vitrocerâmicas densas via sinterização, para este sistema é necessário buscar alternativas que retardem a cristalização superficial das partículas durante a sinterização. Isto pode ser feito através de mudanças na composição do vidro ou por alterações químicas na superfície das partículas. Alguns trabalhos apontam a corrosão por soluções aquosas em vidros como um processo capaz de reduzir o teor de íons lítio da superfície das partículas e assim diminuir a cristalização [11]. Outro trabalho mostra que a implantação de íons sódio e potássio na superfície do vidro LAS, dificulta a cristalização superficial, pois esta só ocorrerá quando os íons lítio presentes no interior do vidro migrarem para a superfície [14]. Portanto, nesta dissertação pretende-se, entre outras coisas, avaliar o efeito de modificações superficiais, via troca iônica e corrosão aquosa, na sinterização de partículas de um vidro do sistema LAS.

1.1. Objetivos

Os objetivos são controlar o empacotamento inicial, a distribuição de tamanhos de partículas, a composição química e os tratamentos térmicos para obter vitrocerâmicas densas (com porosidade mínima ou nula) e com coeficiente de expansão térmica praticamente zero, que possam ser utilizadas como placas de fogões. O sistema estudado será o $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com inúmeros componentes minoritários. Enquanto o número de variáveis é grande e a dificuldade do problema é óbvia, no âmbito desta dissertação esperamos avançar as fronteiras do conhecimento nesse tópico. Esses objetivos serão procurados através do estudo sistemático dos processos concorrentes de sinterização e cristalização de várias composições.

Para atingir os objetivos, foi necessário estudar as seguintes etapas:

- I. Determinar a granulometria do vidro em pó que resulta na obtenção de vitrocerâmicas densas a verde e após a sinterização.
- II. Verificar o efeito da taxa de aquecimento e da temperatura de sinterização na densidade final da vitrocerâmica.
- III. Verificar o efeito das mudanças superficiais nas partículas de vidro, via corrosão aquosa e troca iônica, no processo de sinterização da vitrocerâmica.
- IV. Determinar composições químicas adequadas que minimizam a porosidade da vitrocerâmica sinterizada e que levam a um baixo coeficiente de expansão térmica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estado da arte

Atualmente os produtos vitrocerâmicos mais atrativos são os utensílios de cozinha, tais como panelas e placas de fogões elétricos. As principais características que estes produtos apresentam são: elevadíssima resistência ao choque térmico, consequência do baixo coeficiente de expansão térmica, alta durabilidade química e beleza estética. Alguns também apresentam transparência na região do visível ou do infravermelho [15].

Os vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ têm sido extensivamente estudados, pois permitem a obtenção de vitrocerâmicas (tradicional, feitas por fusão, conformação e cristalização induzida no volume) de coeficiente de expansão térmica próximo a zero e elevada durabilidade química. Estas vitrocerâmicas podem ser empregadas na fabricação de espelhos de telescópios onde a precisão dimensional é importante [16].

A técnica de fusão, conformação e posterior cristalização de peças monolíticas de vidros de LAS, tem sido empregada industrialmente abrangendo a produção de vitrocerâmicas transparentes e coloridas. Neste processo, o coeficiente de expansão térmica é controlado através da fase cristalina que se precipita e da quantidade e composição da fase vítrea residual. As temperaturas de tratamento térmico utilizadas para cristalização se localizam na faixa de 800°C e 900°C, visto que acima desta temperatura a peça pode sofrer deformações durante o tratamento ou podem se formar fases cristalinas com coeficiente de expansão térmica relativamente alto, que são indesejáveis. A fase cristalina de maior interesse neste sistema é a β -quartzo, cujo coeficiente de expansão térmica volumétrico é negativo. Durante a fusão do vidro são adicionados agentes nucleantes ou catalizadores que induzem a cristalização do vidro no volume e influenciam a formação de determinadas fases cristalinas [17]. Porém a adição desses agentes em quantidades superiores a 2% em peso, pode levar ao aumento do coeficiente de expansão térmica da vitrocerâmica através da formação de outras fases.

A sinterização de vidros é um método alternativo proposto em 1965 por Sack [15] para a preparação de vitrocerâmicas. O processo consiste na fabricação de um vidro, com determinada composição, que é moído resultando em um pó que é conformado e sinterizado. Geralmente durante o processo de sinterização, a cristalização da superfície das partículas vítreas ocorre simultaneamente. Com isto, a viscosidade do sistema aumenta, impedindo a densificação completa por fluxo viscoso e levando a um corpo poroso e parcialmente cristalizado. Isto acontece devido à alta área superficial disponível para a nucleação [18]. Os vidros do sistema LAS apresentam elevada tendência à cristalização superficial e, por isso, a obtenção de peças vitrocerâmicas de alta densidade via sinterização torna-se difícil para este sistema. Além disso, as temperaturas elevadas necessárias no processo de sinterização geralmente levam a formação de fases cristalinas cujo coeficiente de expansão térmica é positivo. A sinterização de vidros do sistema LAS como técnica empregada para obtenção de vitrocerâmicas densas e com o coeficiente de expansão térmica próximo de zero será o problema abordado nesta dissertação. Devido à enorme dificuldade deste processo, até o momento não existem patentes que relatem sua utilização.

2.2. Vitrocerâmicas do sistema LAS

As principais fases cristalinas que podem se formar neste sistema são: β -eucritita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), β -spodumênio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), β -petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) e solução sólida de β -quartzo. Todas elas apresentam um coeficiente de expansão térmica volumétrico muito baixo (abaixo de $1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ou negativo. A fase cristalina desenvolvida depende da composição do vidro e do tratamento térmico. Dentre estas fases as mais interessantes são β -eucritita, e solução sólida de β -quartzo, pois apresentam coeficiente de expansão térmica volumétrico negativo e permitem a obtenção de vitrocerâmicas com coeficiente de expansão térmica inferior a $0.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Na confecção das vitrocerâmicas de LAS o teor de sílica geralmente é limitado ao intervalo de 60-72% em peso, sendo as composições mais estudadas próximas à β -espodumênio (Figura 2.1). Isto porque quando o teor

de SiO_2 é menor que 60% há uma tendência de aumentar o coeficiente de expansão térmica e diminuir a resistência mecânica da vitrocerâmica. Para composições com quantidades maiores que 72% de sílica, a fusão torna-se mais difícil, favorecendo a obtenção de vidros não homogêneos [4].

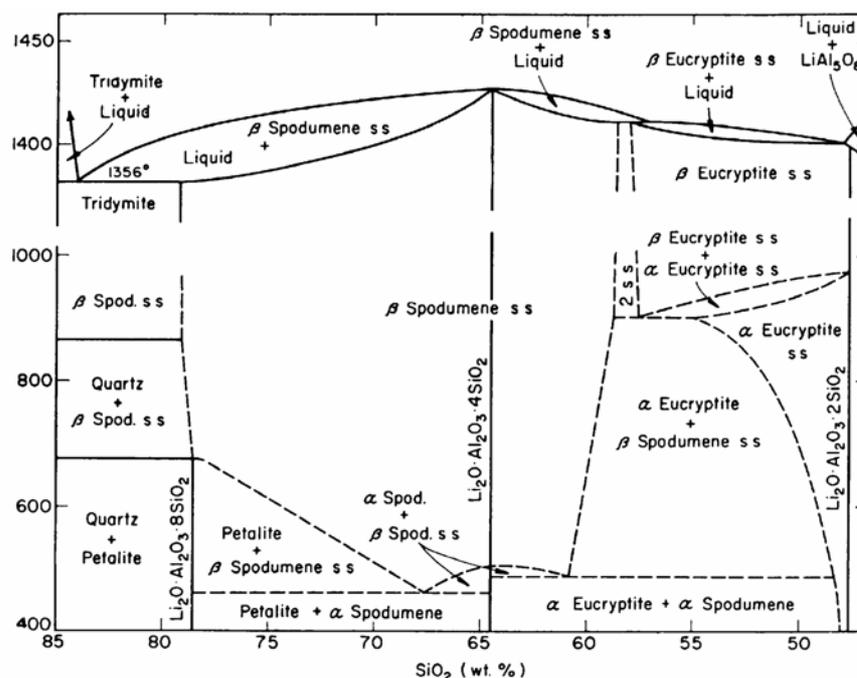


Figura 2.1 Sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [19].

A fase β -espodumênio tem uma estrutura tetragonal, sendo composta de tetraedros de Si-O_4 e Al-O_4 com íons Li^+ ocupando posições intersticiais. Outros íons como Mg^{2+} e Zn^{2+} também podem ocupar estes interstícios, formando soluções sólidas. O coeficiente de expansão térmica da fase β -espodumênio é $0,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [20].

Alguns autores têm estudado a sinterização de vidros do sistema LAS. Knickerbocker [21] verificou que vidros com composição estequiométrica de β -espodumênio sinterizam apenas parcialmente. Isto ocorre porque a cristalização intensa da superfície das partículas logo no início do processo de sinterização impede a densificação por fluxo viscoso. Esse mesmo autor também estudou as modificações das propriedades da vitrocerâmica em virtude da adição de outros óxidos na composição do LAS. Os resultados de Knickerbocker apontam que a redução do teor de lítio implica em maior

sinterabilidade. Por outro lado adições de Na_2O e K_2O inibem fortemente a densificação do sistema. A adição de Na_2O também leva ao aumento do coeficiente de expansão térmica. Segundo Knickerbocker os óxidos que mais contribuem para a densificação neste sistema são B_2O_3 e P_2O_5 , mas a máxima densidade alcançada por ele foi apenas **90%** da densidade teórica.

Sung [22] obteve vitrocerâmicas do sistema LAS com densidades em torno de **93%** da densidade teórica utilizando prensagem a quente e altas taxas de aquecimento ($30^\circ\text{C}/\text{min}$).

Guedes [23] verificou que na sinterização de vidros LAS, de composição comercial como Ceran[®] e Robax[®], a densidade final alcançada foi muito baixa (aproximadamente **86%** da densidade teórica para o Ceran e **78%** da densidade teórica para o Robax). Isto ocorre porque estes vidros possuem grandes quantidades de aditivos, como agentes de coloração e agentes nucleantes, que dificultam a densificação. Segundo Wang [24] a adição de 5% em peso do agente nucleante TiO_2 em uma composição LAS também leva a formação de precipitados de rutilo (TiO_2) nos contornos de grão da vitrocerâmica obtida por sinterização. Desta forma a presença de agentes nucleantes deve ser evitada em composições candidatas ao processo de sinterização.

A redução da cristalização superficial das partículas durante a sinterização é uma alternativa para favorecer a densificação por fluxo viscoso e permitir a obtenção de vitrocerâmicas densas via sinterização. A corrosão superficial por soluções aquosas, por exemplo, pode ser um processo capaz de reduzir o teor de íons lítio da superfície das partículas e assim diminuir a cristalização [12]. Partridge [14] verificou que, a implantação de íons sódio e potássio na superfície de um vidro LAS, através de troca iônica, dificulta a cristalização superficial, pois esta só irá ocorrer quando os íons lítio presentes no interior do vidro migrarem para a superfície.

Embora a maioria das composições dos vidros do sistema LAS estudadas sejam similar à do β -espodumênio, para a obtenção de vitrocerâmicas de expansão térmica negativa ou próxima de zero, a formação desta fase cristalina deve ser evitada. Isto deve-se ao fato de que o coeficiente de

expansão térmica desta fase é ligeiramente positivo e para a redução efetiva do coeficiente de expansão da vitrocerâmica, que sempre contém fase vítrea residual com coeficiente positivo, é necessário cristalizar uma fase com coeficiente negativo. Segundo algumas patentes, vidros deste sistema quando tratados termicamente a temperaturas em torno de 900°C formam β -quartzo como principal fase cristalina, que possui um coeficiente de expansão térmica negativo. Mas as temperaturas requeridas para a sinterização de vitrocerâmicas são geralmente superiores a 900°C; e segundo Guedes [23] o aumento da temperatura pode levar à transformação de β -quartzo em β -espodumênio, comprometendo o coeficiente de expansão térmica da vitrocerâmica.

Tulyaganov [25] verificou que a introdução de MgO, ZnO, B₂O₃ e BaO na composição de um vidro β -espodumênio levou à formação de uma fase similar ao β -quartzo - denominada virgilita - formada a 700°C, sendo que esta fase transformava-se em uma solução sólida de β -espodumênio com o aumento da temperatura.

Todas estas características acima citadas contribuem para aumentar a grande dificuldade em se obter uma vitrocerâmica via sinterização, que apresente alta densidade e baixo coeficiente de expansão térmica.

2.3. Teoria sobre sinterização com cristalização concorrente

Vários modelos têm sido propostos para descrever a cinética de sinterização. O modelo de Frenkel [26] de sinterização por fluxo viscoso descreve o estágio inicial do processo de sinterização para partículas esféricas e monodispersas, permitindo calcular a taxa de retração de duas partículas cujos centros se aproximam com o aquecimento e fluxo viscoso. Neste processo, o fluxo viscoso é responsável pelo transporte de massa que produz a densificação. Este modelo é válido somente para os primeiros 10% de retração linear do corpo. Para um compacto cuja densidade relativa inicial é de 0.60, após 10% de retração linear sua densidade relativa seria de 0.80.

A mudança na densidade durante este estágio de sinterização é descrita pela seguinte equação:

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^{-3} \quad (2.1)$$

Onde t é o tempo de sinterização, $\eta(T)$ é a viscosidade em função da temperatura, γ a energia superficial vidro-vapor, r é o raio inicial da partícula, ρ_0 a densidade a verde do compacto e ρ_g é a densidade do vidro.

Este modelo assume uma sinterização isotrópica, o que é equivalente considerar um arranjo cúbico de partículas esféricas onde cada partícula possui seis pontos de contato. Porém, em sistemas reais, sabemos que as partículas não são perfeitamente esféricas, e dados experimentais mostram que o número de pontos de contato por partícula varia de 3 a 8. Assim, torna-se necessário a incorporação de outras variáveis nesse modelo, como o fator de forma, que leva em conta partículas não esféricas.

O modelo utilizado para explicar o estágio final de sinterização foi desenvolvido por Mackenzie e Shuttleworth [27], onde são considerados poros esféricos monodispersos inseridos em uma matriz vítrea. Este modelo é aplicável para densidades relativas acima de 0.90 e a taxa de densificação é dada pela equação:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad (2.2)$$

onde a_0 é o raio inicial dos poros esféricos.

Os modelos até então descritos deixam uma lacuna entre as densidades relativas entre 0.80 e 0.90. Scherer [28] propôs um modelo capaz de resolver este problema e explicar esta etapa intermediária. O modelo de Scherer usa uma cela básica que é constituída de um arranjo de cilindros que se interceptam. É necessário conhecer a distribuição de tamanho de poros, que deve ser usada como dado de entrada para este modelo, mas isto pode ser obtido através de medidas realizadas por porosimetria de mercúrio.

Em situações reais, os pós de vidro utilizados para sinterização não possuem uma distribuição de partículas monodispersas como considerado nos modelos acima. Assim Giess [29] verificou que em um compacto de partículas

polidispersas, as partículas menores sinterizam mais rapidamente, atingindo o segundo estágio de sinterização descrito por Mackenzie-Schuttelworth, enquanto as partículas maiores ainda se encontram no primeiro estágio de sinterização, descrito por Frenkel.

Com base nesta consideração, Prado e Zanotto [18, 30, 31] propuseram o modelo de *Clusters*, que considera que no corpo a verde, as partículas menores formam aglomerados nos espaços abertos deixado pelas partículas maiores e sinterizam mais rápido. Logo, para um compacto de partículas polidispersas com uma fração v_r de partículas de raio r , a cinética de densificação em uma dada temperatura seria encontrada pela seguinte expressão:

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r, t) \cdot \theta_F(t_{0,8} - t) \xi_r + \rho_{MS}(r, t) \cdot \theta_{MS}(t - t_{0,8})] \cdot v_r}{\sum_r [\theta_F(t_{0,8} - t) \xi_r + \theta_{MS}(t - t_{0,8})] \cdot v_r} \quad (2.3)$$

onde ξ_r é a habilidade para formação de pescoços de cada partícula, que pode ser calculada a partir da distribuição de tamanho das partículas, ρ_F é uma função relacionada ao primeiro estágio de sinterização descrito por Frenkel e a função ρ_{MS} relaciona-se ao estágio de Mackenzie-Schuttelworth. Dessa forma, a densidade é calculada a partir da soma das densidades relativas para cada partícula de raio r como uma função do tempo, t . Durante o primeiro estágio de sinterização em que $\rho(r, t) < 0,8$, $\rho_F(r, t)$ é calculado utilizando as equações de Frenkel, e durante o segundo estágio quando $\rho(r, t) > 0,8$, $\rho_{MS}(r, t)$, é calculado pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth. Para cada aglomerado ou *cluster*, a transição entre o estágio de Frenkel para o de Mackenzie-Shuttleworth é feito utilizando uma função degrau $\theta_F(t_{0,8}-t)$ e $\theta_{MS}(t-t_{0,8})$, com os valores escolhidos entre 0 e 1. Então durante a ocorrência do primeiro estágio, ou seja para $t < t_{0,8}$, $\theta_F(t_{0,8}-t) = 1$ e $\theta_{MS}(t-t_{0,8}) = 0$. Na ocorrência do segundo estágio que corresponde a $t > t_{0,8}$, $\theta_F(t_{0,8}-t) = 0$ e $\theta_{MS}(t-t_{0,8}) = 1$.

Entretanto, há um complicador adicional. A grande maioria dos pós de vidros tem tendência a cristalizar na superfície quando tratado termicamente [12, 32], e qualquer parte ainda não sinterizada que cristalize impede a

posterior sinterização por fluxo viscoso. A teoria de JMAK (Johnson e Mehl, Avrami, Kolmogorov) [33], prediz a fração cristalizada, α_s , da seguinte forma:

$$\alpha_s(t) = 1 - e^{\left(-\pi \cdot N_s \cdot U(T)^2 \cdot t^2\right)} \quad (2.4)$$

onde t é o tempo de tratamento isotérmico, N_s é o número de sítios de nucleação por unidade de área e U é a taxa de crescimento de cristais.

Müller [31] assumiu que, indiferente do modelo de sinterização, a taxa de densificação deveria diminuir proporcionalmente com a fração cristalizada da superfície. Nesse caso, a densificação isotérmica seria:

$$\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{d\rho}{dt} \cdot (1 - \alpha_s) \quad (2.5)$$

onde ρ_c é a densidade do compacto, que se cristaliza parcialmente durante a sinterização.

Os parâmetros que influenciam na densificação de partículas vítreas onde a sinterização e a cristalização são processos concorrentes são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Parâmetros que favorecem a sinterização com cristalização concorrente de pós de vidros.

Parâmetros	Condição
Tensão Superficial (γ)	Alta
Número de sítios de nucleação por unidade de área (N_s)	Baixo
Tamanho de Partículas (r)	Pequeno
Taxa de Crescimento de Cristais ($U(T)$)	Baixa
Densidade Inicial (ρ_0)	Alta

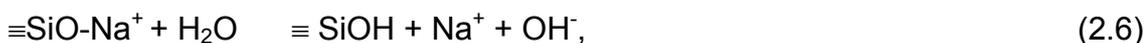
2.4. Corrosão aquosa de vidros

Os vidros quando expostos a soluções aquosas podem sofrer mudanças químicas e estruturais em sua superfície provocadas por reações químicas que ocorrem na interface vidro/solução. Este processo é denominado corrosão.

Diversos autores [34, 35] demonstraram que as reações existentes entre soluções aquosas e o vidro podem ocorrer em dois estágios:

- 1) Primeiro estágio – O primeiro estágio é também chamado de lixiviação e consiste na extração preferencial de íons alcalinos da superfície do vidro. Durante a lixiviação ocorre a substituição dos íons alcalinos da superfície do vidro pelos íons H^+ presentes na solução. Isto resulta na formação de uma camada rica em sílica na superfície do vidro.
- 2) Segundo estágio – O segundo estágio consiste na dissolução da estrutura do vidro através da quebra das ligações Si-O.

O modelo proposto para explicar as reações que ocorrem durante a corrosão em vidros, incorpora a troca iônica e a difusão de moléculas de água na camada que se forma na superfície do vidro. Neste modelo três espécies são envolvidas: os íons alcalinos como o sódio, por exemplo, moléculas de água, íons hidroxila (OH^-) e íons hidrônio (H_3O^+). Segundo este modelo as reações que ocorrem durante o primeiro estágio de corrosão podem ser representadas pelas seguintes equações:



Durante a lixiviação a taxa de extração dos íons alcalinos diminui com raiz quadrada do tempo, ou seja, a camada lixiviada continua crescendo até que na prática, seja criado um filme rico em sílica na superfície do vidro. Este filme pode atuar como uma camada protetora interrompendo as reações de lixiviação, mas caso a concentração de íons OH^- em solução seja muito elevada, o processo de corrosão evolui para o segundo estágio.

A segunda categoria de reações entre soluções e vidros, envolve a quebra da rede de sílica através da reação com íons OH^- advindos do primeiro estágio de lixiviação e pode ser representado pela equação:



O processo inicial de ataque do vidro por água é governado pela troca iônica entre os álcalis do vidro e os íons H^+ ou H_3O^+ da água, esta reação inicia-se imediatamente após o contato entre o vidro e a água. À medida que o processo de troca continua os íons H^+ são consumidos pelo vidro e as moléculas de água dissociam-se fornecendo mais íons H^+ disponíveis para a reação, com isso o aumento da concentração de íons OH^- leva a um rápido aumento do pH da solução. Nos vidros chamados vidros de janela, quando o pH da solução atinge valores inferiores a nove o processo de corrosão é interrompido no primeiro estágio, neste caso a camada rica em sílica formada pela lixiviação dos íons alcalinos atua como um filme protetor que interrompe as reações. Por outro lado, quando o pH da solução atinge valores superiores a nove a elevada concentração de íons OH^- leva à ocorrência do segundo estágio de corrosão, ou seja ocorre a dissolução da rede do vidro [36].

Outro fator que pode influenciar o mecanismo de corrosão dos vidros é a razão superfície vítrea/volume de solução que será chamada a partir daqui de razão S/V. Para razões S/V elevadas, onde é utilizado um volume pequeno de solução, a concentração de íons OH^- aumenta rapidamente elevando o valor do pH e favorecendo a ocorrência do segundo estágio de corrosão onde as reações são mais rápidas. Já para baixas razões S/V é necessário um tempo muito longo até que os íons H^+ presentes na solução sejam consumidos pelas reações de lixiviação e o segundo estágio de corrosão aconteça. Desta forma pode-se dizer que a razão S/V influencia o mecanismo de corrosão sendo que para razões S/V elevadas o vidro tende a total dissolução da rede de sílica e baixas razões S/V favorecem a lixiviação.

Hench e Clark [37] através da análise da superfície de diversos vidros submetidos à corrosão aquosa, identificaram alguns tipos de superfícies que podem ocorrer em silicatos vítreos como mostra a Figura 2.2.

O tipo I corresponde à hidratação de um fina camada da superfície, inferior a 50 Å. Não há neste caso, mudança composicional significativa na superfície do vidro ocasionada pela perda de íons alcalinos ou pela dissolução da rede de sílica. A composição da superfície é aproximadamente a mesma do

volume. Este tipo de superfície ocorre para sílica vítrea exposta a uma solução de pH neutro.

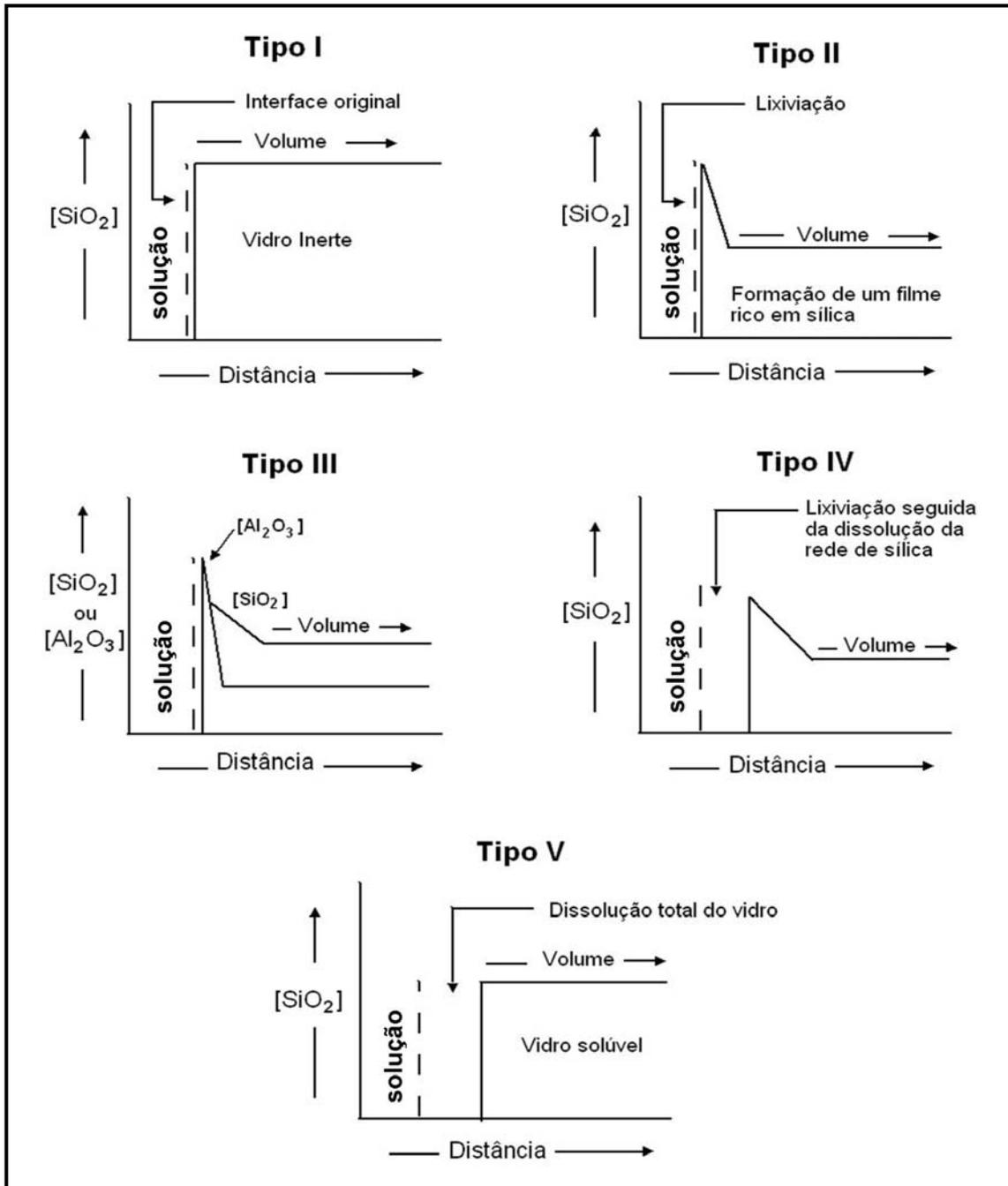


Figura 2.2 Tipos de superfícies formadas em vidros por corrosão aquosa.

O tipo II de superfície possui uma camada rica em sílica que atua como um filme protetor impedindo a extração seletiva dos íons alcalinos e garantindo a estes vidros elevada durabilidade química em soluções que possuam pH

inferior a nove. Este tipo de superfície se forma em vidros onde o processo de corrosão aquosa é interrompido no primeiro estágio.

O tipo III de superfície consiste em uma camada dupla de sílica e alumina que atua como um filme protetor. Este tipo de superfície proporciona ao vidro uma durabilidade química superior àqueles que possuem a superfície do tipo II, já que neste caso os vidros resistem a meios alcalinos e ácidos. Este tipo de superfície pode ser formada pela lixiviação dos íons alcalinos ou pela precipitação de íons a partir da solução.

O tipo IV de superfície do vidro também possui uma camada rica em sílica, no entanto esta camada não impede que ocorra a extração de álcalis e a dissolução da rede de sílica. Esta superfície se forma em vidros onde o primeiro estágio de corrosão leva ao aumento excessivo do pH da solução e a conseqüente ocorrência do segundo estágio de corrosão.

O tipo V de superfície ocorre em vidros onde a extração de íons alcalinos e a quebra da rede de sílica ocorrem simultaneamente e com mesma magnitude, isto acarreta o ataque uniforme da superfície e sua composição química não difere da composição química do volume da peça.

Desta forma, pode-se dizer que o mecanismo de corrosão irá determinar o tipo de superfície formada no vidro. Sabe-se que a transição do primeiro estágio para o segundo estágio depende do tempo necessário para que o pH da solução atinja valores suficientemente elevados para promover a quebra das ligações Si-O. Entretanto, para um dado intervalo de pH os dois estágios de corrosão podem ocorrer simultaneamente e assim, o tipo de superfície formada dependerá do estágio de corrosão predominante.

Uma série de estudos realizados por Sanders e Hench [38] mostraram que é possível determinar o estágio predominante durante o processo de corrosão através do cálculo de um parâmetro adimensional chamado parâmetro de dissolução – ϕ . Para isso, deve-se conhecer a concentração dos íons presentes na solução usada durante o processo de corrosão. O parâmetro ϕ é calculado através da seguinte equação:

$$\phi = \frac{\frac{ppmSi^{4+}}{PM_{Si^{4+}}}}{\frac{ppmR^+}{2PMR^+} + \frac{ppmR^{2+}}{PMR^{2+}} + \frac{ppmR^{3+}}{PMR^{3+}}} \frac{1 - P_{SiO_2}}{P_{SiO_2}} \quad (2.9)$$

Sendo:

ppm = partes por milhão da espécie em solução.

PM = peso molecular.

R^+ , R^{2+} , R^{3+} , Si^{4+} = íons em solução.

P_{SiO_2} = fração em mol de sílica no vidro.

O parâmetro ϕ varia de zero a um. Quando ϕ tende à unidade ocorre a total dissolução da rede de sílica, ou seja, o segundo estágio de corrosão. Quando ϕ tende a zero é caracterizada a ocorrência do primeiro estágio de corrosão ou lixiviação. Para ϕ igual a meio, os dois estágios de corrosão ocorrem em igual intensidade.

Quando a lixiviação é o processo predominante é possível também estimar, de maneira grosseira, a espessura da camada lixiviada formada. Neste caso estamos interessados em estimar a espessura da camada pobre em íons lítio, isto pode ser feito através da equação [36]:

$$L = \frac{Q_{Li}}{SA\rho_g C_{Li}} - \frac{Q_{SiO_2}}{SA\rho_g C_{SiO_2}} \quad (2.10)$$

Onde:

L = espessura da camada lixiviada.

Q = quantidade, em gramas, de um dado componente encontrado em solução (sílica ou lítio).

SA = área superficial do vidro submetido à corrosão.

ρ_g = densidade do vidro.

C = concentração molar no vidro do componente considerado.

O primeiro termo da equação 2.10 corresponde à espessura da camada de vidro de onde os íons lítio foram extraídos e lixiviados. O segundo termo desta equação refere-se à camada de vidro que foi dissolvida pela solução. Assim a diferença entre ambas equivale à espessura da camada lixiviada que permanece no vidro e é pobre em íons lítio.

A análise química da solução mostra a concentração média dos íons que são extraídos da superfície do vidro através dos dois estágios de corrosão.

Irregularidades na superfície do vidro, como trincas ou pits, levam ao ataque heterogêneo do mesmo. Enquanto a superfície do vidro, plana e polida, encontra-se no primeiro estágio de corrosão, estas irregularidades podem estar em processo de total dissolução da rede de sílica.

O processo de corrosão de pós vítreos é muito mais intenso quando comparado ao de placas vítreas. Isto graças aos inúmeros defeitos gerados na superfície das partículas pelo processo de moagem. Estes defeitos aceleram o processo de corrosão e favorecem a ocorrência do segundo estágio nessas regiões. Além disso, o controle da razão S/V torna-se difícil durante a corrosão de pós vítreos, já que a área superficial do pó aumenta à medida que a superfície das partículas é dissolvida heterogeneamente, também a formação de aglomerados dificulta o controle desse parâmetro.

Durante a corrosão de pós vítreos pode ocorrer um efeito chamado de efeito de microambiente ou efeito célula. Este efeito acontece devido a diferenças na área de contato partícula-solução, causadas pela formação de aglomerados de partículas. Em certas regiões, como a que é mostrada em destaque na Figura 2.3, a razão S/V é muito elevada e o pH nesta região aumenta excessivamente. Conseqüentemente uma porção da superfície da partícula estará em total dissolução, enquanto outra porção estará em processo de lixiviação. Não é possível garantir que o efeito de microambiente não ocorra, mas ele pode ser minimizado através da agitação da solução.

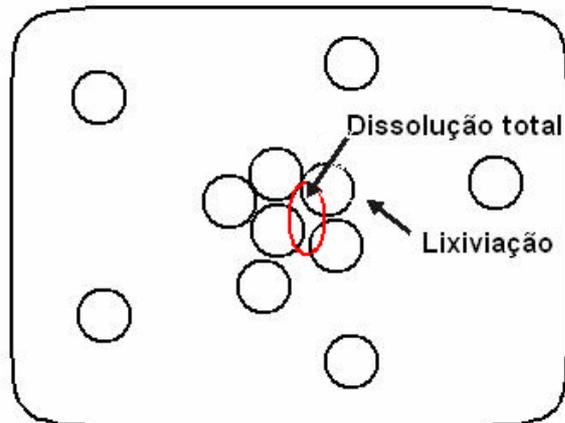


Figura 2.3 Efeito de microambiente.

2.5. Troca iônica

A troca iônica é frequentemente utilizada como um meio de melhorar a resistência mecânica de vidros em geral [39, 40]. A substituição dos íons da superfície vítrea por íons maiores, coloca a superfície sob compressão e melhora a resistência à fratura do material [41] (Figura 2.4).

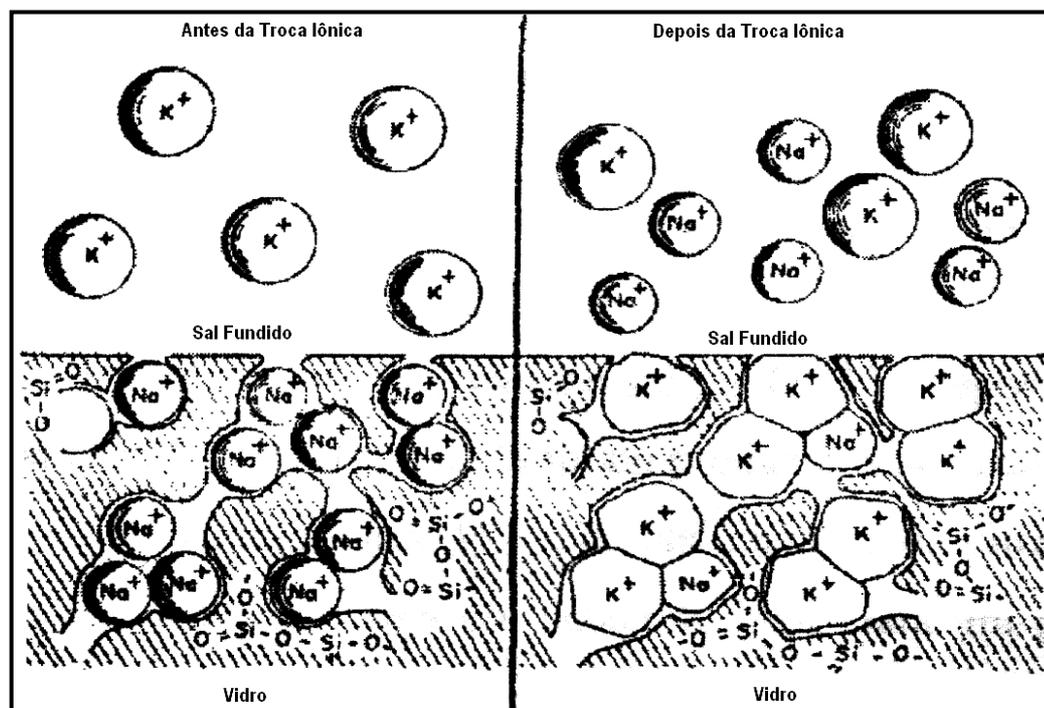


Figura 2.4 Substituição dos íons Na^+ por íons K^+ na superfície do vidro [40].

Os tratamentos de troca iônica são geralmente feitos a temperaturas abaixo de T_g e não levam a deformações na peça associadas ao fluxo viscoso.

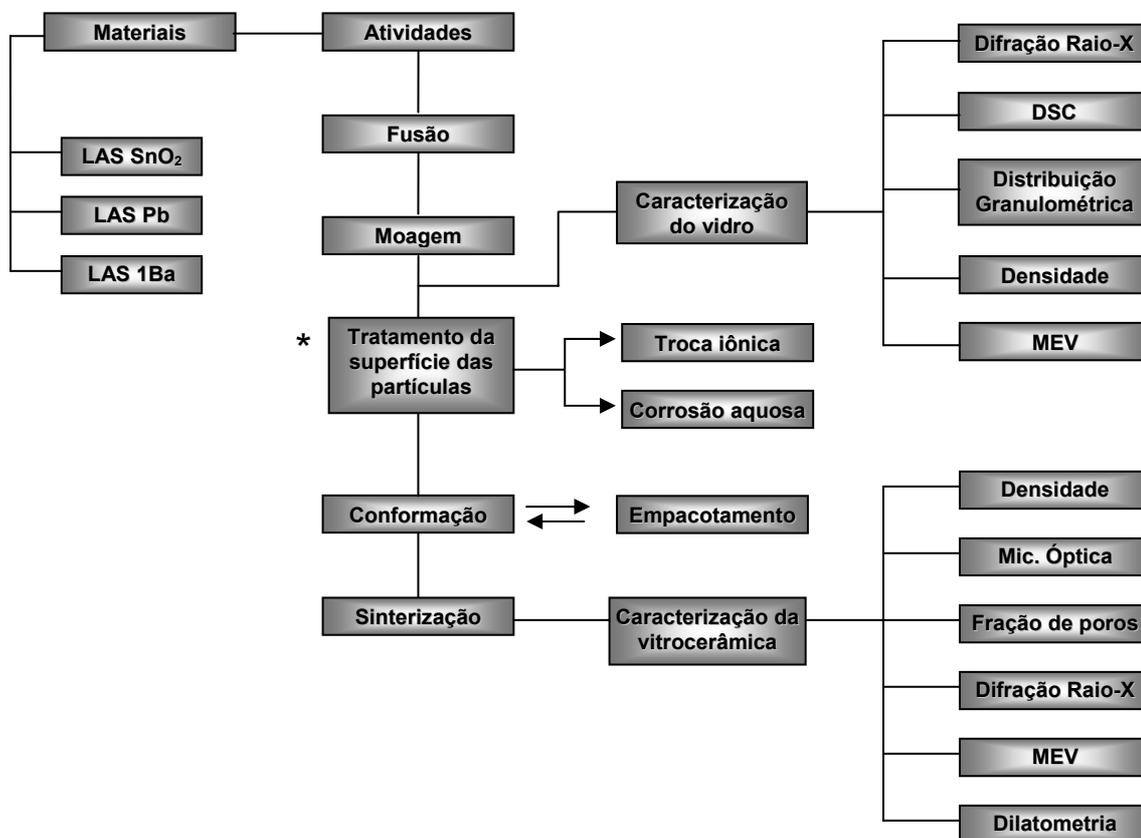
Sob uma temperatura abaixo de T_g , é mais improvável que a difusão de átomos na rede leve a devitrificação ou cristalização, também não há indícios de que íons divalentes difundam sob temperaturas tão baixas. Assim os tratamentos superficiais que visam troca iônica são realizados utilizando íons monovalentes. NaNO_3 e KNO_3 são os sais mais freqüentemente utilizados nesses tratamentos.

A inserção de íons na superfície do vidro, através da troca iônica, modifica a composição do vidro localmente e com isso propriedades como viscosidade, tensão superficial e taxa de nucleação também são alteradas. Neste trabalho fomos motivados a utilizar esta técnica para aumentar densificação de pós de LAS através da substituição dos íons de lítio presentes na superfície. Isto porque a presença dos íons lítio favorece fortemente a cristalização superficial e então dificulta a sinterização por fluxo viscoso.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para atingir os objetivos propostos neste trabalho foram estudadas três composições de vidros do sistema LAS. Partiu-se de uma composição desenvolvida em trabalhos anteriores no LaMaV [42], aqui denominada LAS SnO₂ e a partir dela foram formuladas duas novas composições: LAS Pb e LAS 1Ba. A composição química dos vidros será apresentada no capítulo de resultados.

As atividades realizadas durante o trabalho são mostradas esquematicamente no fluxograma abaixo:



* Atividade realizada somente para a composição LAS SnO₂.

Figura 3.1 Fluxograma das atividades realizadas.

3.1. Preparação do Vidro

O vidro foi obtido em cadinho de platina por fusão em forno elétrico CM – Bloomfield. N.J – *botton load furnance*, empregando-se quantidades adequadas dos reagentes Li₂CO₃, LiNO₃, Al₂O₃ e SiO₂. Outros elementos

químicos foram também utilizados em pequenas concentrações, como fundentes, inibidores de cristalização e agente de refino, entre eles P_2O_5 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , ZnO , SnO_2 , As_2O_3 , BaO , PbO , Pb_3O_4 e Nb_2O_5 . Com o intuito de assegurar a melhor homogeneidade para o vidro formado, antes à fusão houve a mistura e homogeneização das matérias primas. Esta ocorreu em moinho planetário, marca Pulverisette 5 (Fritsch), empregando uma rotação de 200 rpm em um jarro de ágata contendo 50 bolas de 10 mm deste mesmo material, procedimento sugerido pelo fabricante do equipamento.

A fusão foi realizada a $1600^\circ C$ por 3 horas, sendo o vidro obtido vertido em molde de aço a temperatura ambiente.

A Figura 3.2 mostra o forno empregado nesta etapa do trabalho.



Figura 3.2 Forno de Fusão botton load marca CM – Bloomfield N. J.

3.2. Moagem

3.2.1. Aspectos teóricos

Quanto maior o número de sítios de nucleação por unidade de área (N_s), maior a tendência do material a apresentar cristalização excessiva durante o processo de sinterização e, portanto menor a sua tendência à densificação. Estudos anteriores mostraram que moagens com equipamentos de maior energia levam a partículas de pequeno tamanho em curtos intervalos de tempo

resultando em menores N_s [43]. Isso porque a dinâmica dos meios de moagem num moinho de maior energia (ex: planetário) é diferente da do moinho de menor energia (ex: moinho de jarros tradicional).

No moinho de jarros ocorre a moagem por efeito cascata dos meios de moagem que rolam uns sobre os outros. Neste caso, a moagem ocorre predominantemente por atrito (Figura 3.3), sendo introduzido um maior número de defeitos na superfície das partículas. Já no moinho planetário o jarro apresenta movimento de translação e rotação simultaneamente, sendo que a força centrífuga arremessa violentamente os meios de moagem uns contra os outros e contra a parede do jarro, realizando a moagem por impacto e com muito maior energia que no moinho de jarros. Isto resulta em tempos curtos de moagem e em partículas com baixo valor de N_s .

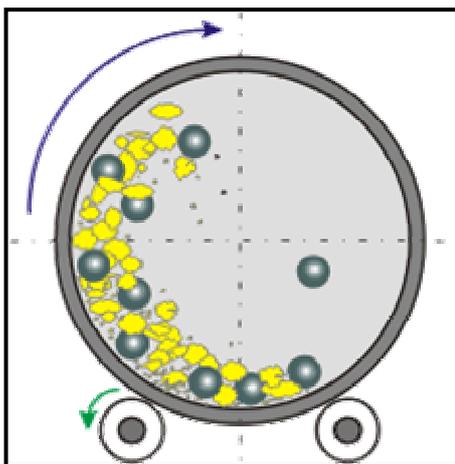


Figura 3.3 Esquema de moagem para o moinho de jarros.

Desta forma, neste trabalho, optou-se pela moagem de alta energia a fim de minimizar a cristalização superficial das partículas dos vidros do sistema LAS, para que fossem obtidas vitrocerâmicas com elevada densidade.

3.2.2. Experimental

Após a fusão, os vidros foram moídos em um almofariz até a obtenção de partículas passantes em peneira malha 10 mesh e retidas em peneira malha 18 mesh (entre 2 - 1 mm). Uma parte desses vidros foi em seguida moída no mesmo almofariz até sua passagem em peneira de nylon com 22 μm de

abertura. A outra parte foi moída em moinho planetário de alta energia Pulverisete 5 (Fritsh), como o da Figura 3.4.



Figura 3.4 Moinho Pulverisete para moagem de vidros.

Foram feitos estudos de moagem para se determinar o tipo de jarro e o meio de moagem que permitiam a obtenção de partículas finas (diâmetro médio menor que $5\ \mu\text{m}$) com menor contaminação possível durante a moagem em moinho planetário. Vale destacar que a contaminação do pó nesse processo poderia contribuir para a má sinterização das pastilhas e para o aparecimento de cores ou heterogeneidades.

Foram realizados também estudos visando à diminuição do tempo de moagem, pois, longos tempos de moagem implicam no aumento de imperfeições superficiais nas partículas que atuam como sítios de nucleação. Para este estudo foi montada uma planilha com todas as combinações possíveis de moagens empregando-se bolas de 10, 20 e 30 mm, com intervalo de tempo variando de 10 em 10 minutos e para um tempo total de moagem de 30 e 60 minutos. O número de bolas de cada tamanho, adicionado ao jarro antes das moagens, seguiu as orientações do fabricante do equipamento, conforme mostrado na Tabela 3.1. Foram empregadas 6 bolas de 30 mm, 15 bolas de 20 mm ou 50 bolas de 10 mm para um jarro de 250 ml. O volume de

vidro utilizado em cada moagem foi de 30 ml, quantidade mínima sugerida pela Fritsch para jarros desse volume (Tabela 3.2) e capaz de levar aos menores tempos de moagem. As moagens com esferas de 30 mm eram realizadas a uma rotação de 450 rpm, as com 20 mm a uma rotação de 450 rpm e as com 10 mm numa rotação de 550 rpm.

Em todas as moagens iniciou-se sempre com as bolas maiores, sendo a moagem finalizada com as bolas de menor tamanho. Todo este estudo foi feito utilizando o vidro de composição típica $15\text{Na}_2\text{O}.10\text{CaO}.75\text{SiO}_2$, também conhecido como vidro de janela. Isto devido à elevada quantidade de vidro LAS que seria necessário para varrer todas as combinações de moagens.

Tabela 3.1 Quantidade adequada de bolas de diferentes tamanhos (expressa em unidades), em função do volume do jarro de moagem.

Diâmetro das bolas (mm)	Volume dos jarros (ml)		
	80	250	500
10	30	50	100
20	5	15	25
30	-	6	10
40	-	-	4

Tabela 3.2 Quantidade de material a ser empregada em função do volume do jarro.

Volume do Jarro (ml)	Volume mínimo de material (ml)	Volume máximo de material (ml)
500 ml	80 ml	225 ml
250 ml	30 ml	125 ml
80 ml	1 ml	30 ml

Após a realização das moagens e a determinação do tamanho médio de suas partículas, foram selecionadas as duas melhores combinações (moagens por 30 e 60 minutos) que levavam aos menores tamanhos médios de

partículas. Foram realizadas também moagens por 90 e 200 minutos, onde se partiu da melhor condição obtida na moagem por 60 minutos, sendo adotado em seguida o mesmo procedimento descrito acima.

Moagens empregando os vidros de LAS foram posteriormente realizadas utilizando as melhores combinações de bolas definidas no estudo anterior nos diferentes tempos (30, 60, 90 e 200 minutos). Os resultados obtidos foram então comparados aos da moagem com vidro de janela.

3.3. Compactação do Pó

3.3.1. Avaliação das condições de prensagem e teor de lubrificante

Foram feitos estudos para se determinar o melhor teor de lubrificante (ácido oléico) e a melhor pressão de prensagem que levariam a menor tendência à laminação e maior densidade da peça após a queima. Tal estudo justifica-se na medida em que pressões excessivas, apesar de favorecerem a densificação, levam à laminação da peça. Tal efeito é maximizado quando se empregam partículas muito finas, como as utilizadas neste trabalho.

Para este estudo, utilizou-se o pó passante em peneira malha 22 μm , cujo diâmetro médio é 8 μm . Foram utilizadas prensagem uniaxial, prensagem isostática a frio e prensagem isostática a quente. Para prensagem uniaxial, as pressões utilizadas foram de 65 MPa, 130 MPa e 200 MPa. Na prensagem isostática a frio utilizou-se uma pressão de 200 MPa em amostras previamente prensadas a uma pressão de 65 MPa em um molde de aço de 0,785 cm^2 de área. Para a prensagem isostática a quente utilizou-se uma taxa de aquecimento de 8°C/min atingindo a temperatura final de 1100°C, a pressão aplicada foi de 200 MPa.

Após a avaliação das condições de prensagem variou-se a concentração em peso de lubrificante em: 0,5%, 1% e 2%.

3.4. Empacotamento dos Pós

3.4.1. Aspectos Teóricos

Segundo McGeary [44], “o estudo do empacotamento envolve o problema da correta seleção da proporção e do tamanho das partículas, de forma que os vazios entre as maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos interstícios entre essas menores serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente”. O empacotamento das partículas tem forte influência durante a etapa de prensagem e nas características finais dos produtos cerâmicos, sendo a compreensão de suas variáveis de fundamental importância. Algumas destas variáveis são:

- distribuição granulométrica – de acordo com os diferentes tamanhos de partículas empregados, pode-se alternar desde produtos “à verde” com baixa densidade de empacotamento até muito densos. No caso específico das vitrocerâmicas de LAS, são necessários pós com larga distribuição granulométrica que em geral levam a empacotamentos mais eficientes;
- morfologia das partículas – para uma determinada distribuição granulométrica, quanto maior o coeficiente de aspecto das partículas (razão comprimento/largura) maior a dificuldade de movimentação entre elas resultando em uma menor densidade de empacotamento;
- tamanho da partícula – em geral, quanto menor o tamanho das partículas, maior a sua área superficial, fato que leva ao surgimento de efeitos como aglomeração (força de Van der Waals), que dificultam a prensagem levando a defeitos de laminação e baixa homogeneização (densidade) das peças a verde.

Alguns parâmetros são utilizados para avaliar o comportamento de prensagem do pó, como: densidade de preenchimento, densidade de empacotamento e índice de Hausner.

A densidade de preenchimento (ρ_P) é a densidade solta da massa de material que preenche uma proveta de 250 cm³ fluindo livremente (Equação

3.1). A densidade de empacotamento (ρ_E), calculada pela Equação 3.2, corresponde à densidade para a qual não há mais redução no volume de material no interior da proveta após esta ter sido submetida a sucessivas batidas sobre uma base plana. Desejam-se sempre altas densidades de preenchimento e de empacotamento.

$$\rho_P = \frac{W}{V_i} \quad (3.1)$$

$$\rho_E = \frac{W}{V_F} \quad (3.2)$$

Nas equações 3.1 e 3.2, W é o peso do material, V_i é o volume inicial correspondente a (250 cm^3) e V_F o volume final.

O Índice de Hausner é uma medida indireta da fluidez, mostrando a maior ou menor dificuldade no rearranjo das partículas devido a ação das forças de atrito nos pontos de contato entre as mesmas. Sendo a fluidez uma consequência direta destas forças de atrito, os maiores valores de fluidez são manifestados para os menores Índices de Hausner. Sua determinação consiste no preenchimento de uma proveta de 250 cm^3 com o pó a ser ensaiado deixando que este flua livremente sem golpes. Em seguida submete-se a proveta a vibrações golpeando-a periodicamente sobre uma base plana, até que o volume de material não varie mais. Desta forma, calcula-se o Índice de Hausner (IH) conforme a Equação 3.3, onde V_i é o volume inicial ocupado pelo pó (250 cm^3) e V_F é o volume final após o empacotamento por vibração.

$$IH = \frac{V_i}{V_F} \quad (3.3)$$

Existem diversos modelos de empacotamento de partículas aplicados a cerâmicas tais como o de Andreasen, Furnas, Alfred, Litzow entre outros. Dois

deles, o de Andreasen e Alfred, têm sido amplamente aplicados em cerâmicas com resultados bastante satisfatórios [45].

O modelo desenvolvido por Andreasen leva em consideração a existência de todos os tamanhos de partículas, assumindo que em uma distribuição existem partículas sucessivamente menores, não havendo portanto um diâmetro mínimo de partícula. Seu argumento básico foi que distribuições contínuas são encontradas na natureza, sendo assim, a teoria para descrever o empacotamento de partículas deveria ser baseada nesse tipo de distribuição.

Este modelo é baseado na seguinte distribuição de tamanhos de partículas:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L} \right)^q \quad (3.4)$$

onde:

CPFT = porcentagem acumulada de partículas com diâmetro menor que D;

D = diâmetro da partícula;

D_L = diâmetro da maior partícula;

q = módulo ou coeficiente de distribuição.

O modelo de Alfred proposto por Dinger & Funk, incorpora ao modelo de Andreasen um valor mínimo de tamanho de partícula, que é uma característica de sistemas reais. Este modelo é expresso pela seguinte equação de distribuição de tamanhos de partículas:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad (3.5)$$

onde

CPFT = Porcentagem acumulada de partículas com diâmetro menor que D ;

D = diâmetro da partícula;

D_L = diâmetro da maior partícula;

D_S = diâmetro da menor partícula;

q = módulo ou coeficiente de distribuição.

A escala de porosidade mínima do modelo de Alfred varia de 0 a 40%. Uma porosidade de 40% é a de uma distribuição monomodal de partículas. Já a de 0% é a do empacotamento ideal, com partículas de menor tamanho ocupando os espaços daquelas de maior tamanho. A literatura indica que pós com elevado empacotamento apresentam porosidades mínimas menores que 8% [45].

Compactos densos, obtidos a partir de pós de elevado empacotamento, possuem algumas vantagens em relação a estruturas com menor grau de empacotamento, como menor retração durante a queima e melhor sinterabilidade, já que os poros na estrutura são menores, podendo ser eliminados mais facilmente.

3.4.2. Experimental

Foi utilizada neste trabalho uma planilha em Excel específica para o estudo de empacotamento dos pós, que é baseada no modelo de Alfred. Esta planilha foi desenvolvida em trabalhos anteriores realizados no LaMaV e é uma ferramenta empregada na simulação computacional do empacotamento gerado pela mistura de várias granulometrias. São fornecidos como dados de entrada a distribuição granulométrica dos pós que se deseja analisar.

Foram analisadas as granulometrias dos pós moídos por 30, 60, 90 ou 200 minutos. É fornecido como resultado, o valor de porosidade mínima calculado para a mistura das granulometrias analisadas, e através deste valor é estimado o máximo empacotamento. Quanto menor o valor de porosidade mínima, mais efetivo será o empacotamento.

À medida que variou-se a proporção entre as granulometrias, construiu-se um gráfico da distribuição da porcentagem acumulada de partículas (CPFT) em função do diâmetro de partícula (D) da mistura, sendo automaticamente

calculado o valor de porosidade mínima. A otimização do empacotamento foi feita modificando a proporção em volume destas granulometrias e fazendo aproximar ao máximo a curva experimental gerada, da curva de distribuição ideal e assim reduzir o valor de porosidade mínima. A curva ideal era fixa, formada pelo empacotamento perfeito de pós com diâmetros entre D_L (diâmetro máximo) e D_S (diâmetro mínimo). Os valores de D_L e D_S deviam ser previamente informados com base no maior e no menor diâmetro de partícula da mistura a ser empacotada. Quanto maior a quantidade de granulometrias, maiores as chances da curva experimental (real) se aproximar da ideal, pois maior a probabilidade de se encontrar um vidro com partículas dentro de uma faixa de interesse.

A Figura 3.5 mostra um panorama geral dessa planilha. A curva azul corresponde ao empacotamento perfeito (ideal) e a curva amarela corresponde ao empacotamento real. O primeiro gráfico mostra a distribuição acumulada (CPFT) em função do diâmetro das partículas e o gráfico logo abaixo mostra a distribuição discreta em função destes mesmos diâmetros.

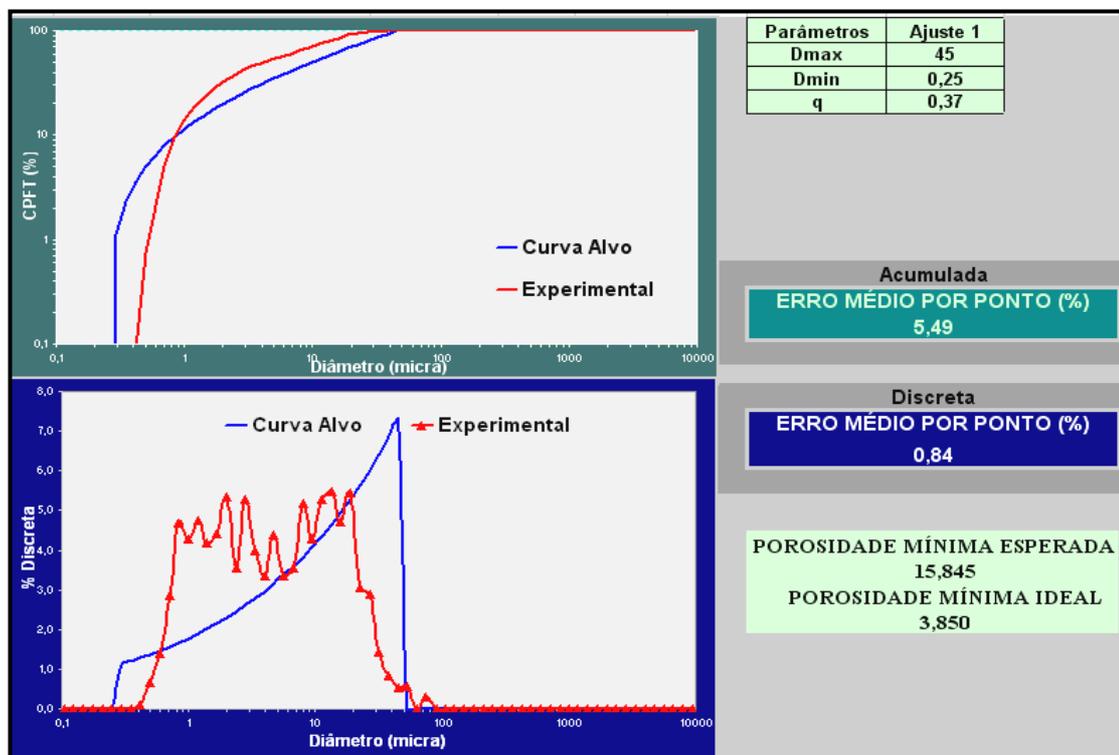


Figura 3.5 Planilha para o empacotamento de mistura de vidros com diferentes granulometrias, baseada no modelo de Alfred.

Na tentativa de avaliar o benefício do empacotamento para a operação de prensagem, foram medidos os valores de densidade de preenchimento, densidade de empacotamento, densidade a verde e índice de Hausner.

3.5. Tratamento da Superfície das Partículas

Como citado anteriormente, os vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ apresentam grande tendência à cristalização superficial. Porém, a cristalização excessiva dificulta a obtenção de vitrocerâmicas densas via sinterização. Desta forma foram realizadas modificações na superfície das partículas de vidro LAS, através dos processos de corrosão aquosa e troca iônica, a fim de minimizar a cristalização superficial destas partículas.

3.5.1. Corrosão aquosa

A corrosão aquosa foi realizada pela imersão das partículas de vidro em um béquer contendo água destilada sob constante agitação, isto para evitar que o pó decantasse acumulando no fundo do recipiente. Variou-se a razão S/V, para 50 cm^{-1} , 100 cm^{-1} e 500 cm^{-1} . O tempo empregado no tratamento de lixiviação foi de 40 min.

O controle do processo de corrosão aquosa, para uma dada razão S/V, foi feito através de medidas do pH em função do tempo. Isto porque, como demonstrado na equação 2.6, os íons H^+ presentes na solução, substituem os íons alcalinos da superfície do vidro e isto acarreta o aumento do pH.

A recuperação do pó foi feita através de filtração a vácuo em uma membrana molecular de abertura de $0,22 \mu\text{m}$. A secagem foi realizada em estufa a temperatura de 70°C .

Realizou-se análise química da água destilada obtida após filtração do pó. A partir daí foram realizados os cálculos para parâmetro de dissolução ϕ (Equação 2.9) e a espessura da camada lixiviada L formada nas partículas (Equação 2.10).

Foram prensadas pastilhas com os pós lixiviados com as razões S/V de 100 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , que em seguida foram sinterizadas e caracterizadas.

3.5.2. Troca iônica

A troca iônica foi realizada dentro de um cadinho de aço, no interior de uma mufla adaptada que permitia a alimentação desse cadinho sem que fosse necessário sua retirada do forno. Isso garantiu um maior controle do tempo de experimento, conforme mostra a Figura 3.6.

A homogeneização da mistura (pó + sal fundido) foi feita através da abertura do canal para alimentação do cadinho. O controle da temperatura era feito através de um termopar imerso no sal fundido, para que esta não ultrapassasse 350°C.

Foram realizados tratamentos de troca iônica para dois tipos de sais: NaNO_3 e KNO_3 . Para os tratamentos utilizando NaNO_3 foram utilizadas 5 g de sal para 1,5 g de vidro, enquanto que para KNO_3 utilizou-se 6 g de sal para 1,5g de vidro. Variou-se também o tempo de tratamento de troca iônica.

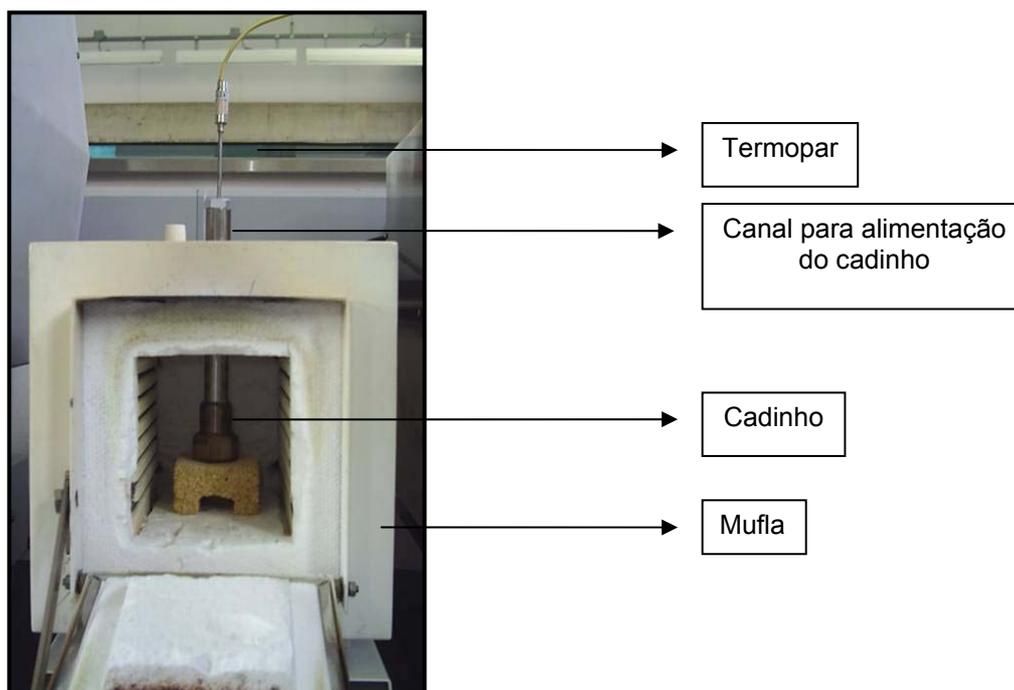


Figura 3.6 Montagem experimental desenvolvida para realização de troca iônica.

Após a troca iônica, a mistura (pó + sal fundido) foi vertida em um molde e resfriada ao ar, em seguida foi pulverizada em almofariz de ágata e dissolvida

em água destilada para que fosse realizada a lavagem do pó e a retirada do sal (KNO_3 ou NaNO_3). A recuperação completa do pó tratado foi feita por filtração à vácuo em uma membrana molecular com abertura de $0,22 \mu\text{m}$, onde em seguida foi realizada a secagem em estufa à temperatura de 70°C .

As pastilhas foram prensadas a 65 MPa com 1% em peso de lubrificante, em seguida foram sinterizadas e caracterizadas.

3.6. Sinterização

Na sinterização, a determinação de parâmetros tais como: tamanho de partícula, taxa de aquecimento e temperatura de tratamento térmico, demanda um grande número de experimentos até que sejam alcançadas as condições adequadas que levem aos resultados desejados. Neste trabalho, foi utilizado um software, baseado no modelo de *Clusters*, que permitiu simular o processo de sinterização desse sistema. Trata-se de uma ferramenta importante para minimizar o enorme esforço experimental geralmente necessário na determinação das condições ideais de processo.

3.6.1. Simulação Computacional

O software SINTERCAD 1.0 utilizado para simulação da sinterização foi gentilmente cedido por Miguel O. Prado, que o elaborou a partir do modelo de *Clusters*.

A partir da versão 1.0 do software foi simulada a sinterização isotérmica de partículas de vidro, sendo fornecidos como parâmetro de entrada: a distribuição granulométrica do pó, a tensão superficial do vidro, a taxa de crescimento de cristais, a viscosidade do vidro, o número de sítios de nucleação por unidade de área (N_s), a densidade a verde e a temperatura de sinterização.

A tensão superficial e a viscosidade foram obtidas a partir do banco de dados Sci Glass TM 3.0 [46]. O número de sítios de nucleação por unidade de área foi estimado a partir de estudos feitos por Müller [43] que relatam que o valor típico de N_s para nucleação superficial em pós moídos em moinhos de ágata é da ordem de 5×10^{11} sítios/ m^2 . Os demais parâmetros foram medidos em trabalhos anteriores no LaMaV [42].

A Figura 3.7 mostra a tela do software SINTERCAD 1.0 onde são inseridos os dados de entrada.

SINTERCAD 1.0

SURFACE CRYSTALLIZATION

Phase	Pre-Exp (A)	App. Ent (H)	Ns
1	5,68	-14663	5E+11
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0

GLASS DATA

Surface Energy: 0,3374 J/m² Initial Viscosity: 1

VFT parameters

A	-1,641
B	5252,98
T0	514,05

OTHER

Shape Factor: 0
Packing: 0
Surface Quality: 0

MATERIAL LIBRARY

Material: LAS
Comments:

Open Save

HEAT TREATMENT

Process: 1 2 3

Initial T (K): 1173 0 0
Final T (K): 0 0 0
Heating Rate (K/sec): 0 0 0
Time (sec): 0 0 0

T

t

Green Dens.: 0,62

SET-UP FILE NAME

setup

Open Save OK

EXPERIMENTAL DENSITY VS. TIME

C:\sintercad\sizeboro.dat

Open

SIZE DIST. FILE

C:\Documents and Settings\catia

Open

Figura 3.7 Tela de entrada de dados do software SINTERCAD 1.0.

Foram realizadas simulações para verificar a influência dos parâmetros:

- Temperatura de sinterização
- Número de sítios de nucleação por unidade de área (Ns)

Variou-se cada parâmetro individualmente, mantendo os demais constantes.

3.6.2. Construção dos fornos de tratamento

Dois fornos elétricos tubulares horizontais foram projetados e construídos para que fosse possível atingir altas taxas de aquecimento durante a sinterização das amostras e garantir um comportamento linear durante o aquecimento. Estas condições eram necessárias para a melhor densificação dos vidros do sistema LAS.

Os fornos são constituídos de uma câmara cerâmica tubular com resistência de Kanthal A1 em espirais enroladas ao seu redor. O conjunto, formado pelo tubo cerâmico e as resistências, é isolado do ambiente por manta

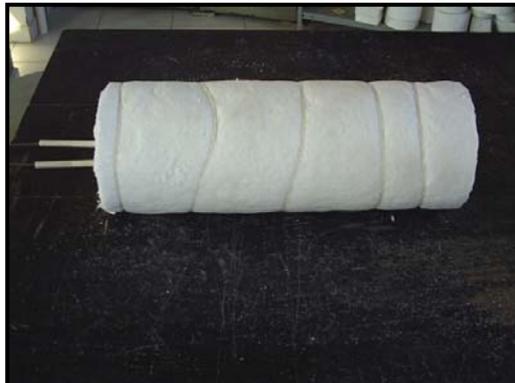
cerâmica. O termopar de controle é posicionado na região central do forno. A Figura 3.8 mostra as etapas de construção do forno.



a)



b)



c)



d)

Figura 3.8 Etapas de construção do forno elétrico tubular. a) obtenção da câmara cerâmica por colagem de barbotina; b) Resistência de aquecimento enrolada à câmara cerâmica; c) isolamento da resistência por manta cerâmica; d) Forno elétrico tubular.

Estes fornos foram projetados de tal forma a minimizar o gradiente de temperatura em sua região central, onde se localizavam as amostras. A variação de temperatura nessa região é $\pm 1^{\circ}\text{C}$, como pode ser visto na Figura 3.9 onde é mostrado o perfil do forno.

O primeiro forno construído era capaz de produzir taxas de aquecimento de até $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura máxima de 1100°C . Para o segundo forno construído foi possível obter taxas de aquecimento de até $120^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura máxima de 1100°C .

O termopar da amostra, tipo K (cromel-alumel) foi posicionado próximo à amostra e ligado a um multímetro possuindo interface em um software onde era registrada a temperatura em função do tempo, em cada queima. (Figura 3.10).

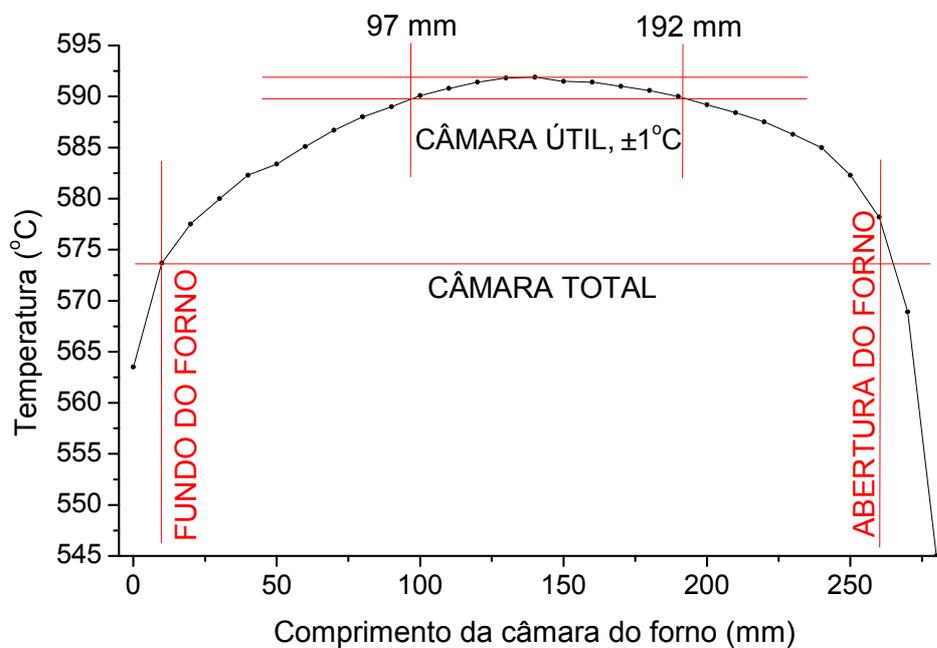


Figura 3.9 Perfil térmico do forno elétrico tubular para temperatura de 600°C.



Figura 3.10 Forno elétrico laboratorial para processamento das vitrocerâmicas de LAS conectado a um microcomputador com software para a aquisição de dados em tempo real.

A Figura 3.11 mostra curvas de aquecimento reais obtidas para os fornos em funcionamento. Estas curvas foram obtidas para o primeiro forno, programado para uma taxa de aquecimento de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura de 980°C , e para o segundo forno, programado para uma taxa de aquecimento de $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura de 1100°C . A taxa de aquecimento seguida pelo forno é dada pelo coeficiente angular da curva de aquecimento, obtido por regressão linear. Como pode ser visto pela figura, os fornos apresentavam excelente concordância com os parâmetros programados.

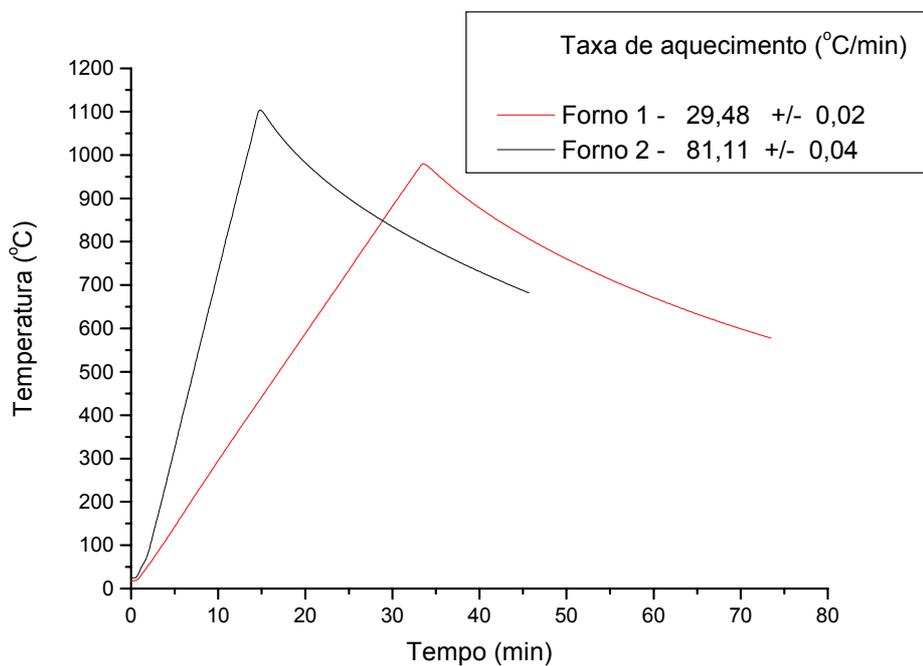


Figura 3.11 Curva real de aquecimento dos fornos.

3.6.3. Tratamentos térmicos de sinterização

Os tratamentos térmicos de sinterização foram realizados após a retirada do lubrificante das amostras, que foram aquecidas a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 500°C e foram mantidas nesta temperatura por 2 horas. As taxas de aquecimento e temperatura de sinterização variaram de acordo com a composição estudada. Não foram utilizados tempos de patamar na máxima temperatura de sinterização, o forno foi resfriado após ser atingida a temperatura desejada.

Para cada amostra sinterizada foi verificada a concordância entre as taxas de aquecimento e temperatura programadas, com aquelas seguidas pelo forno. Isto era feito através do monitoramento do comportamento do forno obtendo-se curvas de aquecimento, como as mostradas na Figura 3.11, para cada tratamento de sinterização.

3.7. Caracterização do Vidro

Os vidros obtidos da moagem foram submetidos a um analisador de distribuição de tamanho de partículas por dispersão a laser (Horiba – LA930). A distribuição de tamanho de partículas é um dado importante para os estudos de empacotamento e para a simulação da sinterização empregando o modelo de *Clusters*.

A área superficial dos pós foi determinada por medidas em BET (Micromeritics Modelo Gemini 2370) e a sua densidade real, determinada por picnometria a hélio (Micromeritics ACCUPYC 1330).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para visualização da geometria das partículas dos pós vítreos.

Foi empregada a difração de raios-X dos pós de vidro moído e daqueles submetidos a longos tratamentos térmicos (900°C por 24 h) para cristalização completa do material. Foi empregado um difratômetro *Siemens, Modelo D5000*, com tubo de alvo de cobre de 40 kV e 40 mA, e sistema de filtragem de monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 80°, modo contínuo à 2°/min. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados centrada no sistema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para determinação das temperaturas características do vidro, como T_g (transição vítrea), T_m (fusão) e T_x (cristalização). O equipamento empregado foi o Netzsch DSC 404. O conhecimento destes parâmetros foi necessário para a determinação do parâmetro de Hruby, definido como:

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (3.6)$$

Este parâmetro diz respeito à tendência do vidro se cristalizar quando submetido ao aquecimento. Tal parâmetro se mostrou importante uma vez que ele permite estimar a tendência do material se cristalizar devido a mudanças na formulação, condições de moagem e tratamentos superficiais realizados sobre as partículas de LAS no decorrer deste trabalho. De acordo com Hruby, quanto maior o valor de K_H para um certo vidro, menor sua tendência à cristalização no aquecimento [47].

3.8. Caracterização das Amostras Sinterizadas

Após a sinterização tornou-se de fundamental importância a caracterização das vitrocerâmicas obtidas. A densidade aparente foi determinada pelo método de Arquimedes, adotando três amostras feitas sob as mesmas condições. Utilizou-se para esta medida uma balança Mettler Toledo AX 204 com a montagem do conjunto de determinação de densidade que pode ser visto na Figura 3.12. Utilizou-se água destilada como líquido de imersão.



Figura 3.12 Balança Mettler Toledo AX 204

A fração de poros residuais foi determinada com o auxílio da microscopia óptica, utilizando um microscópio óptico Leica DM-RX acoplado com um

software analisador de imagem (Image-J). O aumento utilizado foi de 100 vezes e para cada amostra foi analisado um total de 10 imagens. A preparação da amostra consistiu no lixamento seguido de polimento com óxido de cério.

A difração de raios-X foi utilizada para identificação das fases cristalinas formadas e para quantificar a fração cristalina presente na amostra. Os espectros de difração foram obtidos para superfície das amostras polidas, os parâmetros utilizados e a identificação das fases foram feitos seguindo os mesmos critérios descritos na seção 3.7. Na determinação da fração cristalina presente na amostra empregou-se o método do padrão interno desenvolvido por Chung [48]. Este método consiste na obtenção de espectros de difração para amostras na forma de pó, onde é introduzido junto à amostra a ser analisada, um componente cristalino de alta pureza que seja diferente das fases presentes na amostra. Este componente é denominado por Chung como agente de fluxo. O agente de fluxo utilizado neste trabalho foi alumina. A equação 3.5 proposta por Chung relaciona a fração em peso do componente presente na amostra (X_i) com a fração em peso da alumina (X_a) e as intensidades de difração dos picos mais intensos do componente i e da alumina respectivamente.

$$X_i = \left(\frac{X_a}{K_i} \right) \left(\frac{I_i}{I_a} \right) \quad (3.5)$$

K_i é um parâmetro constante referente à razão das intensidades I_i/I_a para os componentes i e alumina, quando estes são misturados numa razão de 50% em peso. Este parâmetro encontra-se disponível na literatura para vários componentes, mas pode ser também determinado experimentalmente. Neste trabalho optou-se por determinar experimentalmente o parâmetro K_i . Para isso os pós vítreos foram submetidos a longos tratamentos térmicos para garantir sua completa cristalização. Em seguida, estes pós foram misturados à alumina numa proporção de 50% em peso.

Conhecendo-se o parâmetro K_i foi realizada a preparação das amostras sinterizadas, que foram moídas em almofariz de ágata e passadas em malha 22 μm e em seguida misturadas à alumina sempre na proporção de 50% em

peso. Após a obtenção dos espectros de difração a fração cristalina foi determinada segundo a equação 3.5.

Para visualização da microestrutura obtida empregou-se a microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microscopia óptica foi utilizada por permitir a visualização de grandes áreas da amostra, utilizou-se o microscópio óptico Leica DM-RX e um aumento de 500 vezes. O ataque químico da amostra após o polimento foi realizado com solução de HF em concentração de 2% mol. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada por permitir uma melhor visualização dos cristais da microestrutura. Foram obtidas micrografias para superfícies polidas e atacadas quimicamente em solução de HF 2%, empregando um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL 30 FEG.

Para determinação do coeficiente de expansão térmica empregou-se um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC. A calibração do equipamento foi feita utilizando sílica vítrea ($\alpha = 5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) como material padrão. Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 40°C a 700°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Para preparação das amostras foram obtidas peças vitrocerâmicas sinterizadas de dimensões 60mmx20mmx4mm. Estas peças foram devidamente cortadas para obtenção das amostras com comprimento de 50 mm e as faces foram então lixadas de forma que estas ficassem perfeitamente paralelas. A Figura 3.13 é uma representação esquemática das amostras preparadas para dilatométrica.

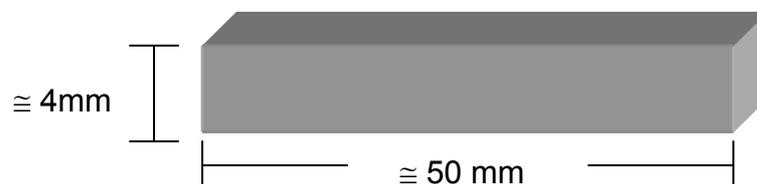


Figura 3.13 Representação esquemática das amostras de vitrocerâmicas preparadas para ensaios de dilatométrica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Simulação computacional e efeito da taxa de aquecimento.

Foram confeccionadas amostras a partir do vidro LAS SnO₂, cuja composição é apresentada na Tabela 4.1. As pastilhas foram prensadas a 65 MPa com 2% em peso de lubrificante. A densidade relativa à verde dos compactos foi de 62%.

Tabela 4.1 Composição química do vidro LAS SnO₂

Componentes	LAS SnO ₂ (% em mol)
SiO ₂	65,99
Al ₂ O ₃	15,30
Li ₂ O	8,27
B ₂ O ₃	1,87
P ₂ O ₅	1,37
MgO	1,61
CaO	1,16
ZnO	0,80
Na ₂ O	2,10
K ₂ O	0,69
SnO ₂	0,52
As ₂ O ₃	0,33

A Figura 4.1 mostra a curva de distribuição granulométrica do pó utilizado para a confecção das pastilhas. Para a obtenção deste pó, o vidro foi previamente moído em almofariz e passante em peneira malha 22 μm . O vidro obtido possuía 100% da sua distribuição abaixo de 40 μm , com diâmetro médio de partículas da ordem de 8 μm . O fato da concentração de partículas acima de 22 μm ser em torno de 25% não põe em dúvida a confiabilidade deste resultado. Isso porque essas partículas não eram necessariamente esféricas. Havia, portanto, condições para a passagem de partículas alongadas, com alta razão de aspecto, pela peneira empregada.

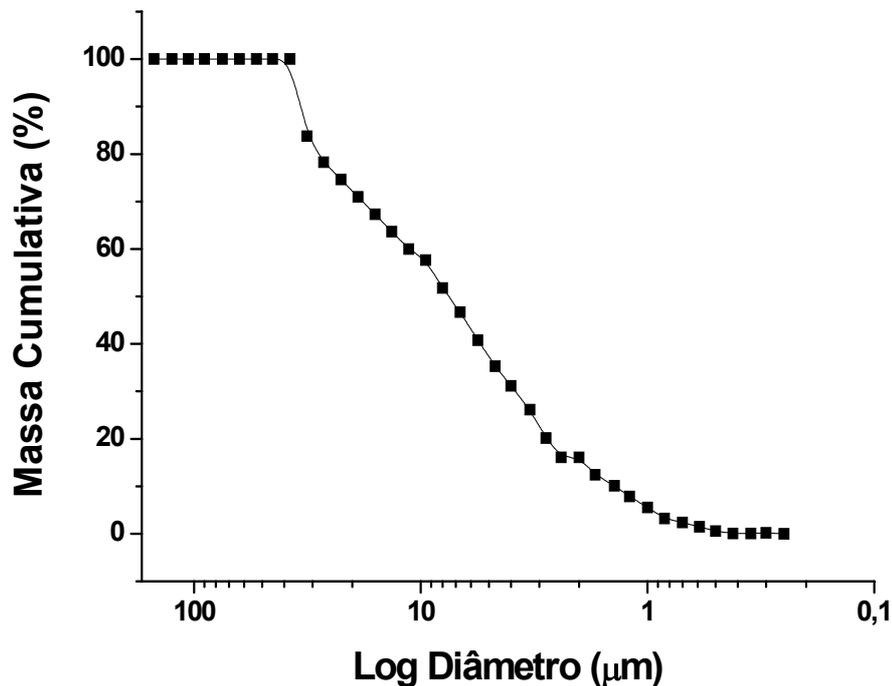


Figura 4.1 Distribuição de tamanhos de partículas do vidro LAS SnO₂, moído em almofariz e passante em peneira malha 22 μm .

A medida da distribuição de tamanhos de partículas do pó e a determinação da densidade relativa à verde dos compactos foram feitas para poder prever o comportamento de sinterização da amostra pelo software SINTERCAD 1. Os outros parâmetros necessários para simulação, como a taxa de crescimento de cristais em função da temperatura ($U(T)$), o número de sítios de nucleação por unidade de área (N_s), a viscosidade em função da temperatura ($\eta(T)$), a tensão superficial (γ) e a densidade relativa do compacto verde (ρ_o) são mostrados na Tabela 4.2.

De posse desses parâmetros foi possível simular o comportamento de sinterização do sistema LAS SnO₂ para diferentes isotermais. A Figura 4.2 mostra as curvas de simulação obtidas com o auxílio do software SINTERCARD 1.

Tabela 4.2 Parâmetros usados na simulação computacional através do software SINTERCAD 1.

Parâmetros	Valores
$\text{Log}(U(T))$	$4,915 - 15902,55/T$ (m/s)
$\text{Log}(\eta(T))$	$-4,49 + \frac{8412,40}{T - 444,05}$ (Pa.s)
N_s	10^{11} (sítios/m ²)
γ	0,3344 (J/m ²)
ρ_0	62 (%)

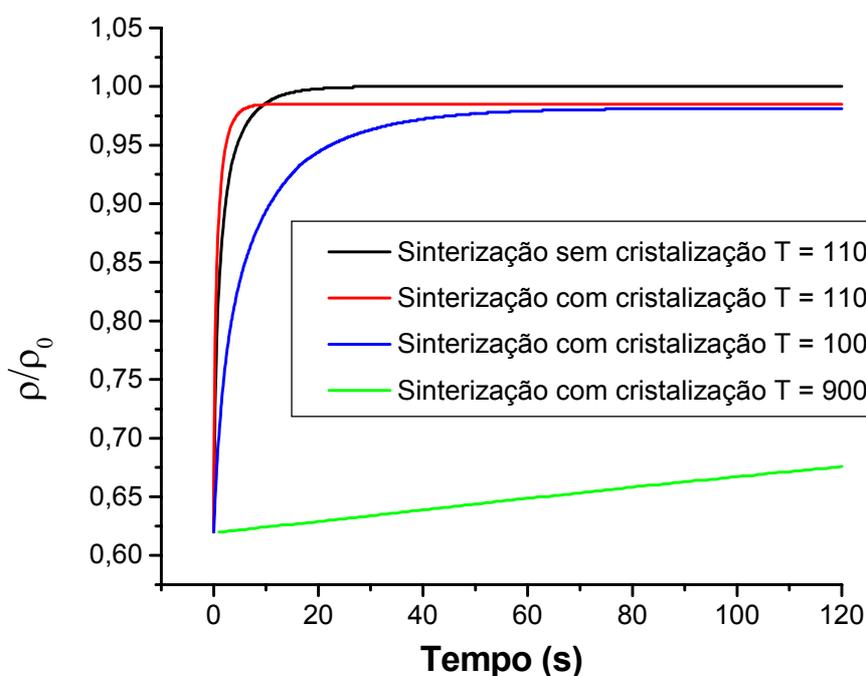


Figura 4.2 Curvas de densificação para o vidro LAS SnO₂, obtidas por simulação computacional, considerando um pó passante em peneira malha 22 μm com tamanho médio de partícula de 8 μm.

Pela simulação, nota-se que a elevação da temperatura, aumenta a densificação obtida. Para a temperatura de 1100°C a densificação chegaria a 100 %, se o vidro não cristalizasse durante o processo de sinterização (curva preta). Entretanto com a cristalização do sistema, a máxima densificação possível, seria da ordem de 98,5 % (curva vermelha) para 1100°C.

Com base nas simulações, adotou-se a temperatura de 1100°C para os experimentos de sinterização da composição LAS SnO₂.

Para avaliar o efeito da taxa de aquecimento foram sinterizadas amostras a 20°C/min e 30°C/min. Em seguida as vitrocerâmicas de LAS SnO₂ foram caracterizadas. A Tabela 4.3 mostra a densidade após a queima destas amostras, medida pelo método de Arquimedes.

Tabela 4.3 Densidade após a queima de amostras de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C em diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
20	2,418 ± 0,001	94
30	2,423 ± 0,001	96

Nota-se que a amostra sinterizada à taxa de 30°C/min foi a que alcançou maior densidade final. Este resultado era esperado, uma vez que o aumento da taxa de aquecimento favorece a densificação em materiais vítreos que apresentam cristalização concorrente. Vale destacar que não foi possível fazer simulações empregando diferentes taxas de aquecimento, já que a versão do programa SINTERCARD 1 só operava em condições isotérmicas.

A Figura 4.3 mostra os difratogramas de raios-X para as amostras sinterizadas a taxas de 20°C/min e 30°C/min. Nota-se que independentemente da taxa de aquecimento empregada, a fase cristalina formada é a β-espodumênio (Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂), ficha n^o 35-0794 segundo JCPDS. Esta fase possui coeficiente de expansão térmica positivo (0,9 x 10⁻⁶ °C⁻¹) e não é considerada de interesse para a obtenção de vitrocerâmicas do sistema Li₂O.Al₂O₃.SiO₂ com coeficiente de expansão térmica próximo de zero.

Além disso, pode-se observar pela Figura 4.3 a maior intensidade dos picos de difração da vitrocerâmica sinterizado a 20°C/min, que poderia ser um indicativo da sua maior quantidade de fase cristalina se comparada à amostra sinterizada a taxa de 30°C/min.

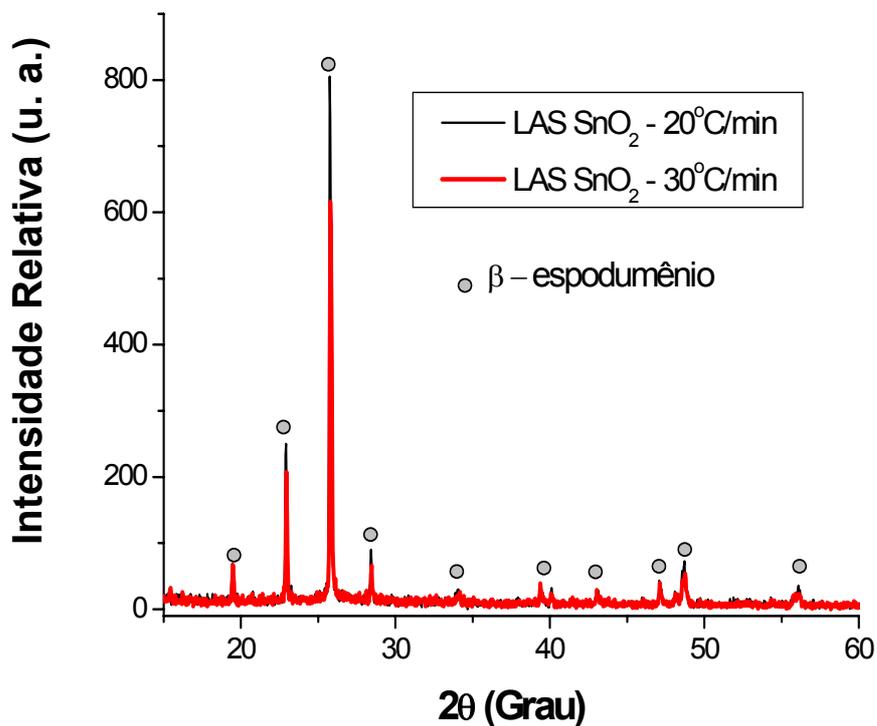
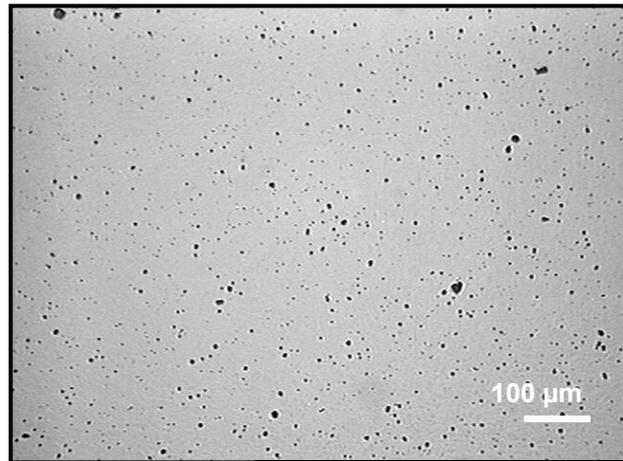
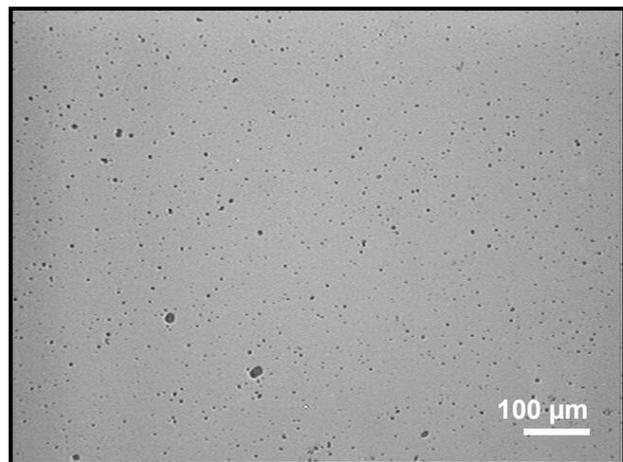


Figura 4.3 Difractogramas de raios-X da vitrocerâmica LAS SnO₂, sinterizada em diferentes taxas de aquecimento até a temperatura de 1100°C.

A Figura 4.4 mostra as micrografias obtidas por microscopia óptica da vitrocerâmica LAS SnO₂. Pode-se observar a presença de poros muito pequenos, da ordem de 2 μm, em ambas as amostras. A fração volumétrica de poros medida foi de 5,7% para a amostra sinterizada a 20°C/min; e 4,9% para a amostra sinterizada a taxa de 30°C/min. Diante dos resultados de densidade apresentados na Tabela 4.3, já era esperado que a amostra sinterizada a taxa de 30°C/min apresentasse menor fração de poros.



a)



b)

Figura 4.4 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C obtidas por diferentes taxas de aquecimento: a) 20°C/min; b) 30°C/min.

A Figura 4.5 mostra as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura dessas mesmas amostras. Pode-se observar que a microestrutura das amostras sinterizadas a 1100°C com diferentes taxas de aquecimento apresenta coalescência de grãos. Isso pode ser visto no interior do círculo traçado na Figura 4.5-a. A microestrutura é formada por grãos com contornos arredondados. Há também a presença de fase vítrea residual entre os contornos de grão.

Com base nos resultados obtidos foi escolhida a taxa de 30°C/min como padrão para as futuras sinterizações da vitrocerâmica de LAS SnO₂, uma vez que levou a peças mais densas.

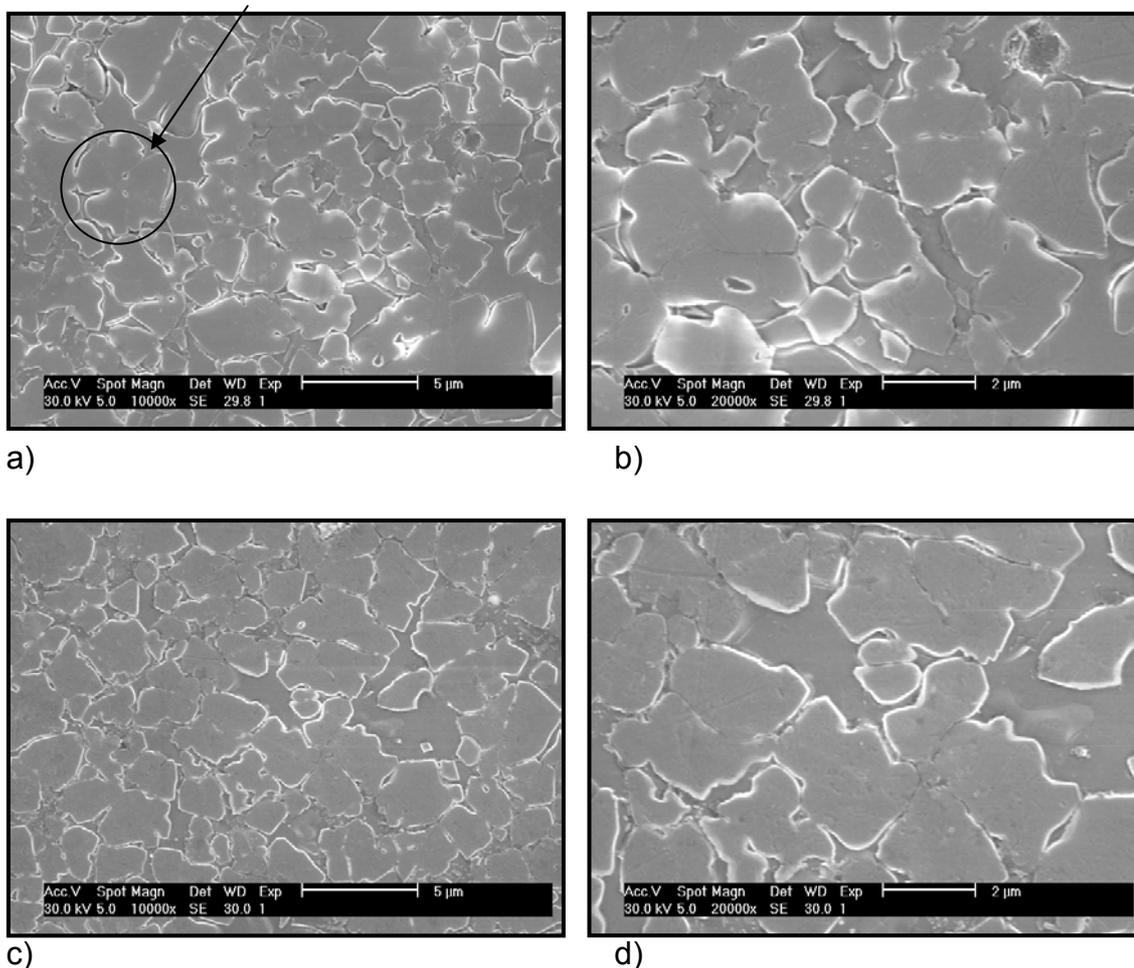


Figura 4.5 Micrografias eletrônicas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ obtidas em diferentes taxas de aquecimento: a) 20°C/min (10.000 X); b) 20°C/min (20.000 X); c) 30°C/min (10.000 X); d) 30°C/min (20.000 X).

Na tentativa de aumentar ainda mais a densidade final da vitrocerâmica de LAS SnO₂, foi colocada uma placa de platina em contato com a superfície de uma amostra e esta foi posteriormente sinterizada a 1100°C. Segundo Sheu e colaboradores [49], tal configuração levaria a maiores densidades, pelo fato de haver uma melhor distribuição de calor na peça durante a sinterização. A Tabela 4.4 mostra, comparativamente, os resultados de fração de poros para a

amostra sinterizada sobre a placa de platina e para a amostra sinterizada apenas sobre o suporte cerâmico do forno.

Tabela 4.4 Fração de poros de amostras de LAS SnO₂ sinterizadas a taxa de 30°C/min até 1100°C na presença ou não de placa de Pt em sua superfície.

Amostra	Fração de Poros (%)
LAS SnO ₂	4,9 ± 0,1
LAS SnO ₂ c/ Pt na superfície	3,97 ± 0,06

Apesar da sinterização na presença de uma placa de Pt levar a maiores valores de densidade, tal prática foi descartada devido ao fato das amostras aderirem à placa de Pt, o que acarretava danos superficiais devido ao esforço mecânico imposto para sua retirada.

4.2. Avaliação das Condições de Prensagem e Teor de Lubrificante

A Tabela 4.5 mostra a densidade após a queima de amostras de LAS SnO₂ prensadas uniaxialmente para várias pressões.

Tabela 4.5 Densidade após a queima de amostras de LAS SnO₂, prensadas com diferentes pressões de prensagem e sinterizadas a 1100°C (taxa de aquecimento de 30°C/min).

Pressão	Densidade (g/cm ³)
65 MPa	2,418 ± 0,001
130 MPa	2,410 ± 0,003
200 MPa	2,404 ± 0,004

Observa-se que a amostra prensada a 65 MPa foi a que apresentou maior densidade, onde à medida que se aumentou a pressão de prensagem houve uma piora na densidade da peça. Para valores superiores a 200 MPa, a laminação das pastilhas era intensa e a prensagem tornou-se impraticável.

Esse comportamento é bastante usual quando se prensa matérias-primas não plásticas (ex: vidro) formadas de pós bastante finos, como é o caso do LAS SnO₂ passante em peneira malha 22 µm. O uso da prensagem isostática a frio levou a uma maior densidade final para as peças sinterizadas, que foi de $2,429 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$.

Uma vez que na prensagem uniaxial maiores pressões não implicaram em maiores densidades após a queima, poderia se afirmar então que o aumento da densidade para amostras prensadas isostaticamente é em virtude da distribuição de pressão ter ocorrido de forma muito mais homogênea e com menores gradientes de densificação. Tais gradientes em condições extremas poderiam levar a regiões de baixa densidade a verde, que comprometeriam a densidade final alcançada pela peça.

Aparentemente, a prensagem isostática a frio levou a amostras com maior quantidade de fase vítrea do que a prensagem uniaxial. Isto pode ser visto na Figura 4.6, que compara a microestrutura da amostra prensada isostaticamente à da amostra prensada uniaxialmente a 65 MPa, sendo ambas sinterizadas nas mesmas condições (taxa de 30°C/min e T= 1100°C).

Vale destacar que nas regiões adjacentes à fase vítrea da Figura 4.6-d, os grãos são mais arredondados, microestrutura muito parecida com a de cerâmicas sinterizadas na presença de elevada concentração de líquido.

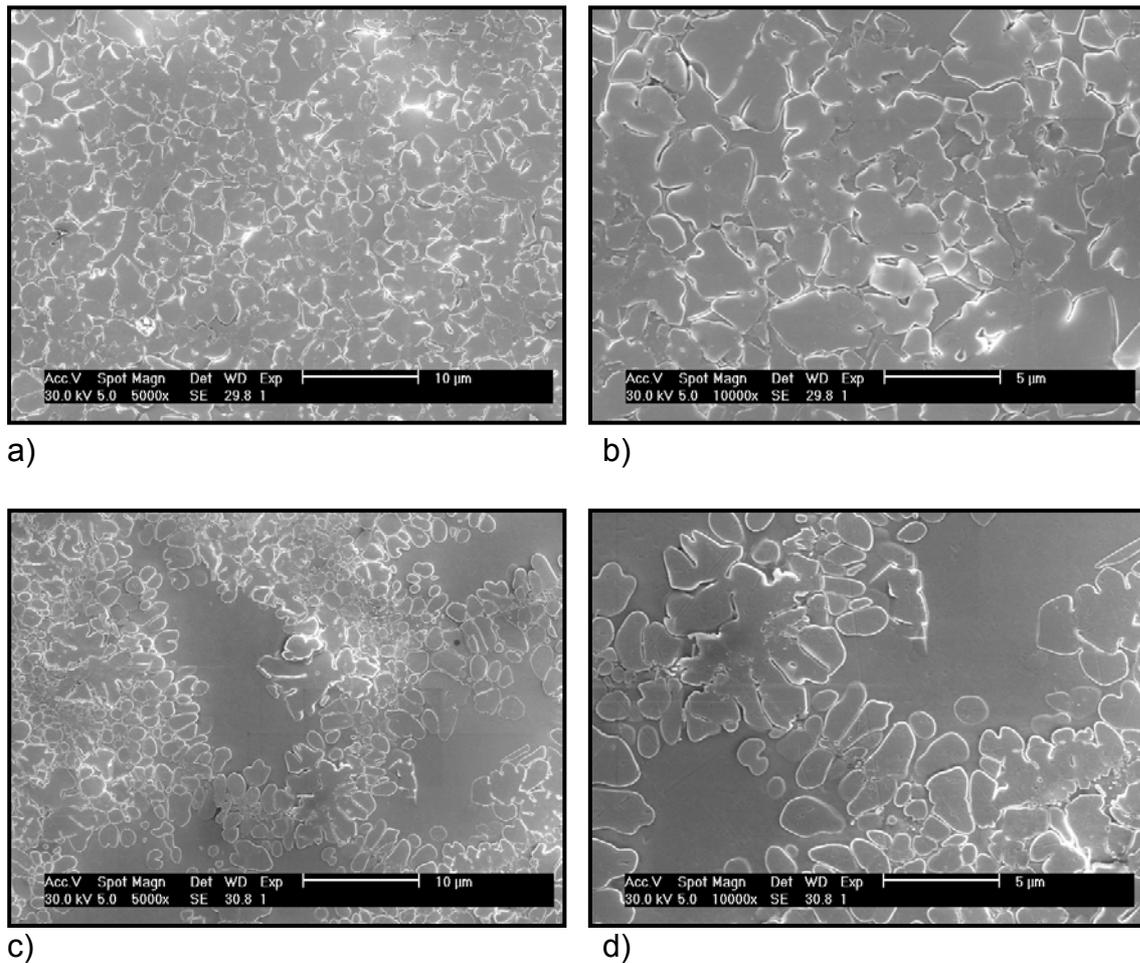
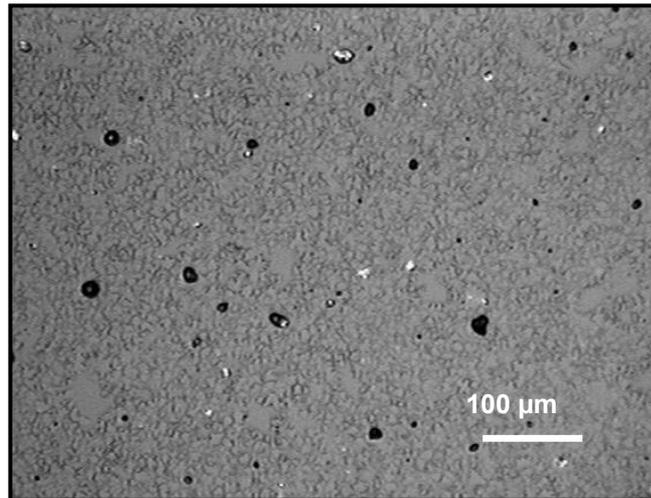
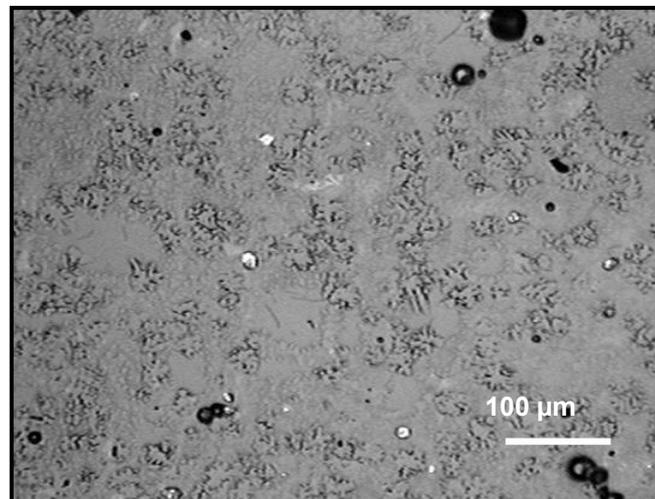


Figura 4.6 Micrografias eletrônicas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ prensadas: a) uniaxialmente a 65 MPa (5.000 X); b) uniaxialmente a 65 MPa (10.000 X); c) isostaticamente (5.000 X); d) isostaticamente (10.000 X). Todas sinterizadas nas mesmas condições (taxa de 30°C/min, T= 1100°C).

As micrografias obtidas por microscopia óptica também evidenciam a menor cristalização da amostra prensada isostaticamente (Figura 4.7). Nota-se uma maior concentração de regiões mais claras em sua micrografia. Essas regiões correspondem à fase vítrea não cristalizada durante o processo de sinterização. Essa menor cristalização pode ter contribuído para a maior densidade final alcançada para a amostra prensada isostaticamente.



a)



b)

Figura 4.7 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ prensadas: a) uniaxialmente; b) isostaticamente. Ambas sinterizadas nas mesmas condições (taxa de 30°C/min, T= 1100°C).

Observa-se ainda na Figura 4.7-b que a microestrutura da vitrocerâmica prensada isostaticamente é formada por outros cristais de aspecto dendrítico, de maiores dimensões. A presença de dendritas pode ser melhor observada na Figura 4.8, que mostra outra região dessa mesma amostra.

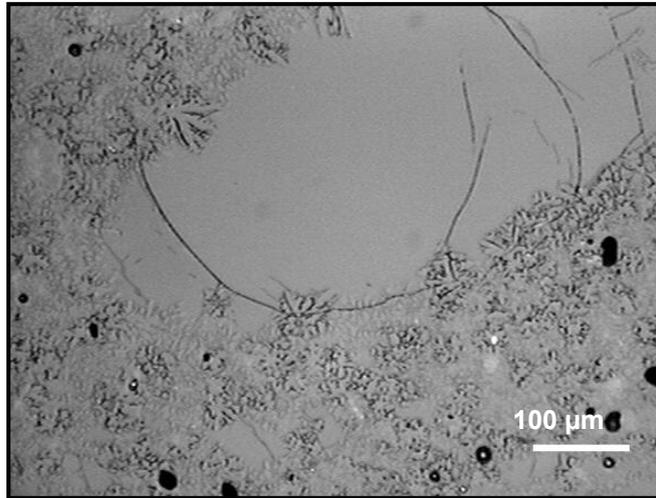


Figura 4.8 Micrografia óptica da vitrocerâmica de LAS SnO₂ prensada isostaticamente e posteriormente sinterizada a uma taxa de 30°C/min até 1100°C.

A Figura 4.9-a mostra as micrografias de uma amostra de LAS SnO₂ submetida à prensagem isostática a quente (200 MPa, com taxa de aquecimento de 8°C/min até 1100°C). Para fins de comparação, a Figura 4.9-b mostra a micrografia da amostra prensada uniaxialmente a 65 MPa e sinterizada em forno elétrico (taxa de 30°C/min; T=1100°C). Nota-se uma microestrutura muito mais densa para a amostra prensada isostaticamente a quente. Medidas da fração de poros levaram a um valor de $1,7 \pm 0,1$ % para esta amostra, contra $4,9 \pm 0,1$ % para a amostra prensada uniaxialmente (sinterizada em forno elétrico). Essa diferença poderia ser ainda maior caso a primeira amostra tivesse sido aquecida a uma taxa superior a 8°C/min, o que não foi possível em virtude da limitação do equipamento.

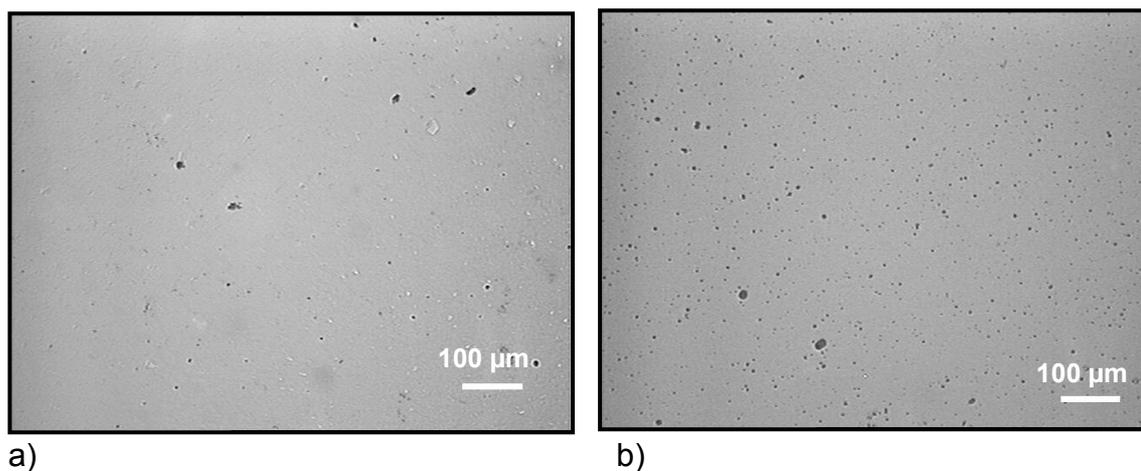


Figura 4.9 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ quando: a) prensada isostaticamente a quente, com pressão de 200 MPa (taxa de 8°C/min a 1100°C); b) prensada uniaxialmente a 65 MPa sinterizada em forno elétrico (taxa de 30°C/min a 1100°C).

Com os resultados obtidos até este momento, o benefício da prensagem isostática (a frio ou quente) na densificação da vitrocerâmica de LAS SnO₂ é inegável. Contudo, os custos associados ao processamento não justificariam a escolha destes dois métodos para a fabricação de vitrocerâmicas de LAS, em virtude das muitas outras variáveis a serem exploradas que poderiam também contribuir para a densificação.

Uma destas variáveis é o teor de lubrificante ou ligante. No processamento cerâmico tradicional, sua adição se faz necessária a fim de obter placas homogêneas, resistentes mecanicamente e com elevada densidade a verde. Contudo, o lubrificante deve ser utilizado em pequenas concentrações e deve ser extraído da peça antes que esta seja sinterizada. Isto porque os lubrificantes normalmente utilizados são orgânicos, e durante o aquecimento geram gases que poderiam permanecer aprisionados no interior da amostra, impedindo sua completa densificação.

A Tabela 4.6 mostra a densidade final alcançada por amostras prensadas uniaxialmente a 65 MPa com diferentes concentrações de lubrificante (ácido oléico) e sinterizadas a 1100°C com taxa de aquecimento de 30°C/min. Nota-

se que a amostra que apresentou maior densidade final foi a com 1% em peso de lubrificante. Com base neste estudo, o teor de ácido oléico empregado passou de 2% em peso para 1% em peso, mesmo tal prática não tendo levado a ganhos significativos na densidade final da amostra. Apesar da redução na concentração de lubrificante não foi observada perda da resistência mecânica a verde do material.

Tabela 4.6 Densidade após a queima de amostras de LAS SnO₂ prensadas a 65 MPa com diferentes teores de lubrificante. Amostras sinterizadas a 1100°C com taxa de aquecimento de 30°C/min.

Teor de Lubrificante (%peso)	$\rho_{\text{média}}$ (g/cm ³)
2	2,418 ± 0,001
1	2,420 ± 0,001
0,5	2,398 ± 0,002

4.3. Estudo de Moagem

Vale ressaltar que inicialmente neste trabalho, a moagem foi realizada manualmente em almofariz de ágata. Porém, este método é considerado totalmente inviável para a obtenção de pó em grandes quantidades.

Para determinar as melhores condições de moagem, no moinho planetário, foram construídos diagramas ternários com as combinações de moagens realizadas para vidro de janela, empregando bolas de 30, 20 e 10 mm. As figuras 4.10 e 4.11 mostram o tamanho médio de partícula obtido para as moagens de vidro de janela, feitas em 30 min e 60 min respectivamente.

As moagens ocorridas somente com bolas de mesmo tamanho são identificadas nos vértices desses diagramas com as letras A, B e C. A letra A refere-se às moagens realizadas somente com bolas de 30 mm, a letra B às realizadas com esferas de 20 mm, e a letra C às moagens com esferas de 10 mm. Os pontos localizados nas arestas são referentes às moagens com bolas de dois tamanhos e os no interior dos diagramas às moagens com bolas de

três tamanhos distintos. Por exemplo, o ponto P identificado na Figura 4.10 é referente a uma moagem de 10 minutos com bolas de 30 mm (A) e 20 minutos com bolas de 10 mm (C), totalizando 30 minutos de moagem. Já o ponto U do diagrama da Figura 4.11 refere-se a uma moagem de 20 minutos com bolas de 30 mm (A), 30 minutos com bolas de 20 mm (B) e 10 minutos com bolas de 10 mm (C), para um tempo total de moagem de 60 minutos.

Nota-se pela Figura 4.10 que o uso somente de bolas de 20 mm (B) levou ao menor diâmetro médio de partículas ($15,02 \mu\text{m}$), para um tempo total de moagem de 30 minutos. Com base no diâmetro inicial do pó (entre 2-3 mm), pode-se afirmar que houve um rápido decréscimo no tamanho médio das partículas do vidro, o que é um indicativo da alta energia associada às moagens em moinho planetário. Já pela Figura 4.11 pode ser observado que o uso de bolas de 20 mm novamente levou ao menor diâmetro médio de partículas nos primeiros 60 minutos de moagem ($4,88 \mu\text{m}$).

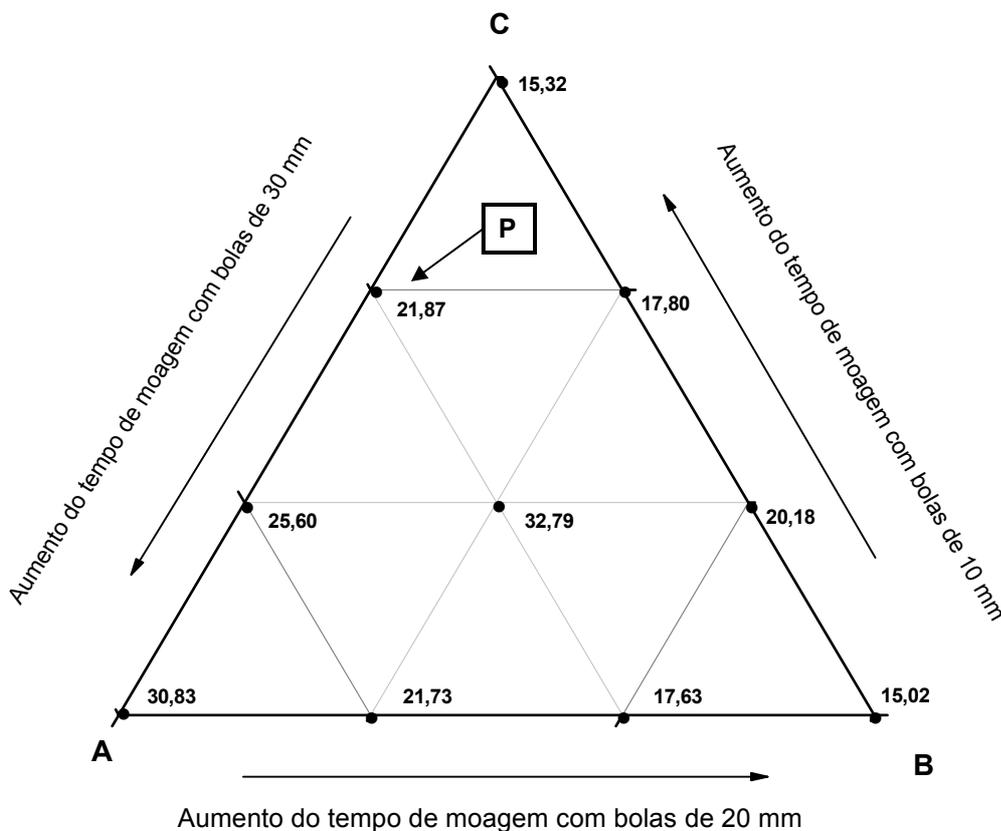


Figura 4.10 Diâmetro médio das partículas de vidro obtidas de moagens com bolas de 30 mm (A), 20 mm (B) e 10 mm (C) com um tempo total de moagem de 30 minutos, apresentado em um diagrama ternário.

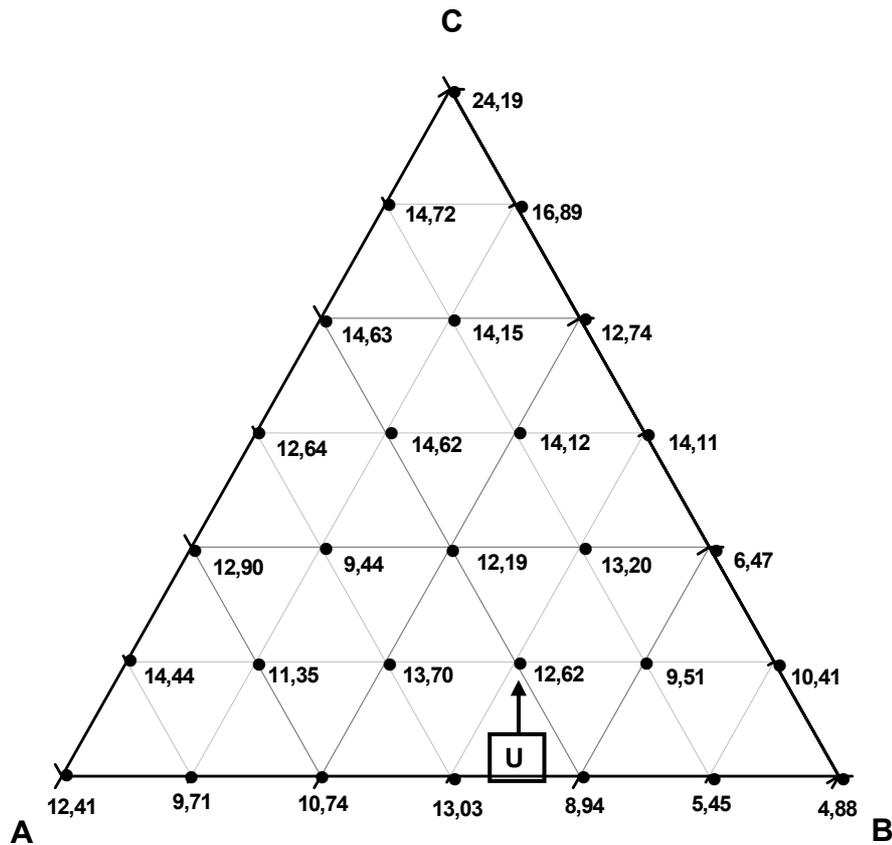


Figura 4.11 Diâmetro médio das partículas de vidro obtidas de moagens com bolas de 30 mm (A), 20 mm (B) e 10 mm (C), com um tempo total de moagem de 60 minutos, apresentado em um diagrama ternário.

Para as moagens com 90 minutos, partiu-se da melhor condição obtida na moagem de 60 minutos (somente com bolas de 20 mm). Foram testadas, portanto todas as combinações possíveis com esferas de 20 mm e 10 mm, com intervalos de tempo de 10 em 10 minutos totalizando mais 30 minutos de moagem (Figura 4.12). A letra X na Figura 4.12 indica a melhor combinação de bolas que levou ao menor tamanho médio de partículas em 90 minutos de moagem, empregando-se 70 minutos com bolas de 20 mm e os 20 minutos restantes com bolas de 10 mm. O diâmetro médio das partículas obtidas foi de $3,27 \mu\text{m}$.

Para as moagens de 200 minutos, partiu-se da melhor condição obtida na moagem de 90 minutos, empregando-se somente bolas de 10 mm por mais 110 minutos. O diâmetro médio final alcançado para este vidro foi de $0,9 \mu\text{m}$.

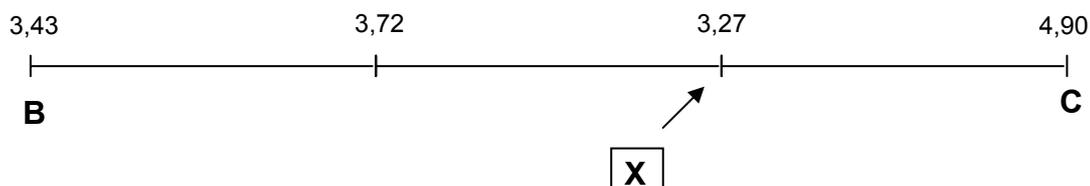


Figura 4.12 Diâmetro médio das partículas de vidro obtidas de moagens com bolas de 20 mm (B) e 10 mm (C) com um tempo total de moagem de 90 minutos, apresentado em um diagrama binário.

A Tabela 4.7 mostra as condições de moagem que levaram a um menor valor de diâmetro médio de partículas, para os tempos de moagem de 30min, 60 min, 90 min e 200 min.

Tabela 4.7 Condições de moagem a seco que levam ao menor diâmetro médio de partícula em cada tempo de moagem adotado.

Tempo de moagem (min)				D médio (μm)
Total	c/ Bolas 30 mm	c/ Bolas 20 mm	c/ Bolas 10 mm	
30	0	30	0	15,02
60	0	60	0	4,88
90	0	70	20	3,27
200	0	70	130	0,9

A Figura 4.13 mostra comparativamente a curva de distribuição de tamanho de partículas do vidro de janela moído por 30, 60, 90 e 200 minutos, nas condições que levaram aos menores diâmetros médios de partícula. Como se esperava à medida que o tempo de moagem foi aumentado, obteve-se um diâmetro médio de partículas menor, enquanto que a curva de distribuição de tamanhos de partículas foi mais estreita. Isso é uma consequência da moagem ocorrer preferencialmente sobre as partículas de maior tamanho.

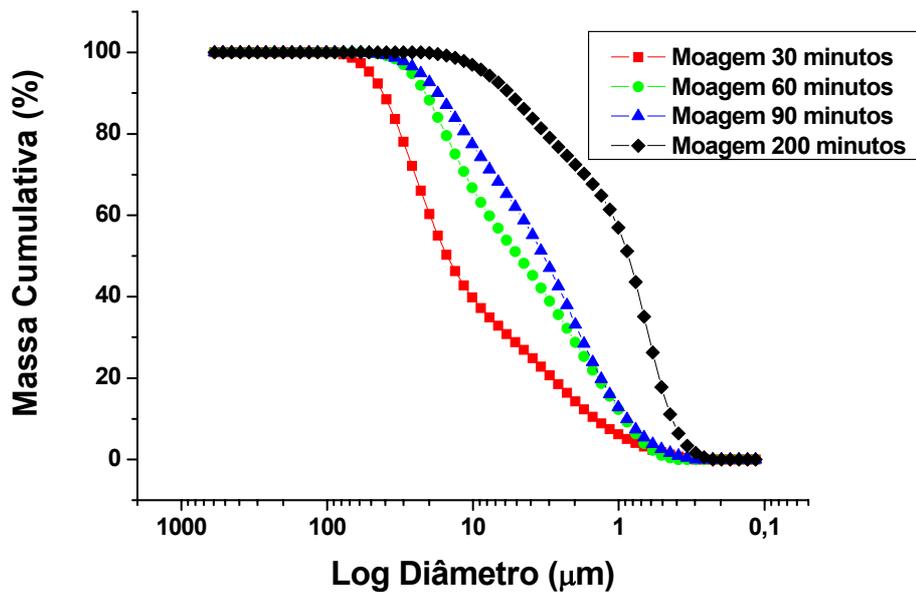


Figura 4.13 Distribuição de tamanho de partículas do vidro de janela moído em moagem planetária em diferentes tempos.

A Figura 4.14 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partículas para o vidro de janela moído por 30, 60, 90 e 200 minutos em álcool isopropílico com uma razão volume de vidro/álcool de 0,75. Da mesma forma que na moagem a seco, à medida que se aumentava o tempo de moagem, menor era o diâmetro médio das partículas dos vidros. Vale destacar que essas curvas de distribuição de tamanho de partículas eram ainda bimodais, ao contrário do que ocorreu para a moagem a seco que apresentou distribuições monomodais. Até os 90 minutos iniciais de moagem a concentração de partículas abaixo de 1 μm era ligeiramente maior para os pós moídos em álcool isopropílico. Em 200 minutos de moagem em álcool isopropílico foi possível obter partículas muito finas, com 100% da distribuição abaixo de 20 μm e com diâmetro médio de 0,7 μm .

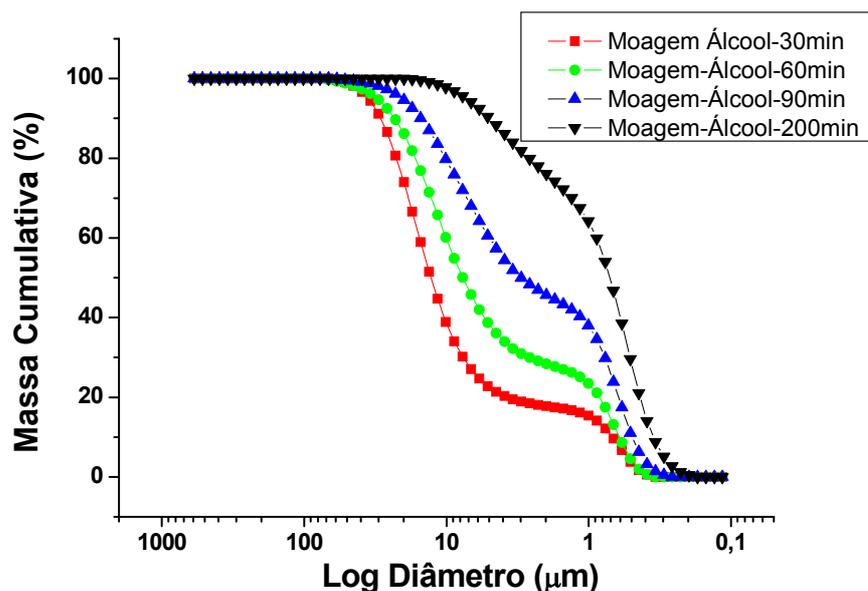


Figura 4.14 Distribuição de tamanho de partículas do vidro de janela moído em moino planetário em meio líquido (álcool isopropílico) por diferentes tempos. A razão volume de vidro/álcool foi de 0,75.

A Figura 4.15 mostra comparativamente o tamanho médio das partículas de pós após a moagem em álcool isopropílico para diferentes razões entre o volume de vidro e o volume de álcool.

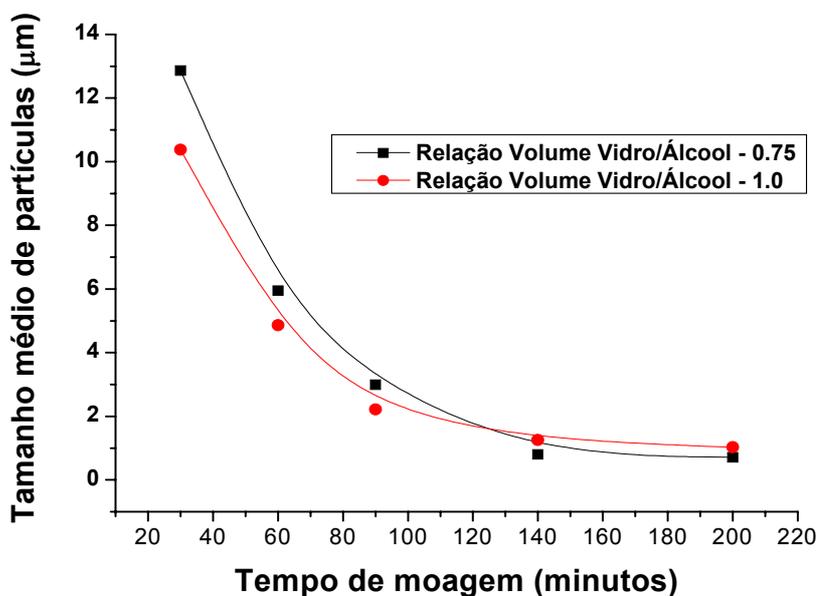


Figura 4.15 Tamanho médio das partículas em função do tempo de moagem para diferentes razões entre o volume de vidro e o volume de álcool.

O uso de um menor volume de álcool (razão de 1.0) levou a pós com menores diâmetros médios de partícula para tempos de moagem inferiores a 90 minutos. Para esta suspensão com menor concentração de álcool, as partículas estavam mais susceptíveis aos choques com os meios de moagem, sendo esse o motivo da diminuição do diâmetro médio dessas partículas. Além disso, neste estágio os pós eram ainda grosseiros e não apresentavam tendência à floculação. Após 90 minutos de moagem, com o aumento da área superficial das partículas, a suspensão apresentou-se bastante viscosa aparentemente, como se faltasse líquido para uma maior dispersão e moagem mais efetiva. O aumento da viscosidade do sistema pode ter contribuído para dissipação da energia associada aos meios de moagens. Isso levou a uma mudança de comportamento na moagem, com a suspensão com maior concentração de álcool e portanto menos viscosa, apresentando a partir deste momento tamanhos médios de partículas ligeiramente menores. Vale ressaltar que a adição de defloculantes não era interessante, já que poderia contribuir para a liberação de gases durante a sinterização e assim aumentar a fração de poros da amostra.

Já a Figura 4.16 compara o diâmetro médio das partículas obtidas com a moagem em álcool (razão 0,75) e a moagem a seco. A moagem em meio líquido somente foi eficiente para a diminuição do tamanho médio de partículas nos trinta primeiros minutos de moagem. A partir daí, os pós apresentavam aproximadamente o mesmo diâmetro médio de partículas independentemente do tipo de moagem. A figura 4.16 mostra ainda que para tempos de moagem superiores a 140 minutos, a redução do diâmetro médio de partículas não foi significativa. Existe um limite inferior de tamanho médio de partículas atingido, que neste caso é em torno de 0,7 μm .

Desta forma, na tentativa de obter partículas com diâmetros médios ainda menores, foram utilizados meios de moagem de maior densidade, como os de aço níquel-cromo e nitreto de silício. A redução do tamanho médio de partícula parecia possível uma vez que após a moagem por 200 minutos, os pós possuíam em sua distribuição partículas de até 20 μm que poderiam ter o seu tamanho de partícula reduzido.

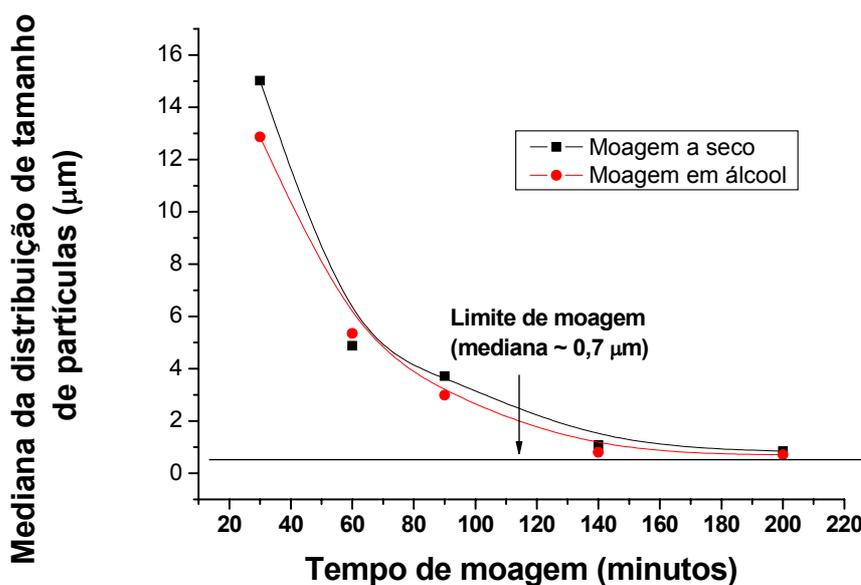


Figura 4.16 Variação da mediana da distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem em moinho planetário.

A Tabela 4.8 mostra o diâmetro médio das partículas de vidro obtidas com o uso de meios de moagem de maior densidade que a ágata. Ao contrário do que poderia se imaginar, o uso destas esferas não levou a pós com menores diâmetros médios de partículas. Da mesma forma como ocorreu na moagem com ágata, foi atingido o limite de $0,7 \mu\text{m}$, abaixo do qual decréscimos nos tamanhos de partículas pareciam improváveis.

Tabela 4.8 Diâmetro médio das partículas de vidro em função do tipo de bola empregada. Para moagens em meio líquido, com razão entre o volume de vidro/álcool de 0,75 e com tempo de moagem de 200 minutos.

Material	Densidade (g/cm^3)	Diâmetro Médio (μm)
Ágata	2,65	0,71
Aço níquel-cromo	7,9	0,70
Nitreto de silício	3,2	0,70

A moagem de vidros em moinho de jarros também leva ao mesmo valor limite de tamanho médio de partículas ($0,7 \mu\text{m}$), como pode ser visto na Figura 4.17. Porém o tempo necessário para atingir este limite é de 190 horas, sendo

que para a obtenção de partículas de mesmo tamanho em moinho planetário são necessários 140 minutos.

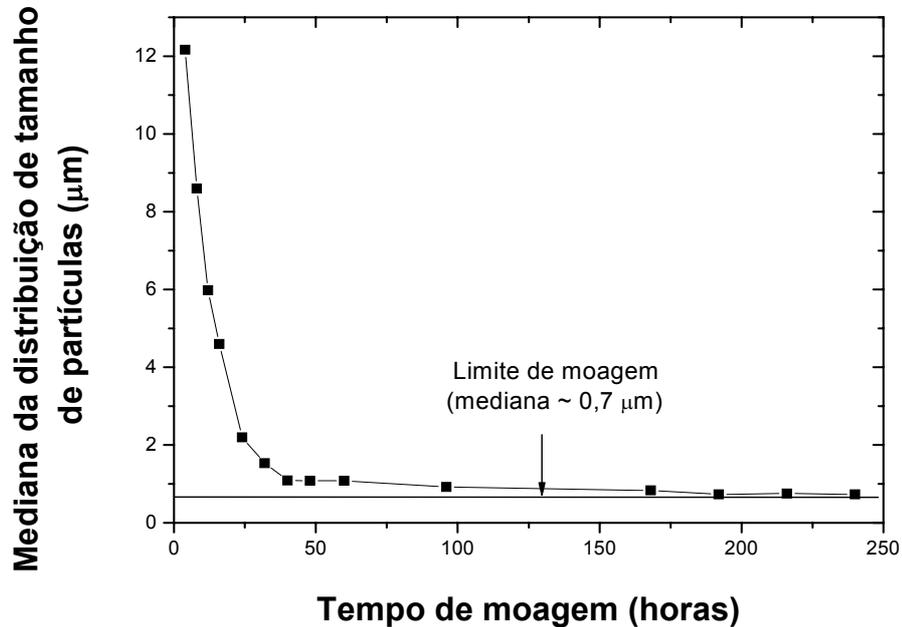


Figura 4.17 Variação da mediana da distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de moagem (vidro de janela moído em moinho de jarros com material de partida entre 2-1 mm moídos em álcool isopropílico).

Assim, tem-se que mesmo empregando esferas de maior densidade ou moagem de maior energia, não foi possível obter partículas de vidro de janela com diâmetro médio inferior a $0,7 \mu\text{m}$. No entanto a moagem de alta energia, comparada à moagem em moinho de jarros, foi determinante para o decréscimo do tempo de moagem, como pôde ser visto nas figuras anteriores.

A Figura 4.18 mostra a distribuição de tamanho de partículas do vidro LAS SnO_2 moído nas mesmas condições do vidro de janela. Nota-se que o vidro LAS SnO_2 se comportou da mesma forma que o vidro de janela, comparando-se as Figuras 4.13 e 4.18.

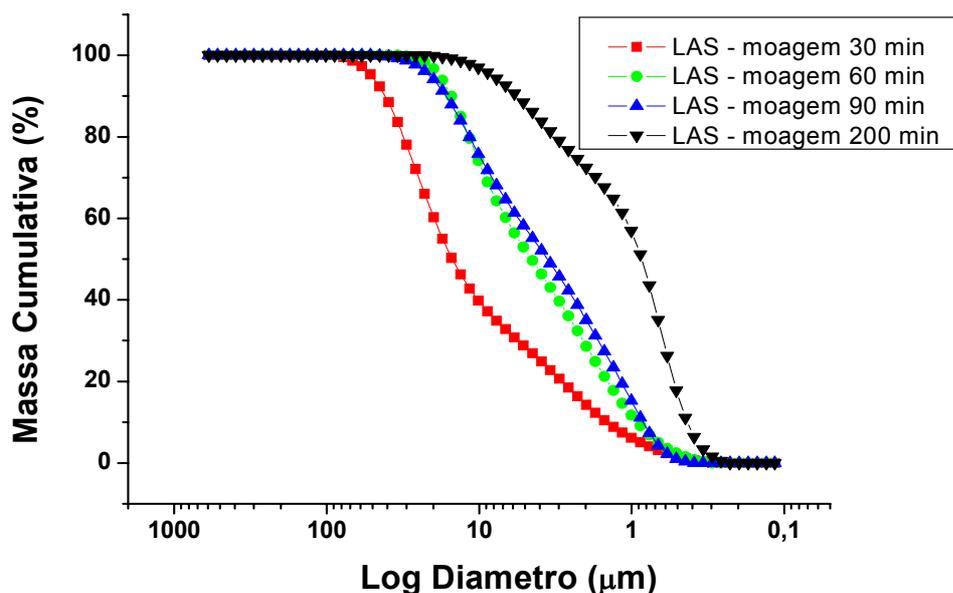


Figura 4.18 Distribuição de tamanho de partículas do vidro LAS SnO₂ moído em moinho planetário em diferentes tempos.

Isso pode ser melhor observado pela Figura 4.19 que mostra comparativamente as curvas de distribuição de tamanhos de partículas dos vidros LAS SnO₂ e de janela moídos nas mesmas condições. Nota-se que essas curvas estão bem próximas uma das outras, o que significa dizer que o vidro de janela foi um bom padrão para o estudo de moagem do vidro LAS SnO₂.

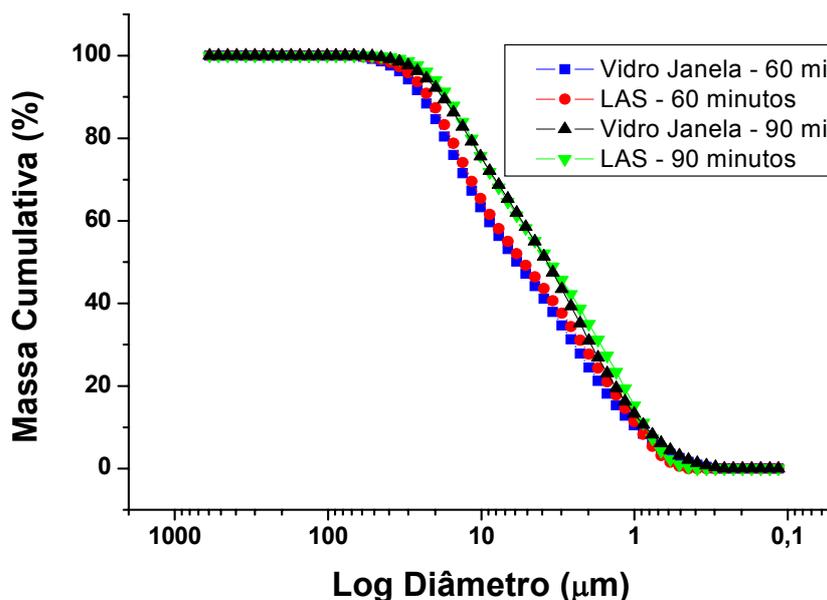


Figura 4.19 Distribuição de tamanho de partículas do vidro LAS SnO₂ comparada a do vidro de janela.

A Figura 4.20 mostra as curvas de distribuição de tamanhos de partículas do vidro LAS SnO₂ moído na presença de água, álcool isopropílico e a seco. O pó obtido através da moagem em meio líquido por 200 minutos, apresentou tamanho médio de partículas ligeiramente menor que o pó moído a seco no mesmo período de tempo: 0,7 μm contra 0,8 μm . Pode-se dizer que tal diferença não foi significativa, considerando o fato das curvas de distribuição serem muito próximas.

Apesar desses pós apresentarem distribuições de tamanho de partículas similares, a microestrutura das vitrocerâmicas preparadas com os vidros moídos por 200 minutos, prensados a 65 MPa (1% de lubrificante) e sinterizados a 1100°C (taxa de 30°C/min) foi bastante diferente, como pode ser vista pela Figura 4.21.

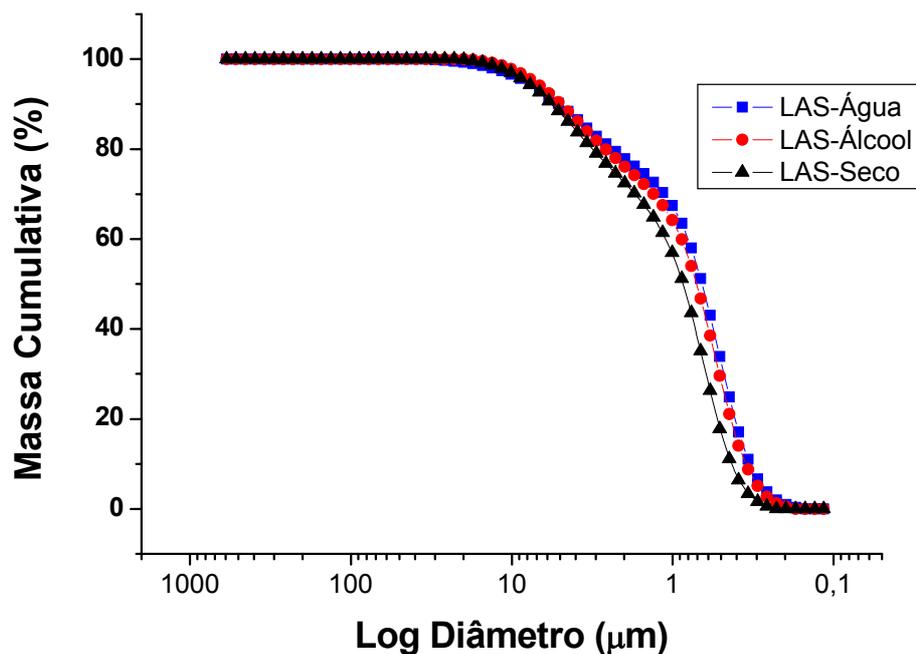


Figura 4.20 Distribuição de tamanho de partículas do vidro LAS SnO₂ moído em diferentes condições em moinho planetário por 200 minutos. Relação volume de vidro/líquido igual a 0,75.

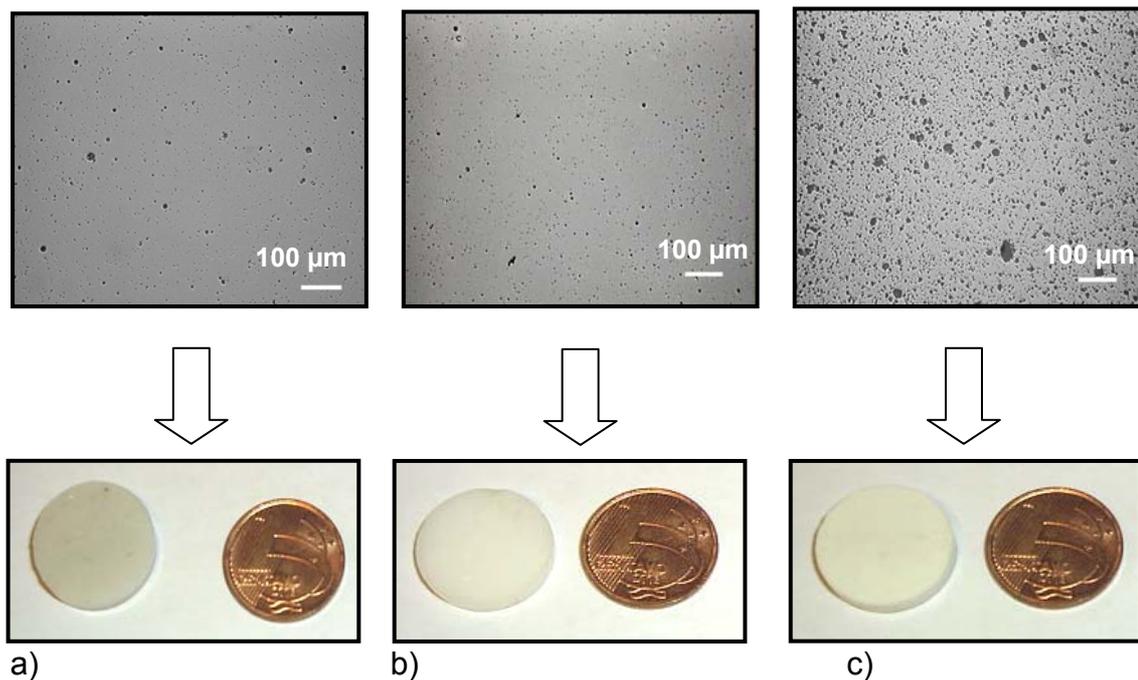


Figura 4.21 Vitrocerâmicas de LAS SnO₂ preparadas a partir de pós moídos: a) a seco; b) em água; c) em álcool por 200 minutos.

Nota-se que a amostra moída em álcool apresentou fração de poros muito maior que as demais. A Tabela 4.9 mostra os resultados de densidade após a queima e fração de poros para estas vitrocerâmicas.

Tabela 4.9 Densidade após a queima e fração de poros de amostras de LAS SnO₂ preparadas a partir de pós moídos a seco, em água e em álcool por 200 minutos e sinterizadas a 1100°C (taxa de 30°C/min).

Tipo de moagem	Densidade (g/cm ³)	Fração de poros (%)
seco	2,408 ± 0,003	6,0 ± 0,39
água	2,392 ± 0,002	5,84 ± 0,92
álcool	2,081 ± 0,014	20,25 ± 0,97

A Figura 4.22 mostra as curvas de DSC dos pós moídos em álcool e a seco. Ao contrário do que era esperado não houve diferenças entre as curvas de DSC desses pós que pudessem explicar os piores resultados de sinterização para a amostra preparada a partir de vidros moídos em álcool.

Esses vidros apresentaram parâmetros de Hruby muito próximos ($K_H = 0,61$ - álcool e $K_H = 0,60$ - seco) não havendo indícios de cristalização mais elevada nos pós moídos em álcool.

Houve também um cuidado excessivo com a secagem destes pós (110°C por 24 horas), não havendo qualquer possibilidade da saída abrupta de álcool durante o aquecimento da peça que pudesse comprometer a densidade final da amostra sinterizada. Uma provável explicação seria a maior contaminação do vidro causada pela moagem em meio líquido quando comparada à moagem a seco. Foi observada uma coloração acinzentada nos pós moídos em meio líquido. Desta forma, as partículas de ágata provenientes do desgaste do jarro poderiam estar servindo como sítios de nucleação ao vidro LAS SnO_2 e dificultando sua sinterização por fluxo viscoso.

Vale destacar que a amostra moída em água apresentou-se bastante heterogênea, apresentando pontos esbranquiçados em sua superfície.

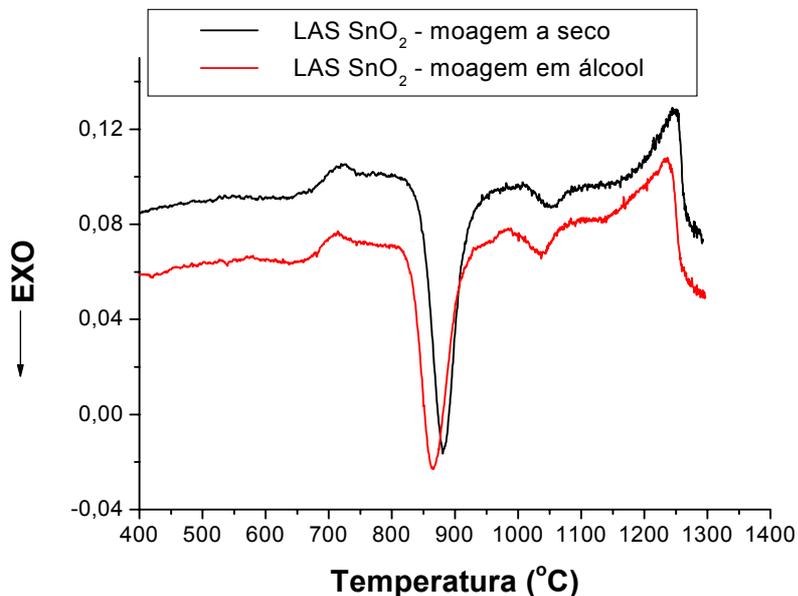


Figura 4.22 Curvas de DSC de vidros de LAS SnO_2 moídos a seco e em álcool por 200 minutos.

A contaminação foi também o motivo do menor valor de densidade após a queima para os vidros moídos com jarros e esferas de aço. Após 5 minutos de moagem os pós se encontravam totalmente contaminados, com coloração acinzentada. A Figura 4.23 mostra o aspecto geral dessa vitrocerâmica

preparada a partir de pós moídos por 200 minutos e sinterizada a 1100°C. A densidade final alcançada para esta amostra foi de $1,81 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$.



Figura 4.23 Vitrocera de LAS SnO₂ preparada a partir de vidros moídos por 200 minutos e sinterizada a 1100°C (taxa de 30°C/min).

A fração de poros para a amostra confeccionada com o vidro moído por 200min a seco ($6,0 \pm 0,4\%$), foi superior à fração de poros da amostra sinterizada a partir de um pó passante em peneira malha 22 μm ($4,9 \pm 0,1\%$). Isto pode ser resultado do maior valor de N_s associado ao vidro moído por 200 min. A Figura 4.24 mostra os resultados da densidade relativa alcançada na sinterização de vidros moídos por 200 minutos, considerando valores de N_s superiores a 10^{11} . Estes resultados foram obtidos via simulação computacional. Pode-se observar nesta figura uma forte influência dos valores de N_s sobre a densidade relativa final de amostras de LAS SnO₂ sinterizadas. Com o aumento do valor de N_s a densificação da amostra é reduzida.

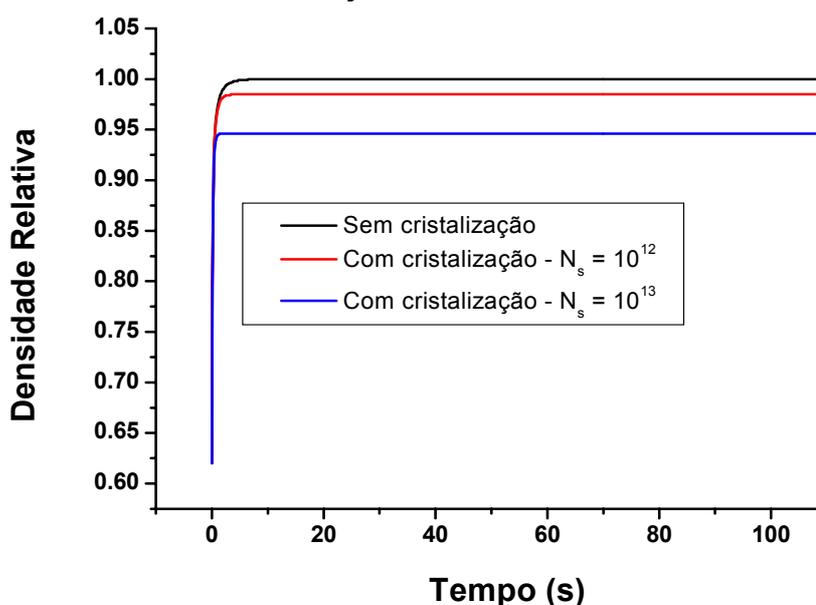


Figura 4.24 Simulação computacional da curva de densificação do vidro LAS SnO₂, considerando um pó moído a seco por 200 minutos para diferentes valores de N_s .

A Figura 4.25 mostra as microestruturas de amostras de LAS SnO₂ preparadas a partir do vidro passante em peneira malha 22 µm e dos vidros moídos a seco, em álcool e em água por 200 min. Nota-se que a microestrutura das amostras moídas por 200 minutos apresenta grãos mais finos. Tal fato é uma consequência do menor tamanho médio das partículas e de uma maior tendência à cristalização deste pó (maior valor de N_s).

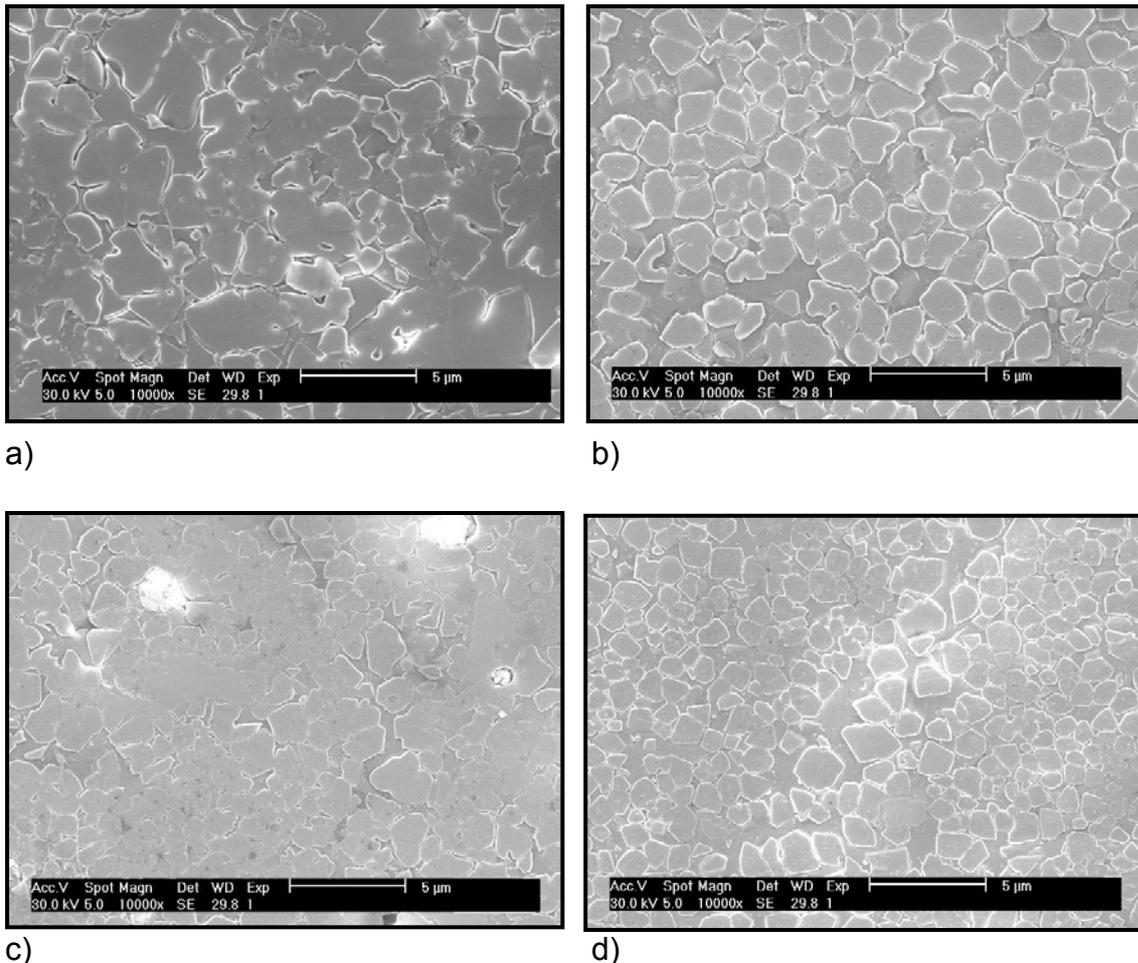


Figura 4.25 Micrografias eletrônicas de vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C (taxa de 30°C/min) e preparadas a partir de pós: a) passante em peneira malha 22 µm; b) moídos a seco por 200 minutos; c) moídos em álcool por 200 minutos; d) moídos em água por 200 minutos. Aumento 10.000 X

A otimização do processo de moagem serviu para diminuição dos tempos de moagem, que possui forte impacto sobre os valores de N_s. O vidro de janela

serviu como um bom padrão para este estudo, uma vez que levou a curvas de distribuição muito próximas as do vidro LAS SnO₂. Moagens com maiores tempos (ex: 200 minutos) levaram a pós com baixíssimo diâmetro médio (0,70-0,80 μm), contudo estes pós não deram bons resultados sob o ponto de vista da sinterização, pois apresentavam um alto valor de N_s.

4.4. Empacotamento

A Tabela 4.10 mostra a porosidade mínima, calculada através de simulação computacional na planilha de empacotamento, para várias granulometrias do vidro LAS SnO₂. Baseado nos menores valores de porosidade mínima obtidos (15,2% e 16,9%) foi feita uma estimativa da porosidade mínima resultante da mistura das granulometrias formada pelos pós moídos por 60 e 90 minutos.

Tabela 4.10 Porosidade mínima calculada, para diversas granulometrias do vidro LAS SnO₂.

Pó LAS SnO ₂	Porosidade mínima calculada (%)
passante em peneira malha 22 μm	24,7
moído por 30 minutos	18,2
moído por 60 minutos	15,2
moído por 90 minutos	16,9

Nota-se na Figura 4.26 que, para a mistura composta por 60% de vidro moído por 90 minutos e 40% de vidro moído por 60 minutos, tem-se uma redução na porosidade mínima calculada para 14,8 %. Esta mistura será chamada a partir daqui de granulometria 60/90. Vale destacar que tal mistura não levou a valores de porosidade mínima significativamente menores que os anteriormente obtidos. Isso poderia estar associado ao fato das distribuições de tamanhos de partículas desses vidros serem muito próximas, como pôde ser visto pela Figura 4.19.

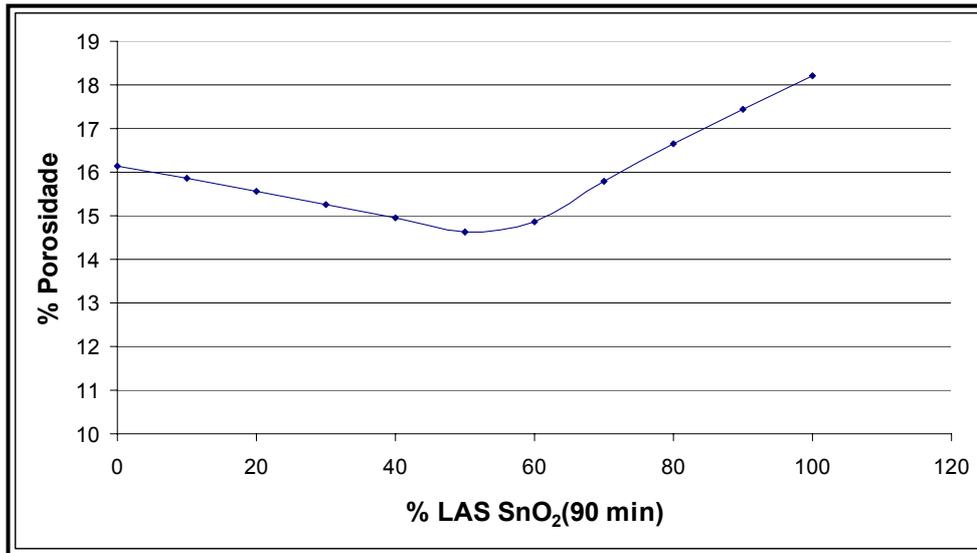


Figura 4.26 Porosidade mínima em função da porcentagem de vidro moído por 90 minutos. Para uma mistura composta de pós moídos por 60 e 90 minutos

A Tabela 4.11 mostra os resultados de densidade de preenchimento (ρ_P), densidade de empacotamento (ρ_E) e índice de Hausner (IH) para os vidros moídos por 60 e 90 minutos e para a granulometria 60/90. Nota-se que ambas granulometrias apresentaram valores muito próximos destes parâmetros. Isto é um indicativo de que as condições de prensagem para estes pós seria bastante semelhantes.

Tabela 4.11 Valores de densidade de preenchimento (ρ_P), empacotamento (ρ_E) e de índice de Hausner (IH) para os vidros moídos em diferentes granulometrias.

Granulometria	ρ_E (g/cm ³)	ρ_P (g/cm ³)	IH
Vidro moído por 60 minutos	0,96	0,58	1,66
Vidro moído por 90 minutos	0,93	0,54	1,72
60/90	0,95	0,56	1,69

Contudo, análises de imagem em micrografias dessas mesmas vitrocerâmicas, mostraram uma porosidade ligeiramente menor para a amostra

empacotada (mistura 60/90), como pode ser visto pela Tabela 4.12. Tal valor foi também menor que o da amostra preparada a partir de pós passantes em peneira malha 22 μm ($4,9 \pm 0,1\%$). Isso pode ser resultado do melhor empacotamento e também da granulometria ser mais fina que a dos pós passantes em peneira malha 22 μm .

Tabela 4.12 Fração de poros das vitrocerâmicas de LAS SnO₂, obtidas a partir de pós com diferentes granulometrias.

Granulometria	Fração de poros (%)
Vidro moído por 60 minutos	$4,8 \pm 0,2$
Vidro moído por 90 minutos	$4,7 \pm 0,1$
Mistura 60/90	$4,0 \pm 0,1$

A Figura 4.28 mostra as curvas de DSC para o pó passante em peneira malha 22 μm e o pó de granulometria 60/90. Nota-se que, para o pó de granulometria 60/90 o pico exotérmico de maior intensidade, aparece a uma temperatura mais baixa. Isto acontece porque, já que este vidro apresenta cristalização superficial, com a redução do tamanho de partícula ocorre também o aumento da área superficial disponível para a cristalização e do número de imperfeições da superfície, que atuam como sítios de nucleação. Desta forma o processo de cristalização é favorecido e ocorre em temperaturas mais baixas. A Figura 4.27 mostra o aspecto geral das partículas do pó de granulometria 60/90 onde podem ser vistas imperfeições superficiais como trincas, pontas e quinas que atuam como possíveis sítios de nucleação.

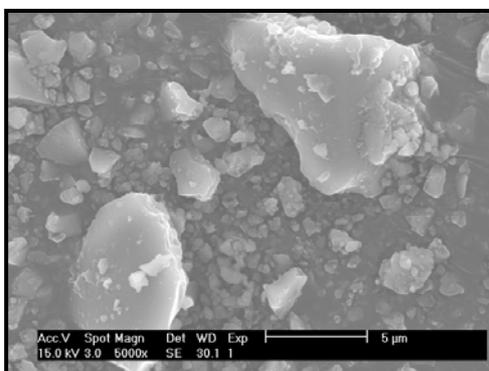


Figura 4.27 Aspecto geral das partículas de um pó de granulometria 60/90.

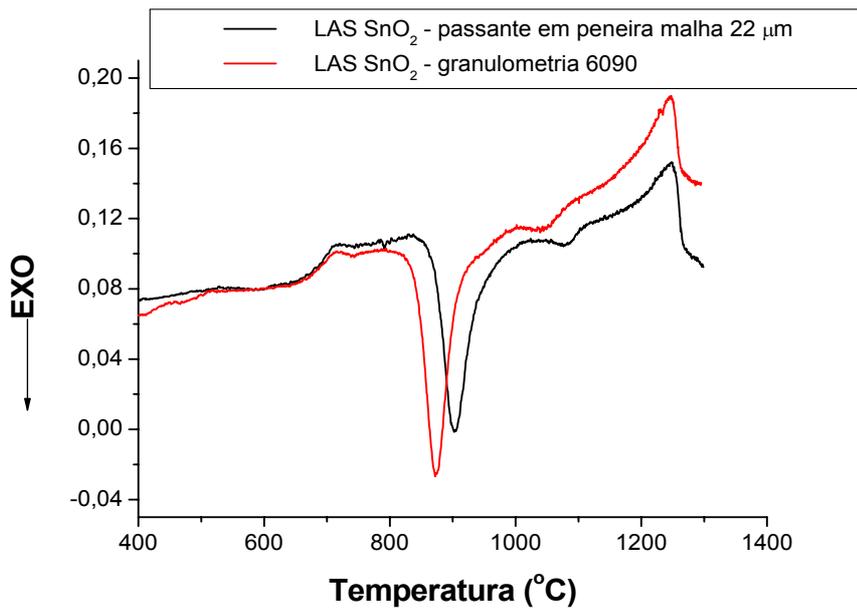


Figura 4.28 Curvas de DSC de pós de LAS SnO₂ passantes em peneira malha 22 μm e de granulometria 60/90.

O aumento da cristalização com a redução do tamanho de partícula é evidenciado no difratograma de raios-X mostrado na Figura 4.29. A maior intensidade dos picos de difração do vidro moído por 90 minutos é uma consequência desses dois fatores, maior área superficial e maior número de sítios de nucleação disponíveis.

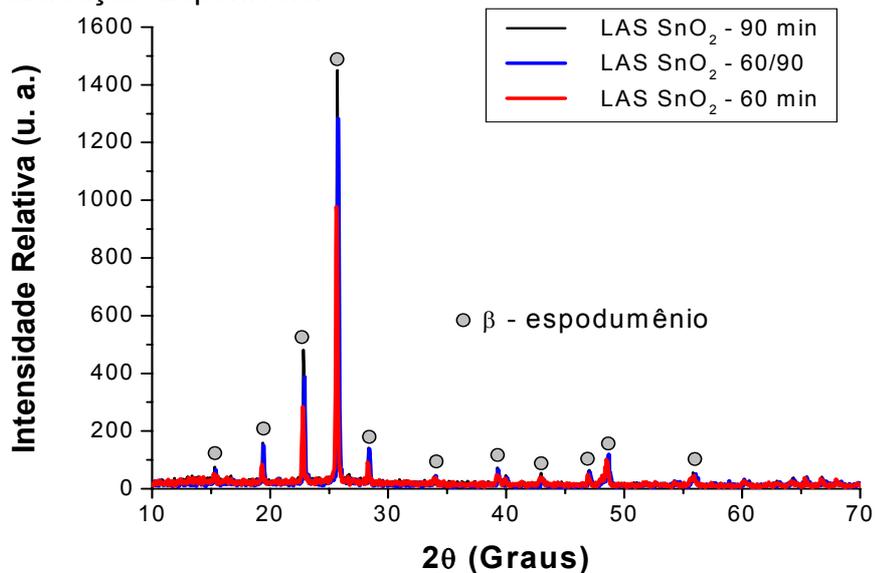


Figura 4.29 Difratogramas de raios-X da vitrocerâmica LAS SnO₂ preparada a partir de vidros com diferentes granulometrias e sinterizada a 1100°C (taxa de aquecimento de 30°C/min).

A Figura 4.30 mostra a microestrutura de vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a partir da mistura de vidros moídos por 60 e 90 minutos (60/90). Tal composição apresenta uma microestrutura bastante similar da do vidro passante em peneira malha 22 µm, apresentando grãos que adquirem formato e tamanhos não uniformes. Estes grãos estão dispersos numa matriz vítrea.

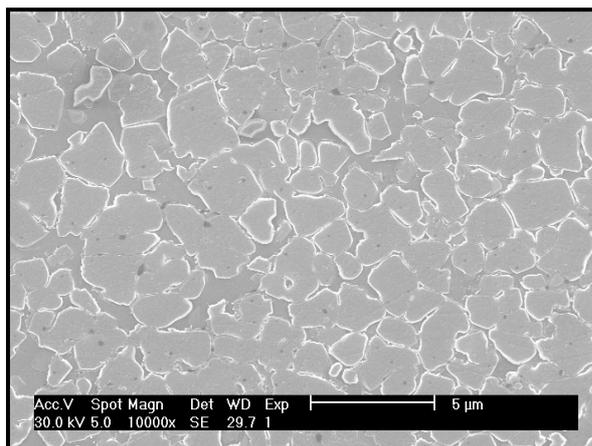


Figura 4.30 Micrografia eletrônica da vitrocerâmica de LAS SnO₂ preparada a partir da granulometria 60/90, sinterizada a 1100°C (taxa de aquecimento de 30°C/min). Aumento 10.000 X.

Pós com elevado empacotamento apresentam porosidades mínimas calculadas menores que 8% [45]. Com o intuito de melhorar ainda mais o empacotamento das partículas de LAS, obtido até aqui, e assim obter amostras com maior densidade a verde, foram adotadas outras granulometrias. Pós moídos por mais longos tempos, como os de 200 minutos, foram descartados, pois como já observado, levavam a baixos valores de densidade após a queima. Desta forma, utilizou-se os vidros moídos por 30, 60 e 90 minutos.

Os valores de porosidade mínima calculada para a mistura dos vidros moídos por 30, 60 e 90 minutos foram determinados via simulação computacional. Estes valores estão dispostos em um diagrama ternário mostrado na Figura 4.31. O ponto “0” do diagrama refere-se à combinação de pós com menor valor de porosidade mínima calculada. Esta é formada por 50% do vidro moído por 30 minutos, 30% do vidro moído por 60 minutos e 20% do vidro moído por 90 minutos. O seu valor de porosidade mínima (12,08%) é

ligeiramente menor que o obtido para a granulometria 60/90 (14,9%). Porém este valor está acima do considerado bom para empacotamentos (abaixo de 8%).

Assim optou-se por um vidro de granulometria ainda mais grosseira, passante em peneira malha 150 μm e retido em malha 38 μm , que por convenção foi chamado de “vidro peneirado” (P). O diâmetro médio de partículas deste vidro era de 110 μm e o seu valor de porosidade mínima de 24,11 %. Foram feitos então diagramas binários da mistura entre o vidro peneirado e a mistura composta das granulometrias 30, 60 e 90 (ponto “O” do diagrama da Figura 4.31). A combinação que levou ao melhor resultado em termos de porosidade mínima foi a composta por 50% de vidro peneirado em malha 150 μm e 50% da mistura 30/60/90. A porosidade mínima calculada foi de 8,40%, considerada satisfatória sob o ponto de vista do processamento cerâmico.

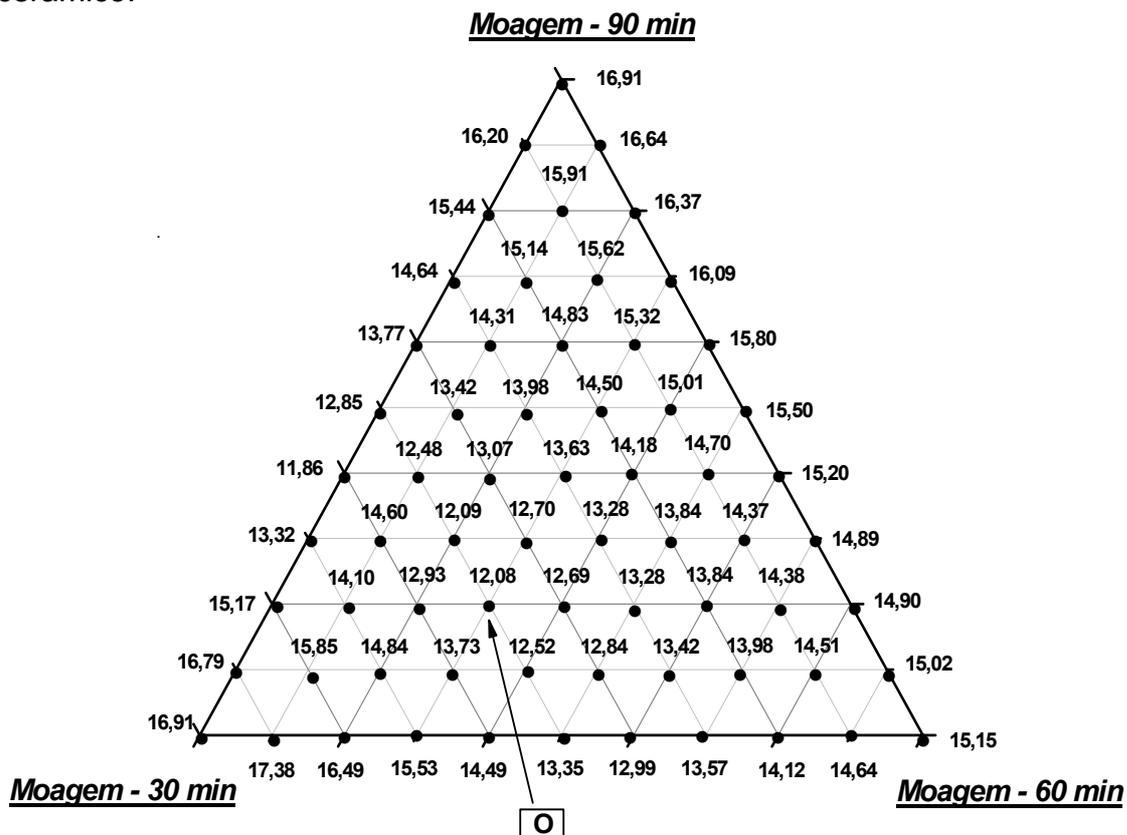


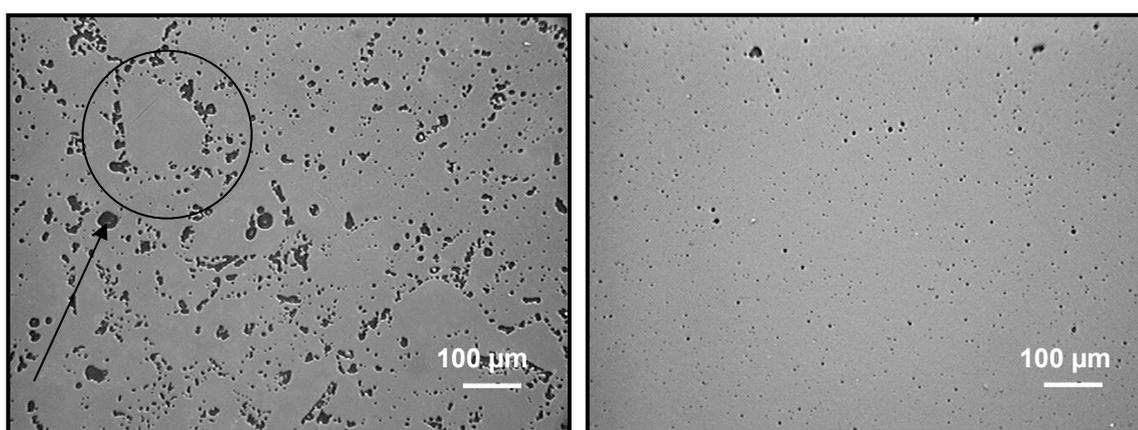
Figura 4.31 Porcentagem de porosidade mínima gerada da mistura de vidros moídos por diferentes tempos: 30, 60 e 90 minutos.

A Tabela 4.13 mostra os valores de densidade relativa à verde, densidade após a queima e fração de poros para as amostras confeccionadas a partir das misturas de pós (P+30/60/90) e (60/90) de maior empacotamento, processadas nas mesmas condições.

Tabela 4.13 Densidade relativa à verde (ρ_0), densidade após a queima (ρ) e fração de poros, para vitrocerâmicas de composição LAS SnO₂.

Granulometrias	ρ_0 (%)	ρ (g/cm ³)	Fração de poros (%)
P+30/60/90	68 ± 3	2,313 ± 0,003	12,6 ± 0,4
60/90	62 ± 3	4,201 ± 0,003	4,0 ± 0,1

A Figura 4.32 mostra as micrografias dessas amostras obtidas por microscopia óptica. Pode-se observar nitidamente na Figura 4.31-a, regiões com elevadas concentrações de poros ao redor de partículas grosseiras (> 100 μ m), que pouco contribuíram para a sinterização desta vitrocerâmica. O mesmo não ocorreu para a amostra da mistura 60/90, onde os poros residuais encontraram-se mais homogeneamente distribuídos. Foi descartada a utilização de partículas grosseiras na confecção das pastilhas, pois embora estas melhorassem o empacotamento e a densidade a verde, elas mostraram-se extremamente danosas para a sinterização.



a)

b)

Figura 4.32 Micrografias ópticas de vitrocerâmicas de LAS SnO₂ preparadas a partir de misturas com diferentes granulometrias: a) P + 30/60/90; b) 60/90. Sinterizadas a 1100°C (taxa de 30°C/min).

Com isso, pode-se afirmar que embora a utilização de partículas mais grosseiras seja mais eficiente para o empacotamento, estas comprometem a densificação das amostras. No entanto, o empacotamento utilizando os vidros moídos por 60 min e 90 min possibilitou a redução da fração de poros das vitrocerâmicas ($4,0 \pm 0,1 \%$) em comparação àquelas obtidas com o vidro passante em peneira malha $22 \mu\text{m}$ ($4,9 \pm 0,1\%$).

4.5. Corrosão de pós vítreos

Durante o processo de corrosão aquosa foi observado um rápido aumento do pH da solução como mostra a Figura 4.33. Após atingir o valor máximo, o pH da solução estabiliza-se indicando que as reações que ocorrem entre a água e a superfície das partículas são muito rápidas e o sistema logo atinge o equilíbrio.

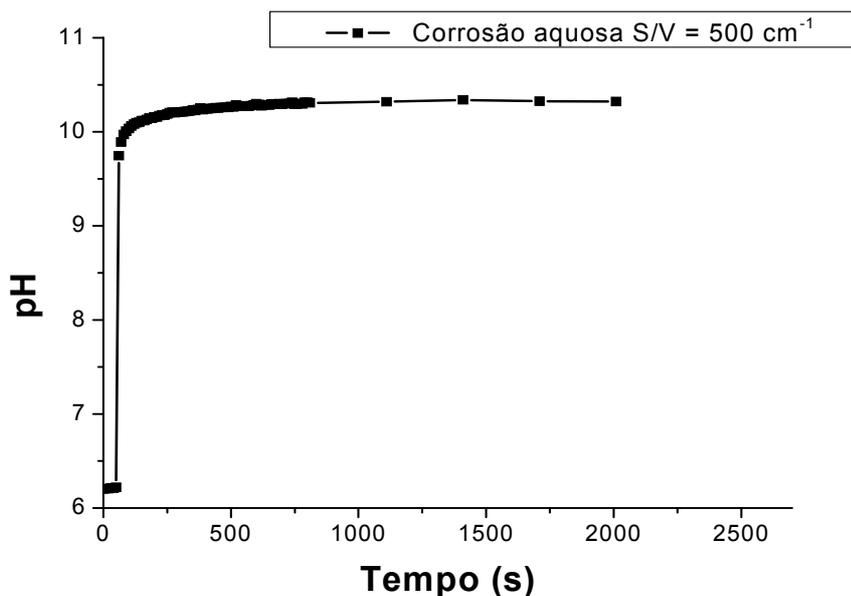


Figura 4.33 Curva de pH em função do tempo para o vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90, submetido à corrosão aquosa para uma razão S/V = 500 cm⁻¹.

A Figura 4.33 mostra ainda que o valor máximo de pH alcançado durante o processo de corrosão aquosa é ligeiramente maior que dez. Sabe-se que para vidros de janela valores de pH superiores a nove levam ao segundo estágio de corrosão aquosa, caracterizado pela quebra da rede de sílica

através da reação com íons OH^- presentes na solução. O elevado valor de pH obtido resulta da presença de partículas muito finas na granulometria 60/90 (da ordem de $2\ \mu\text{m}$), estas partículas possuem alta reatividade e são responsáveis pelo aumento excessivo do pH da solução. Mantendo-se uma mesma razão S/V, o valor do pH da solução diminui com o aumento da granulometria. A Figura 4.34 mostra este comportamento, para as granulometrias 60/90 e passante em malha 22 μm , submetidas à corrosão aquosa, para uma razão S/V de $500\ \text{cm}^{-1}$.

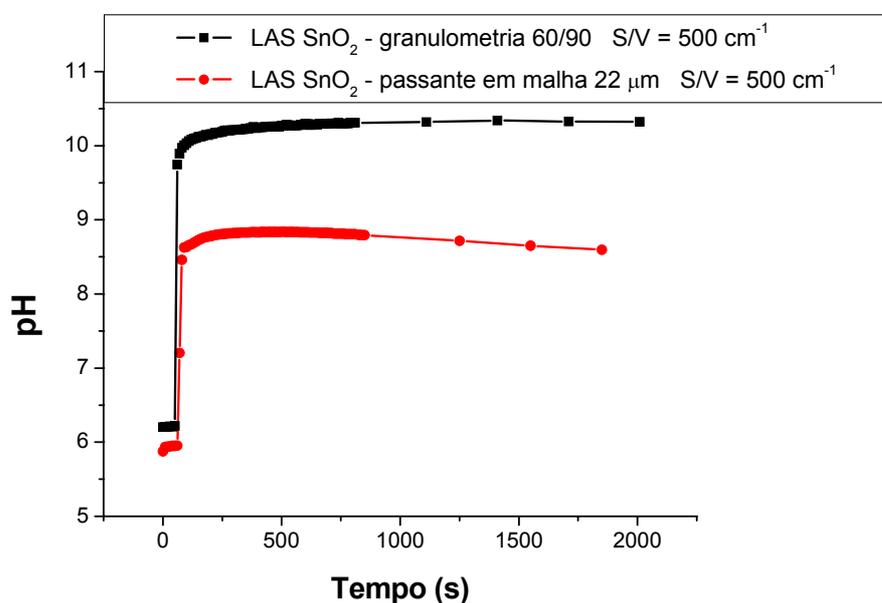


Figura 4.34 Curva de pH em função do tempo para diferentes granulometrias, submetidas à corrosão aquosa para uma razão S/V = $500\ \text{cm}^{-1}$.

Como estamos interessados que durante a corrosão dos pós de granulometria 60/90 ocorra somente a lixiviação, uma maneira de tentar impedir a ocorrência do segundo estágio é reduzir o valor do pH atingido pela solução, pois sabe-se que valores de pH muito elevados favorecem a ocorrência do segundo estágio. Isto pode ser feito através de mudanças na razão S/V. Para baixas razões S/V o valor do pH atingido pela solução pode ser reduzido, desde que seja mantido a mesma granulometria, como mostra a Figura 4.35.

Foram sinterizados os pós submetidos à corrosão aquosa para as razões S/V de 500 cm^{-1} e 100 cm^{-1} . Embora o menor valor de pH tenha sido obtido para razão S/V de 50 cm^{-1} , neste caso era necessário um grande volume de solução para obtenção de uma quantidade de pó suficiente para confecção de uma amostra. Isto ocasionava um tempo longo de filtragem e desta forma parte do pó ficava mais tempo em contato com a água, tornando difícil o controle do tempo de reação.

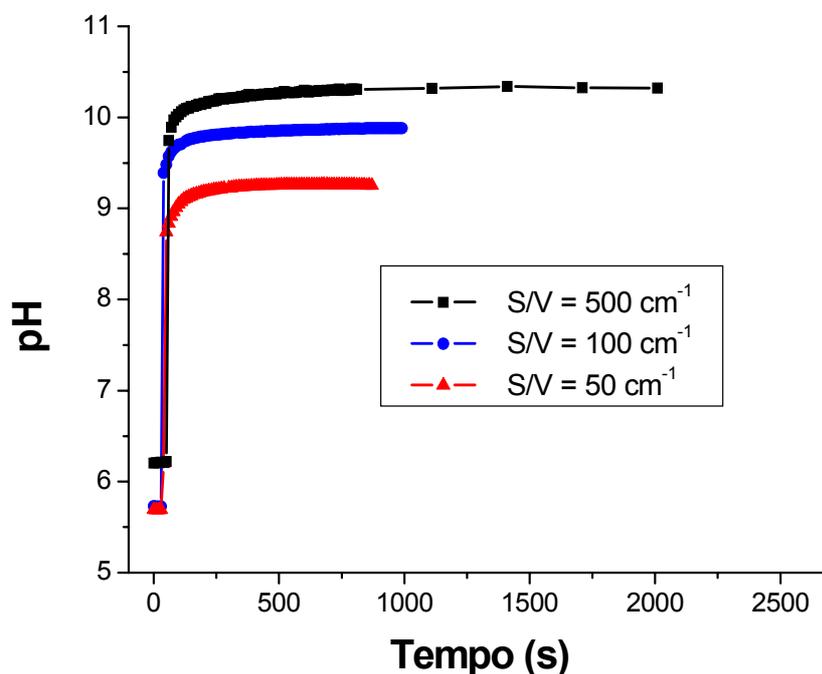


Figura 4.35 Curvas de pH em função do tempo de corrosão aquosa, para diferentes valores da razão S/V.

A Tabela 4.14 mostra a análise química da água recuperada após a filtragem dos pós vítreos submetido à corrosão aquosa. A partir dos dados desta tabela e sabendo que a concentração em mol de sílica nesta composição é 66% (ver Tabela 4.1), foi calculado o parâmetro de dissolução (ϕ) utilizando a equação 2.9. A espessura da camada lixiviada (L) foi calculada pela equação 2.10 utilizando os dados das Tabelas 4.1 e 4.14, considerando os valores medidos de área superficial ($2,14 \text{ m}^2/\text{g}$) e densidade do vidro ($2,46 \text{ g}/\text{cm}^3$). Os valores obtidos para ϕ e L são mostrados na Tabela 4.15.

Tabela 4.14 Análise química da água após corrosão aquosa.

Razão S/V (cm ⁻¹)	Concentração (ppm)					
	Li	Na	K	Ca	Al	SiO ₂
100	1,3	0,1	0,3	0,6	0,1	1,6
500	5,5	0,7	1,8	0,3	0,7	5,3

Tabela 4.15 Parâmetro de dissolução e espessura da camada lixiviada formada após corrosão aquosa.

Razão S/V (cm ⁻¹)	ϕ – parâmetro de dissolução	L (Å)
100	0,25	5,4
500	0,21	5

O parâmetro de dissolução (ϕ) é importante na determinação do estágio predominante durante a corrosão aquosa dos pós vítreos. Valores de ϕ próximos de zero indicam a ocorrência do primeiro estágio de corrosão aquosa ou lixiviação.

Os baixos valores de ϕ obtidos para as razões S/V de 100 cm⁻¹ e 500 cm⁻¹ mostram que a lixiviação é predominante nos dois casos, ou seja, tem-se a extração preferencial dos íons alcalinos presentes na superfície das partículas vítreas mesmo para razões S/V consideradas elevadas. O curto tempo de reação e a presença de alumina na composição do vidro podem ter contribuído para evitar a ocorrência do segundo estágio de corrosão aquosa, já que a alumina melhora a durabilidade química dos vidros.

Nota-se que a espessura da camada lixiviada (L) calculada, é a mesma para R = 100 cm⁻¹ e R = 500 cm⁻¹, apesar de ser considerada uma aproximação grosseira, este parâmetro indica que para os dois casos o processo de corrosão aconteceu de forma semelhante. Este resultado está de acordo com os valores de pH atingidos por ambas soluções, estes valores são bastante próximos como foi mostrado na Figura 4.35.

A Figura 4.36 mostra as curvas de DSC para o vidro não atacado e para o submetido à corrosão aquosa com as razões 500 cm^{-1} e 100 cm^{-1} . Não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas características do vidro.

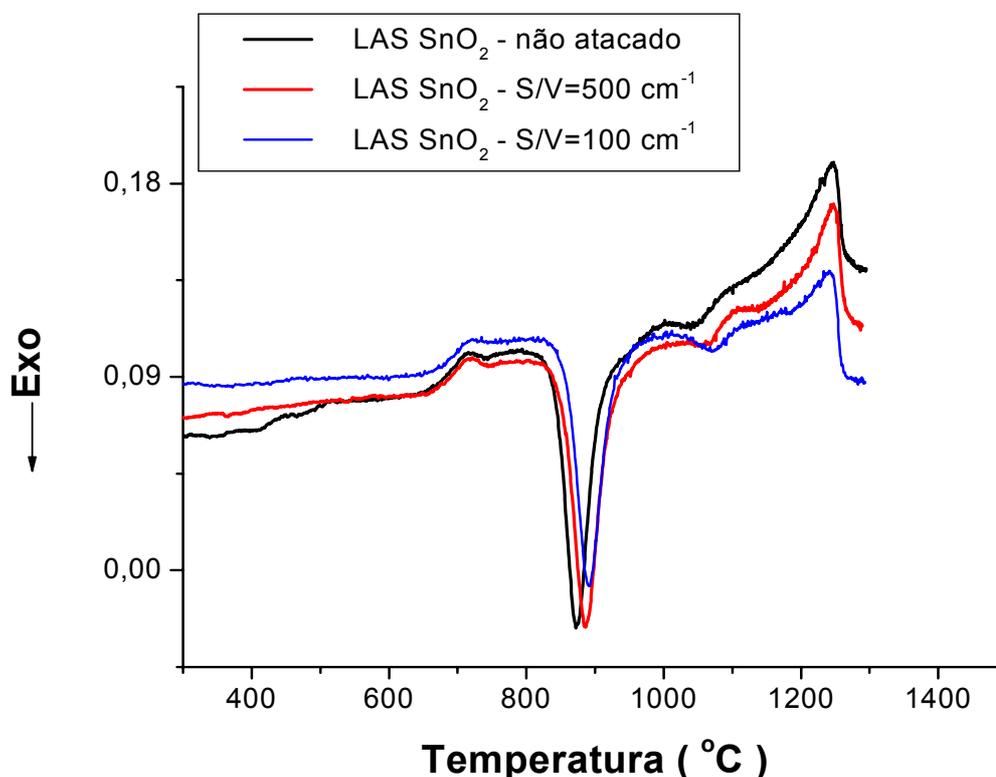


Figura 4.36 Curvas de DSC do vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90, não atacado e submetido à corrosão aquosa por 1 hora à temperatura ambiente, com S/V= 500 cm^{-1} e S/V= 100 cm^{-1} .

A Figura 4.37 mostra as micrografias obtidas por microscopia óptica dessas amostras. A fração de poros medida para as amostras submetidas à corrosão aquosa, foi ligeiramente menor comparada a uma amostra obtida a partir de pós de mesma granulometria e sem nenhum tratamento superficial. A Tabela 4.16 mostra os valores de fração de poros obtidos. Desta forma, pode-se dizer que a retirada dos íons alcalinos da superfície das partículas, principalmente lítio, permitiu a obtenção de amostras com maior tendência à sinterização.

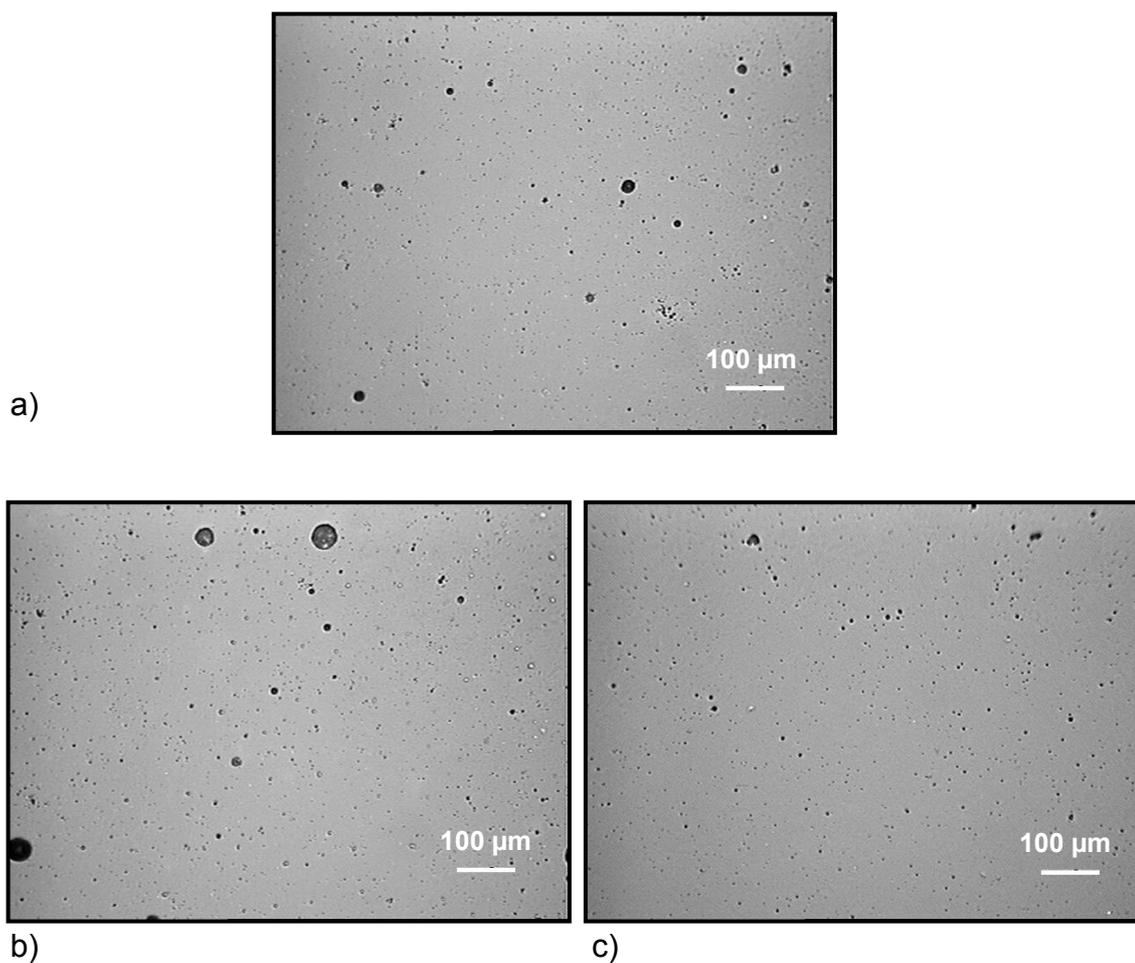


Figura 4.37 Micrografias ópticas das amostras de LAS SnO₂ sinterizadas em forno elétrico a 1100°C preparadas a partir de vidros: a) submetido à corrosão aquosa com S/V=500 cm⁻¹; b) submetido à corrosão aquosa com S/V=100 cm⁻¹; c) não atacado.

Tabela 4.16 Fração de poros das amostras cujos pós precursores foram submetido à corrosão aquosa, comparada a uma amostra não atacada.

Razão S/V (cm ⁻¹)	Fração de poros (%)
100	3,7 ± 0,2
500	3,6 ± 0,1
Não atacada	4,0 ± 0,1

A Figura 4.38 mostra os resultados de difração de raios-X dessas vitrocerâmicas sinterizadas a 1100°C. A fase cristalina formada (β -espodumênio) é a mesma para todas as amostras. Contudo a intensidade dos picos de difração para as amostras confeccionadas com o vidro submetido à corrosão aquosa é muito menor que a do vidro de mesma granulometria sem nenhuma modificação superficial. Nota-se que com o aumento da razão S/V a intensidade dos picos de difração diminui. Isso mostra que nos pós vítreos submetidos à corrosão aquosa com uma razão S/V maior, a retirada dos íons alcalinos, principalmente lítio, é mais intensa e isto dificulta a formação da fase cristalina. A menor cristalização apresentada por estas amostras contribuiu para o aumento da densificação.

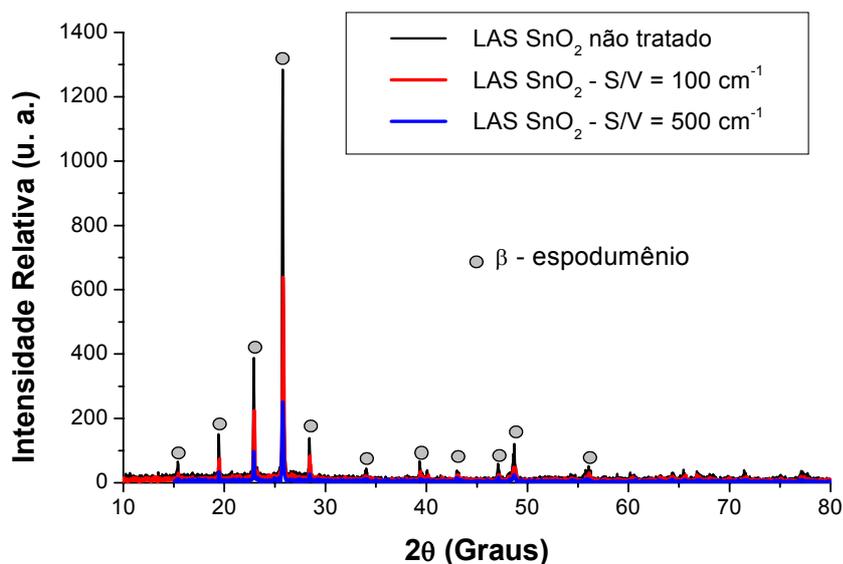


Figura 4.38 Difratogramas de raios-X de amostras de LAS SnO₂ de granulometria 60/90, sinterizadas a 1100°C a partir de vidros submetidos à corrosão aquosa e sem nenhum tratamento superficial.

A Figura 4.39 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas. Um melhor ataque químico levou a uma maior nitidez para os grãos da amostra obtida a partir do pó submetido à corrosão aquosa com uma razão S/V de 500 cm⁻¹. Notou-se uma maior quantidade de fase vítrea em torno dos grãos desta amostra.

Foi observado experimentalmente que o tempo de corrosão aquosa, considerando uma mesma razão S/V, não exerceu influência nos valores de densidade obtidos após a sinterização, estando tais valores dentro do erro de medida (Figura 4.40). Isto porque as reações que ocorrem entre a água e a superfície das partículas são muito rápidas e após o pH da solução atingir um valor constante não ocorrem mudanças significativas nas partículas vítreas que possam influenciar na densificação da peça.

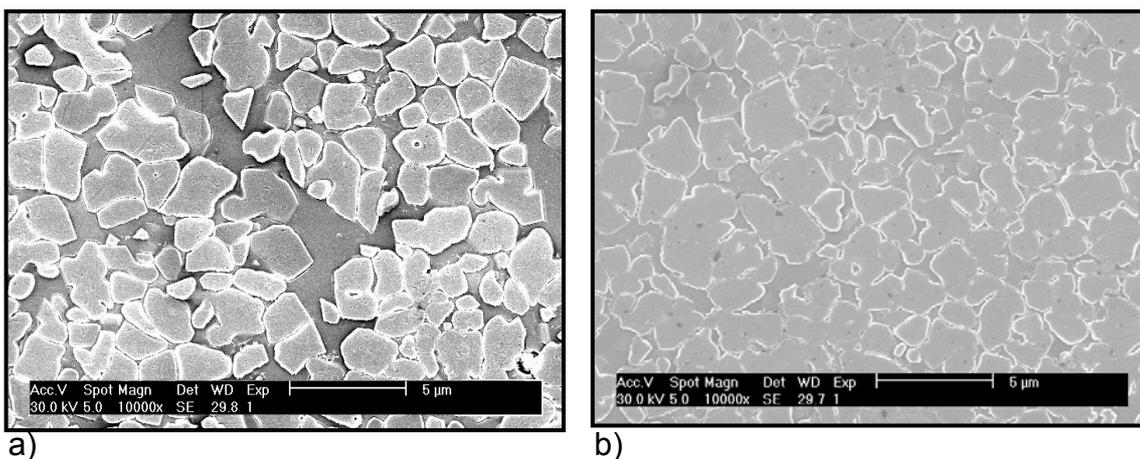


Figura 4.39 Micrografias eletrônicas de amostras de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C, preparados a partir de vidros de granulometria 60/90: a) submetidos à corrosão aquosa - S/V=500 cm⁻¹; b) não atacados.

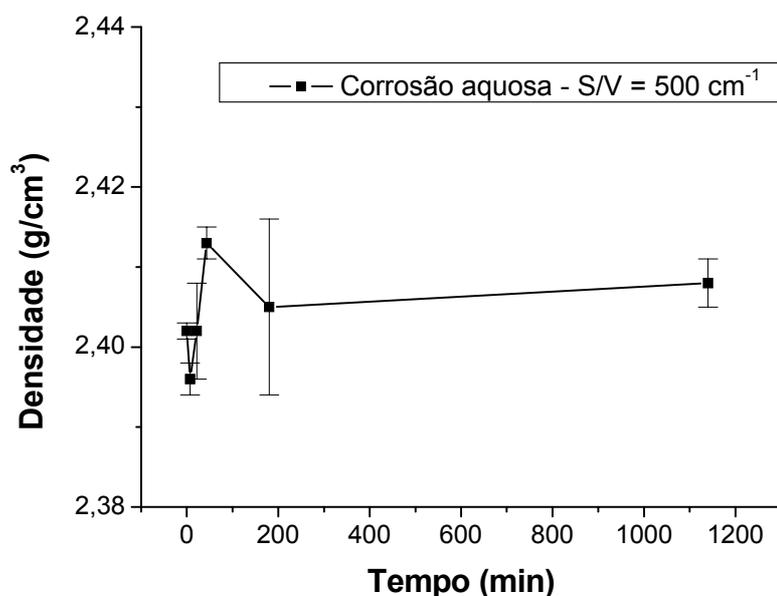


Figura 4.40 Densidade após a queima de vitrocêramicas obtidas a partir de pós submetidos à corrosão aquosa com uma razão S/V=500 cm⁻¹ em diferentes tempos.

A corrosão aquosa em pós vítreos proporcionou uma ligeira redução na fração de poros das vitrocerâmicas. No entanto, pode-se dizer que a lixiviação não representa uma alternativa viável para a sinterização das vitrocerâmicas de LAS SnO₂. Isto porque os ganhos de densificação são muito pequenos face às novas exigências no que diz respeito ao processamento.

4.6. Troca iônica

4.6.1. Troca iônica com NaNO₃

Foi observado experimentalmente que o tempo de troca iônica não influenciou significativamente o valor da densidade após a queima da vitrocerâmica (Figura 4.41). Desta forma optou-se por tempos curtos de tratamento na tentativa de preservar a composição do interior das partículas.

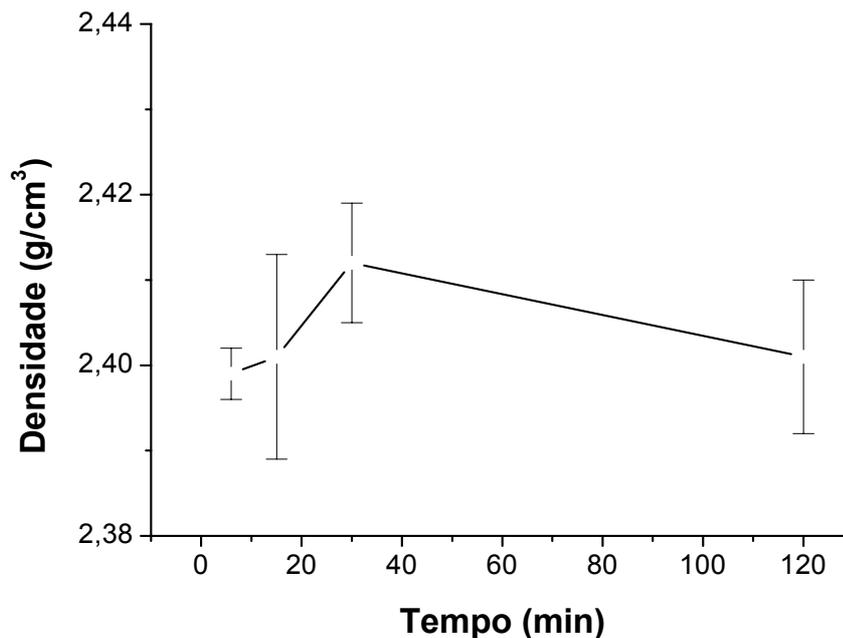


Figura 4.41 Densidade após a queima em função do tempo de troca iônica com NaNO₃, para pós de granulometria 60/90. Amostras sinterizadas a 1100°C com taxa de aquecimento de 30°C/min.

A Figura 4.42 mostra a microestrutura de uma vitrocerâmica de LAS SnO₂ obtida a partir de um vidro de granulometria 60/90 submetido à troca iônica com NaNO₃ a 350°C por 6 min. Essa amostra foi sinterizada a 1100°C, com uma taxa de aquecimento de 30°C/min. A fração de poros obtida foi de $1,7 \pm$

0,1 %, valor bem abaixo do que havia sido obtido nas amostras anteriores. Isto se deve à redução da cristalização superficial das partículas e conseqüente favorecimento da densificação por fluxo viscoso.

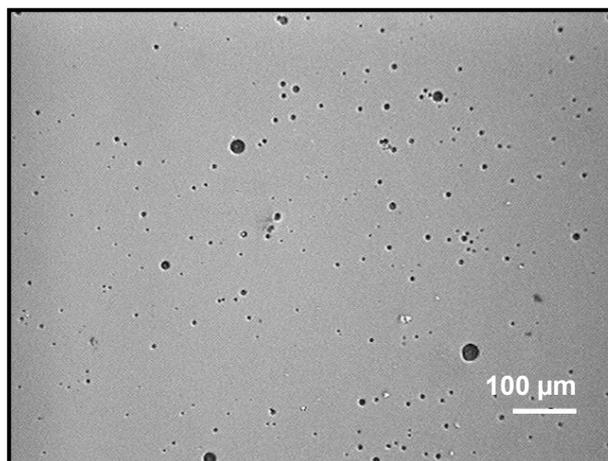


Figura 4.42 Micrografia óptica da vitrocerâmica obtida a partir do vidro LAS SnO₂, de granulometria 60/90, submetido à troca iônica com NaNO₃ por 6 min e sinterizada a 1100°C em forno elétrico.

Embora apresentem boa densificação, as amostras obtidas a partir da troca iônica com NaNO₃ são praticamente amorfas, como mostra o difratograma de raios-X da Figura 4.43. Assim a troca iônica com NaNO₃, utilizando um vidro de granulometria 60/90, mostrou-se inviável, pois as vitrocerâmicas obtidas não apresentavam fases cristalinas do sistema LAS. A presença destas fases cristalinas, de baixo coeficiente de expansão térmica, é responsável pela alta resistência ao choque térmico e melhor durabilidade química da vitrocerâmica.

A ausência da fase cristalina de interesse nessa amostra poderia ser justificada pela completa substituição dos íons lítio, inicialmente presentes no vidro, por íons sódio. Uma outra hipótese seria a de tempo insuficiente para a formação dos cristais, já que elevadas taxas de aquecimento (30°C/min) implicam em curtos tempos de sinterização. Para comprovar estas hipóteses, essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico adicional a temperatura de 890°C (temperatura próxima a T_x) por 17 horas, pois haveria

assim condições favoráveis para o processo de cristalização, caso ainda restasse lítio na composição dessas vitrocerâmicas.

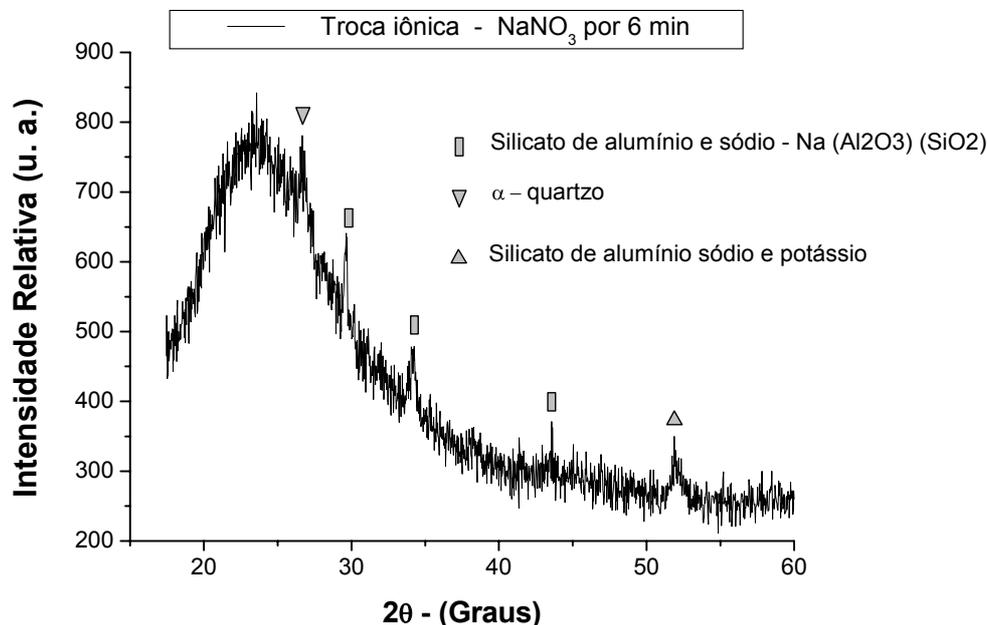


Figura 4.43 Difratograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1100°C e preparada a partir de vidros com granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com NaNO₃ por 6 minutos.

Após este tratamento térmico foi verificada a presença de pequena quantidade de fase cristalina na vitrocerâmica, como pode ser visto na Figura 4.44. Com isto pode-se dizer que a troca iônica não levou à completa substituição dos íons lítio por íons sódio.

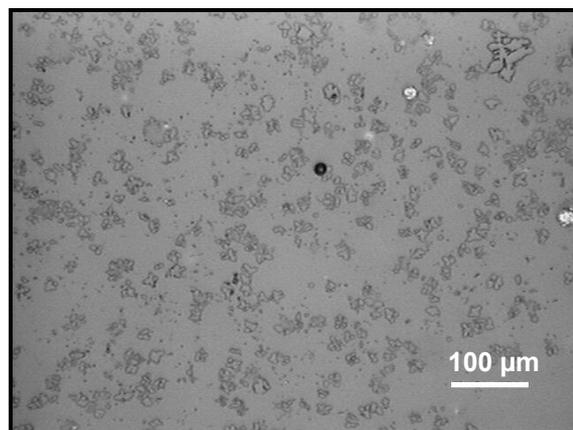


Figura 4.44 Micrografia da vitrocerâmica de LAS SnO₂ preparada a partir de vidros submetidos à troca iônica com NaNO₃ por 6 min. Após sinterização a 1100°C e tratamento térmico a 890°C por 17 horas.

No difratograma de raios-X da Figura 4.45 observa-se uma baixa intensidade dos picos de difração para a amostra tratada termicamente, o que já era esperado, tendo em vista os resultados da Figura 4.44.

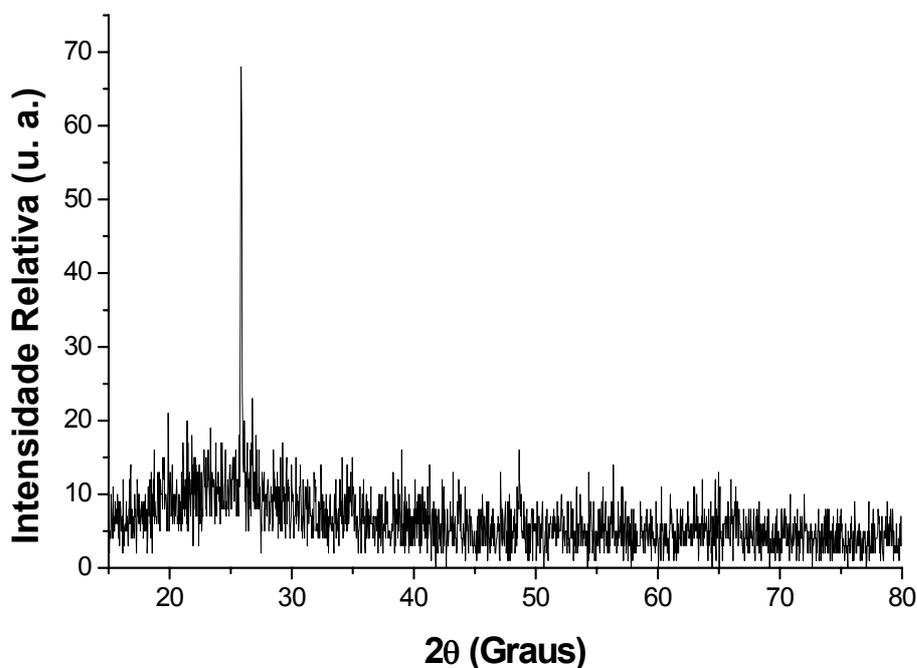


Figura 4.45 Difratograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1100°C e preparada a partir da troca iônica com NaNO₃ por 6 minutos. Após tratamento térmico a temperatura de 890°C por 17 h.

Foi observado o aumento da porosidade nas amostras submetidas ao tratamento térmico de 890°C por 17h. A Figura 4.46 mostra que após o tratamento térmico os poros tornaram-se maiores e mais numerosos. A geometria esférica destes poros pode ser um indicativo do fenômeno conhecido por “degasing”, que consiste na formação de poros a partir da expulsão de gases dissolvidos na estrutura de um vidro à medida que este se cristaliza. O valor fração de poros passou de $1,7 \pm 0,1$ %, antes do tratamento térmico, para $2,3 \pm 0,1$ % após o tratamento térmico. Desta forma, embora o tratamento térmico levasse a cristalização da peça, ele reduzia a densificação da amostra não sendo considerado um processo viável.

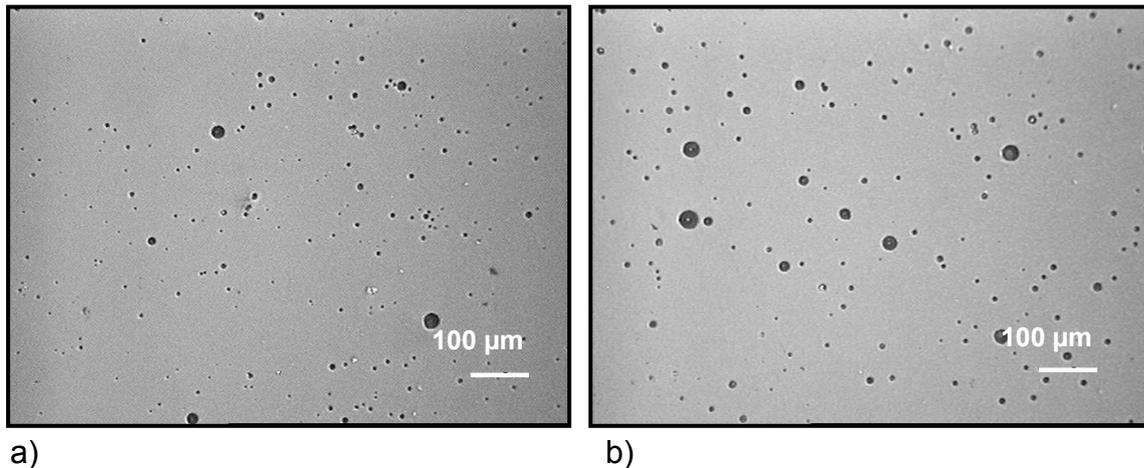


Figura 4.46 Vitrocerâmica de LAS SnO₂, granulometria 60/90, submetido à troca iônica com NaNO₃ por 6 minutos: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 890°C por 17h.

Em resumo, através dos difratogramas de raios-X e das micrografias apresentadas até o momento, conclui-se que a troca iônica reduz drasticamente a cristalização do sistema. Foram então empregadas partículas mais grosseiras no processo de troca iônica, uma vez que a composição do interior destas partículas poderia ser melhor preservada e assim garantir a formação das fases cristalinas de interesse durante a sinterização. Estas partículas grosseiras foram submetidas à troca iônica e em seguida misturadas a outras partículas com granulometria mais fina, de melhor sinterabilidade e que não haviam sido submetidas à troca iônica. A mistura de granulometrias foi realizada de forma a garantir um alto empacotamento.

Os pós de granulometria grosseira submetidos à troca iônica com NaNO₃ a 350°C por 6 minutos foram: o pó peneirado (P) passante por malha 150 µm e retido em malha 38 µm e o pó moído em moinho de alta energia por 30 minutos.

Foram prensados dois tipos de pastilhas, as do tipo I e tipo II. As pastilhas do tipo I foram confeccionadas a partir da mistura dos pós peneirado (P), moídos por 30 min, 60 min e 90 min. Os pós moídos por 60 e 90 minutos não foram submetidos à troca iônica. Esta mistura foi utilizada, pois dentre todas as já estudadas é a que fornece o melhor empacotamento, sendo a densidade

relativa à verde medida pelo método geométrico de $68 \pm 3 \%$. Já as pastilhas do tipo II foram confeccionadas a partir da mistura dos pós obtidos após a moagem por 30 min, 60 min e 90 min, onde neste caso somente o pó moído por 30 min foi submetido à troca iônica. Embora para esta última mistura o empacotamento não tivesse sido tão efetivo como no caso anterior, a utilização de partículas mais finas poderia levar a uma maior densificação. Para ambos os casos houve a formação da fase cristalina de interesse como mostra a Figura 4.47. Isto já era esperado uma vez que parte dos pós não havia sido submetida à troca iônica. As pastilhas do tipo II apresentaram picos de difração de maior intensidade uma vez que a concentração de vidro não submetido à troca iônica era duas vezes maior que nas pastilhas do tipo I.

Os valores de densidade e fração de poros para estas vitrocerâmicas são fornecidos pela Tabela 4.17.

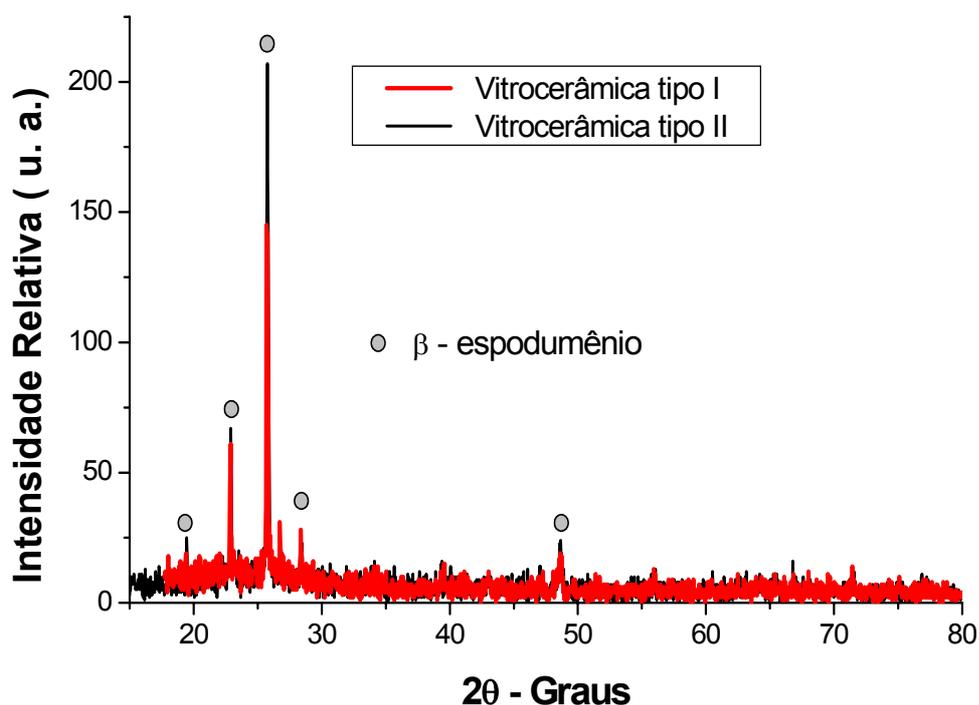


Figura 4.47 Difratograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1100°C e preparada a partir de vidros com diferentes granulometrias. As granulometrias mais grosseiras foram submetidas à troca iônica com NaNO₃ a 350°C por 6 minutos.

Tabela 4.17 Densidade após a queima e fração de poros das vitrocerâmicas de tipo I e tipoll.

Vitrocerâmica	Granulometria		Densidade (g/cm ³)	Fração de poros (%)
	c/ troca iônica	s/ troca iônica		
Tipo I	P + 30 min	60/90	2,374 ± 0,008	3,6 ± 0,1
Tipo II	30 min	60/90	2,404 ± 0,007	3,0 ± 0,1

A vitrocerâmica do tipo I apresentou uma fração de poros aproximadamente 4 vezes menor em relação ao caso onde são utilizadas as mesmas granulometrias sem troca iônica (ver Tabela 4.13). O que mostra que a troca iônica tem um efeito significativo no aumento da densificação de vidros do sistema LAS. Porém, nota-se pela Tabela 4.17 que a vitrocerâmica do tipo I possui uma fração de poros maior que a vitrocerâmica do tipo II. Isto mostra que a utilização de pós com granulometria grosseira é prejudicial à densificação mesmo quando estes pós são submetidos à troca iônica, processo capaz de reduzir a cristalização superficial e favorecer o fluxo viscoso.

Desta forma optou-se somente pela utilização de pós finos, como a granulometria 60/90, no processo de troca iônica.

4.6.2. Troca iônica com KNO₃

As curvas de DSC dos pós submetido à troca iônica com NaNO₃ e KNO₃ por 6 minutos é mostrado na Figura 4.48. O pico de cristalização mais intenso para o pó submetido à troca iônica com KNO₃, indica que este pó cristaliza mais facilmente do que àquele submetido à troca iônica com NaNO₃. Desta forma a troca iônica utilizando KNO₃ poderia levar a obtenção de vitrocerâmicas com uma maior fração cristalizada.

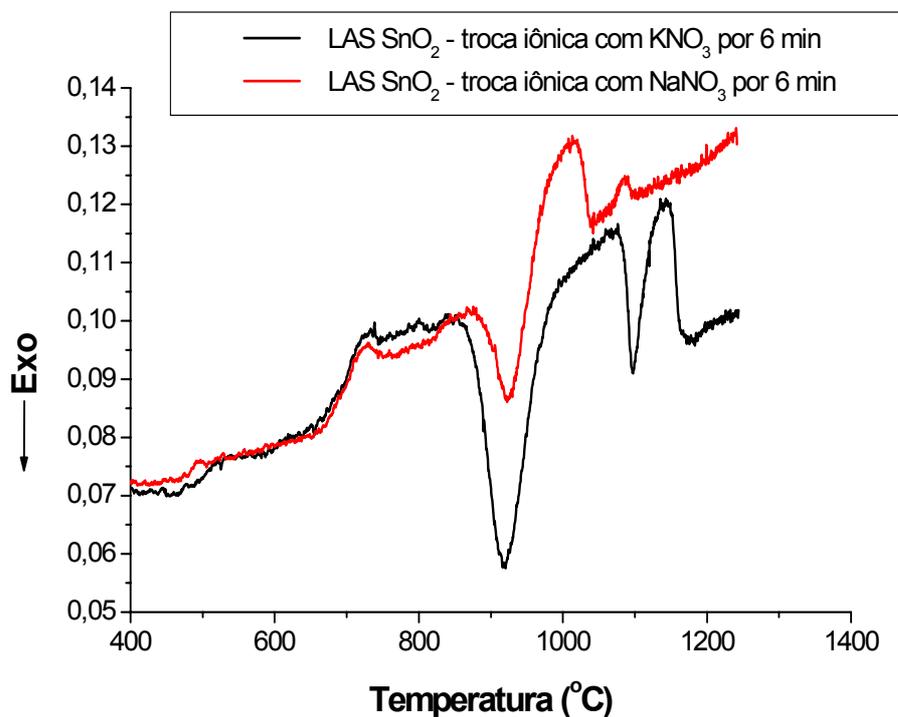


Figura 4.48 Curvas de DSC do vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90 submetido à troca iônica com KNO₃ ou NaNO₃ por 6 minutos.

Os tempos de troca iônica adotados foram de 6 minutos e de 30 minutos. A fração de poros após a queima para o vidro submetido à troca iônica com KNO₃ por 6 minutos foi de $2,3 \pm 0,1$ %, onde para o vidro submetido à troca iônica por 30 minutos foi de $1,9 \pm 0,1$ %.

A micrografia obtida por microscopia óptica destas duas vitrocerâmicas é mostrada na Figura 4.49, onde é observada a existência de poros esféricos em ambas as amostras. Essas amostras apresentavam ainda a fase cristalina β -espodumênio, como mostra a Figura 4.50. A baixa intensidade dos picos de difração é justificada pela grande presença de fase vítrea, como pode ser vista pelos resultados de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura da Figura 4.51.

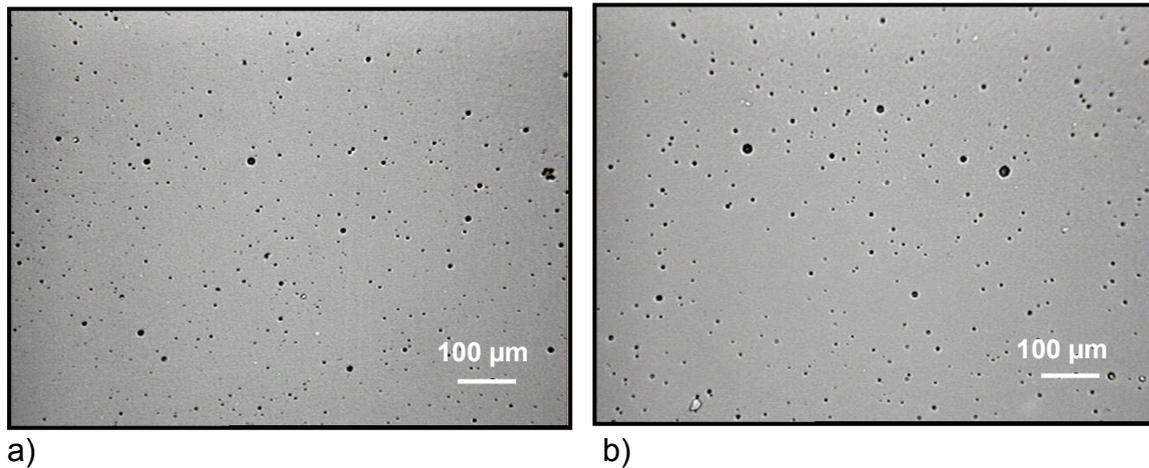


Figura 4.49 Vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C e preparadas a partir de pós de granulometria 60/90 submetidas à troca iônica com KNO₃ a 350°C por: a) 6 minutos; b) 30 minutos.

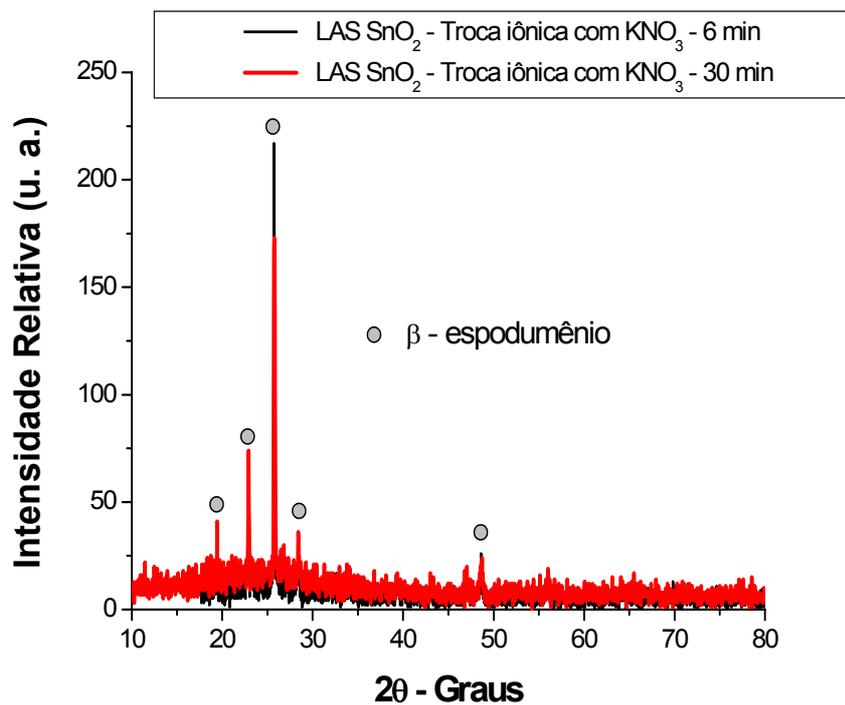


Figura 4.50 Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C e preparadas a partir de vidros com granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com KNO₃ a 350°C para os tempos de 6 minutos e 30 minutos.

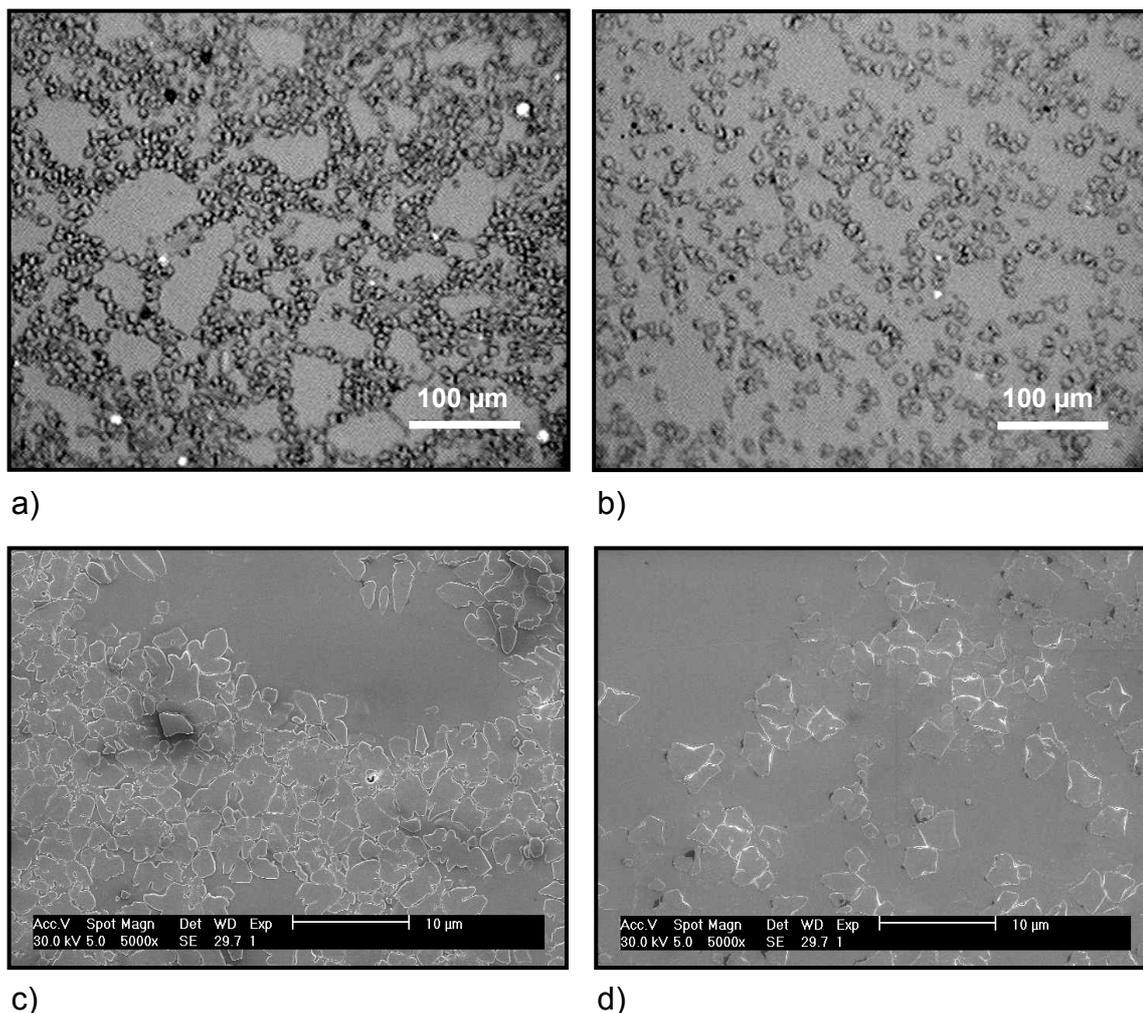


Figura 4.51 Micrografias das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ sinterizadas a 1100°C e preparadas a partir de vidros de granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com KNO₃ a 350°C por: a) 6 minutos (microscopia óptica – 500X); b) 30 minutos (microscopia óptica – 500X); c) 6 minutos (MEV – 5.000X); d) 30 minutos (MEV – 5.000X).

Embora a pastilha obtida a partir de vidros submetidos à troca iônica por 30 minutos apresentasse uma densificação ligeiramente maior, esta amostra continha maior quantidade de fase vítrea. Assim a utilização de tempos curtos como o de 6 minutos mostrou-se mais viável também neste caso.

O formato esférico apresentado pelos poros contidos nas vitrocerâmicas obtidas via troca iônica com KNO₃, poderia ser um indicativo da saída de gases

dissolvidos no vidro, durante a sinterização. Assim foi utilizada uma menor temperatura de sinterização (1000°C) com o intuito de solucionar este problema e alcançar uma maior densificação. A Figura 4.52 mostra a micrografia obtida por microscopia óptica da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1000°C e preparada a partir de vidros com granulometria 60/90 tratados com KNO₃ a 350°C por 6 minutos. Houve nesta amostra uma pequena redução na porosidade final, cujo valor medido foi de $2,1 \pm 0,1$ %. A amostra apresentou ainda uma menor concentração de poros de grandes tamanhos, confirmando a possibilidade de saída de gases durante a sinterização a temperaturas acima de 1000°C.

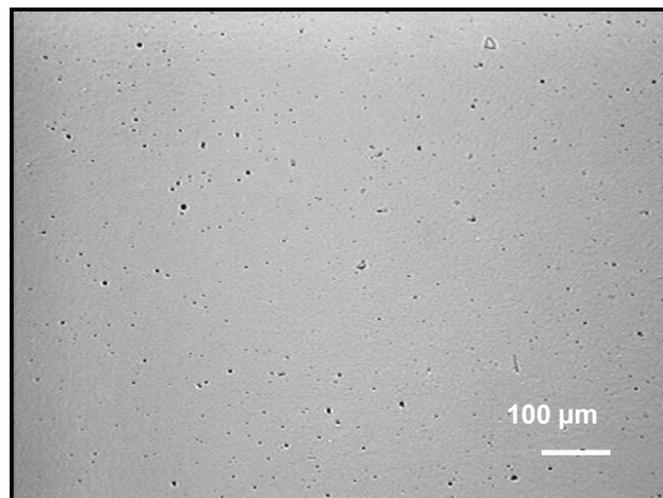


Figura 4.52 Micrografia obtida via microscopia óptica de uma vitrocerâmica sinterizada a 1000°C a uma taxa de 30°C/min, onde foi utilizado o vidro de granulometria 60/90 submetido à troca iônica com KNO₃ a 350°C por 6 minutos.

A redução da temperatura de sinterização dessa vitrocerâmica, levou a formação da fase virgilita (JCPDS 31-0707) ao invés de β -espodumênio. A virgilita é uma fase cristalina do sistema LAS, considerada de interesse em aplicações que requerem alta resistência ao choque térmico e encontrada na vitrocerâmica comercial Ceran®, como pode ser visto na Figura 4.53.

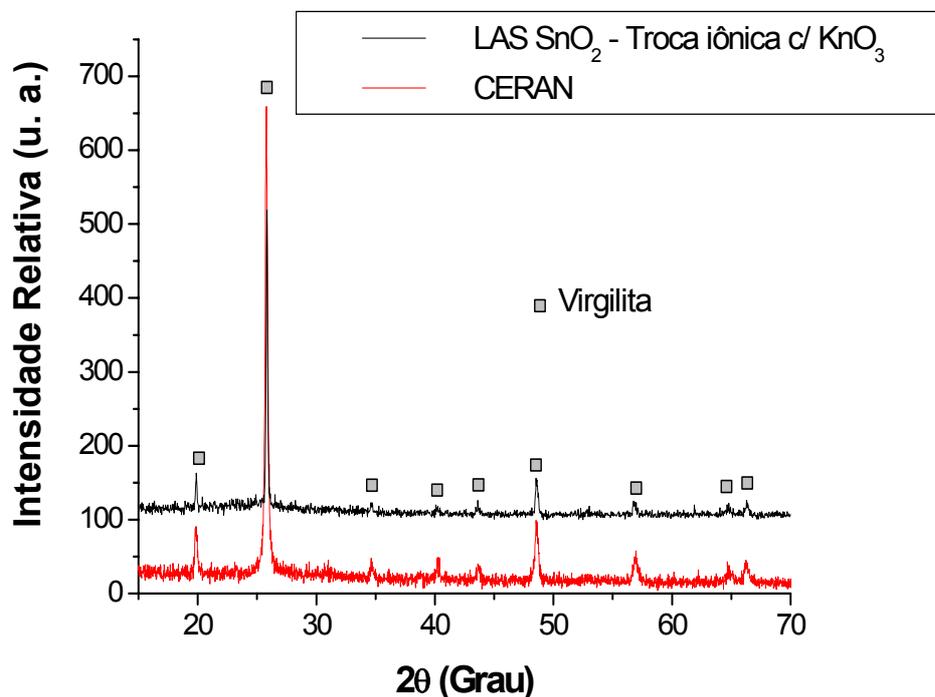


Figura 4.53 Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica comercial Ceran e da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1000°C e preparada a partir de vidros com granulometria 60/90 submetidos à troca iônica com KNO₃ a 350°C por 6 minutos.

A troca iônica utilizando KNO₃ mostrou-se um processo eficiente na densificação das amostras de LAS SnO₂ e permitiu a formação de uma fase cristalina de coeficiente de expansão térmica negativo, porém a microestrutura das vitrocerâmicas apresentava grande quantidade de fase vítrea residual como pôde ser visto na Figura 4.51. A presença de fase vítrea residual nos materiais vitrocerâmicos em grande quantidade contribui para o aumento significativo do coeficiente de expansão térmica, o que as tornam inviáveis para aplicações que requerem elevada resistência ao choque térmico. Desta forma, buscando-se aumentar a quantidade de fase cristalina formada, decidiu-se submeter ao tratamento de troca iônica somente parte do vidro de granulometria 60/90. Realizou-se a troca iônica apenas na fração mais grosseira, o vidro moído por 60 minutos, que foi misturado à fração mais fina (vidro moído por 90 min) para a confecção das amostras.

A Figura 4.54 mostra a curva de DSC para o vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90, para os casos onde: não houve troca iônica, realizou-se a troca iônica parcial na granulometria 60/90 e toda a granulometria foi submetida à troca iônica. A troca iônica parcial levou ao aumento significativo na tendência à cristalização do pó e manteve as temperaturas características do vidro, semelhantes às do pó sem nenhuma modificação superficial. Por apresentar uma cristalização intermediária, a troca iônica parcial poderia levar a amostras mais densas do que as obtidas pelo pó não tratado, e com maior fração cristalizada do que aquelas obtidas via troca iônica em toda a granulometria.

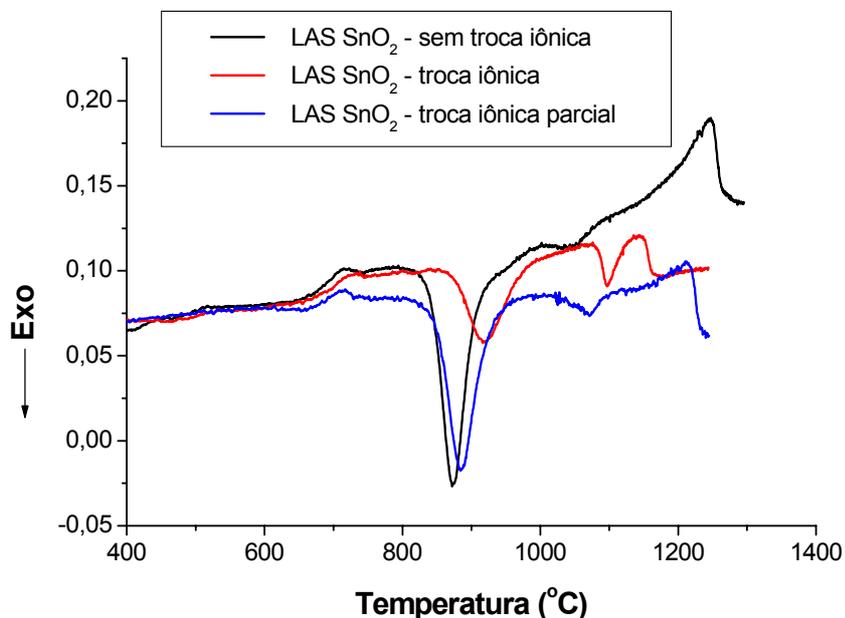


Figura 4.54 Curvas de DSC do vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90, para os pós submetidos à troca iônica, não submetidos à troca iônica e submetidos à troca iônica parcial, com KNO₃.

A sinterização foi realizada com taxa de aquecimento de 30 °C/min sendo variada a temperatura final de sinterização. A Figura 4.55 mostra que para esta taxa de aquecimento a fração de poros mínima é alcançada em torno de 1000 °C e que a partir daí a porosidade da amostra aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Isto evidencia a ocorrência do processo de “degasing” em amostras confeccionadas com pós submetidos à troca iônica,

quando estas são sinterizadas a temperaturas elevadas. É importante ressaltar que a troca iônica parcial na granulometria 60/90 levou a um aumento significativo da densidade final da vitrocerâmica, sendo o valor da fração de poros obtida de $1,2 \pm 0,1$ para a amostra sinterizada a 1000°C .

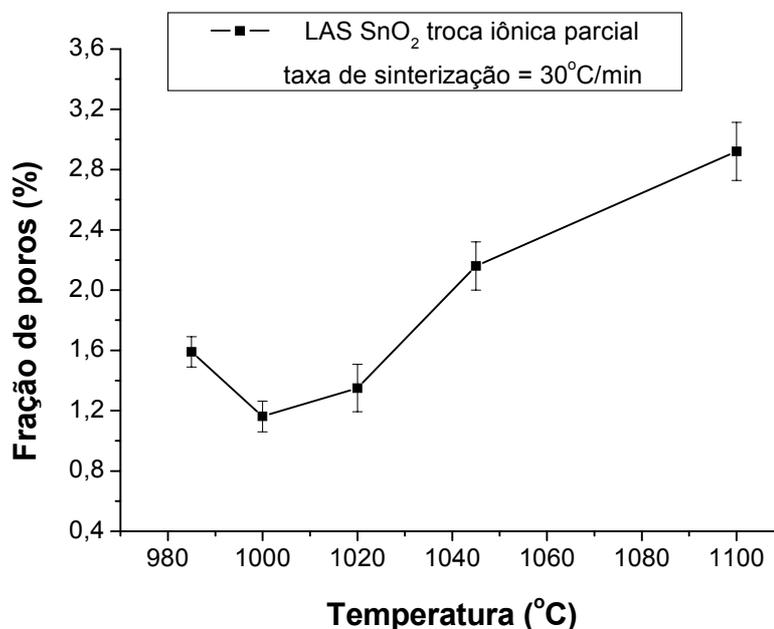


Figura 4.55 Fração de poros de vitrocerâmicas obtidas partir de vidros de granulometria 60/90 sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a taxa de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em diversas temperaturas.

O aumento da fração de poros com a temperatura de sinterização foi observado também em amostras sinterizadas a uma taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figura 4.56). A temperatura onde a fração de poros é mínima, também é em torno de 1000°C para esta taxa de aquecimento e o menor valor obtido neste caso foi $1,0 \pm 0,1$ % que é muito próximo ao valor obtido na taxa de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Embora a densificação das amostras não seja fortemente influenciada pelo aumento da taxa de sinterização de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a microestrutura sofre grandes alterações, apresentando grãos mais finos e maior quantidade de fase vítrea com o aumento da taxa de aquecimento (Figura 4.59). Este comportamento é esperado já que taxas de aquecimento elevadas implicam em tempos curtos de sinterização. Assim os cristais que se formam não tem tempo suficiente para crescerem e consumirem a fase vítrea.

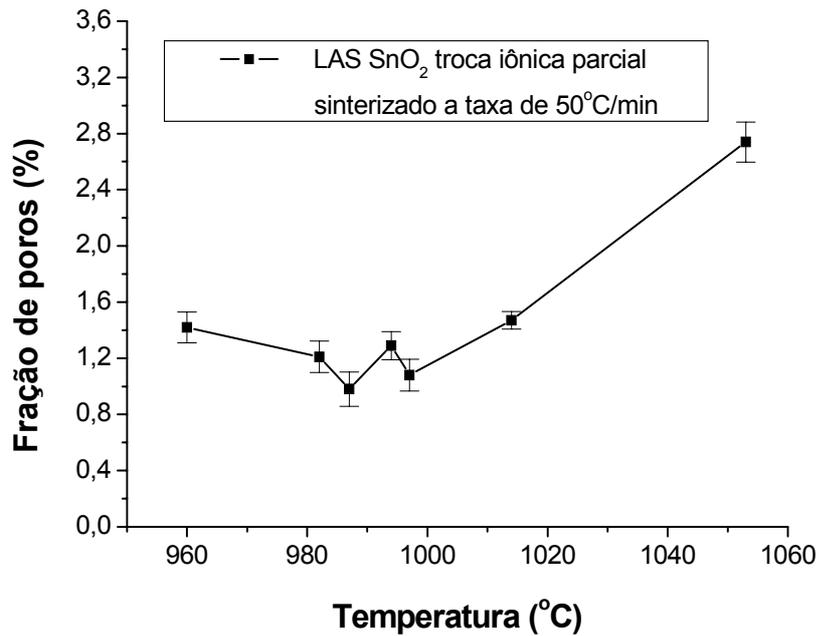


Figura 4.56 Fração de poros de vitrocerâmicas obtidas partir de vidros de granulometria 60/90 sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a taxa de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ em diversas temperaturas.

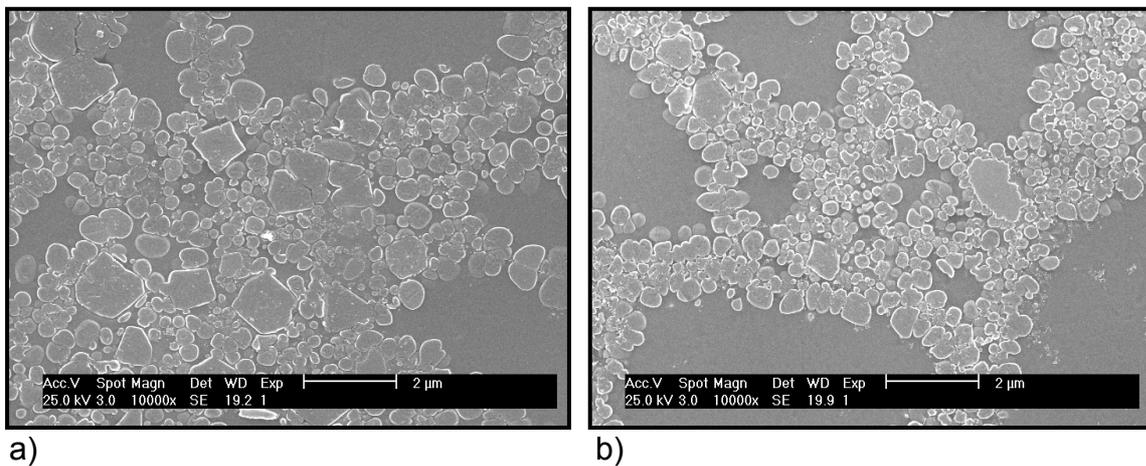


Figura 4.57 Micrografias das vitrocerâmicas de LAS SnO_2 preparadas a partir de vidros de granulometria 60/90 sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a 1000°C com uma taxa de aquecimento de: a) $30^\circ\text{C}/\text{min}$ (MEV – 10.000X); b) $50^\circ\text{C}/\text{min}$ (MEV – 10.000X).

Na tentativa de reduzir ainda mais a fração de poros destas vitrocerâmicas foram utilizadas taxas de aquecimento superiores a 50°C/min. A temperatura de sinterização utilizada foi de 1000°C, isto porque foi verificado um aumento na porosidade das amostras sinterizadas à temperaturas superiores a esta. Como mostra a Figura 4.58, não houve redução significativa na fração de poros com o aumento da taxa de aquecimento, sendo os valores muito próximos considerando o intervalo de erro associado à medida. Além disso, a utilização de altas taxas de aquecimento implica em uma menor cristalização da peça, o que aumenta seu coeficiente de expansão térmica e diminui sua resistência ao choque térmico. Foram então adotadas para este caso, a temperatura de 1000°C e taxa de 30°C/min como condições ótimas de sinterização.

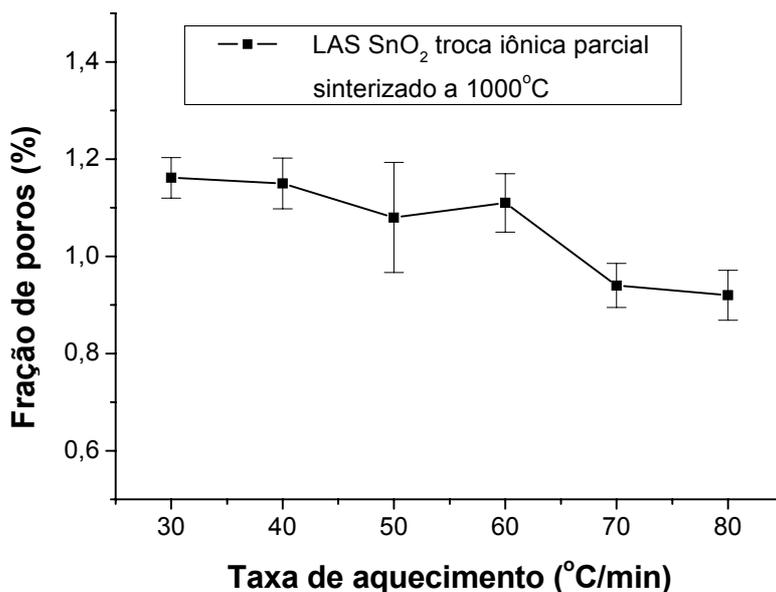


Figura 4.58 Fração de poros das vitrocerâmicas obtidas a partir de vidros de granulometria 60/90, sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO_3 a 350°C e sinterizadas a 1000°C em diversas taxas de aquecimento.

A vitrocerâmica obtida pela troca iônica parcial dos pós apresentou uma cristalização mais elevada comparada àquela obtida pela troca iônica em toda

a granulometria, sendo as duas sinterizadas à temperatura de 1000°C e taxa de 30°C/min. Isto pode ser visto comparando-se a Figura 4.59 à Figura 4.51-a.

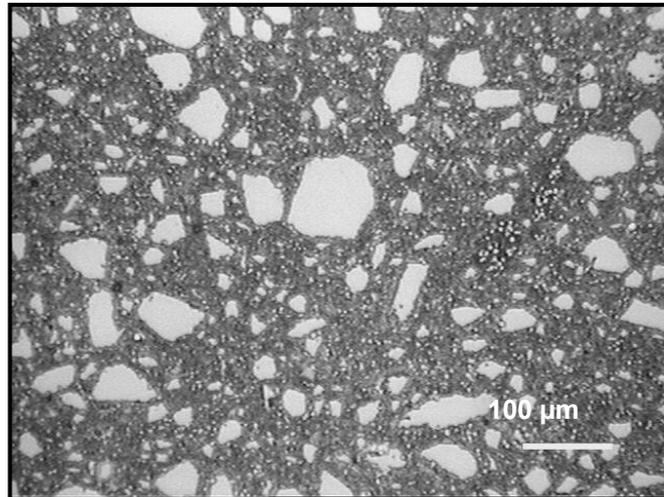


Figura 4.59 Micrografia óptica de uma vitrocerâmica sinterizada a 1000°C a uma taxa de 30°C/min, onde foi utilizado vidro de granulometria 60/90, sendo somente o vidro de granulometria 60 submetido à troca iônica com KNO_3 a 350°C por 6 minutos. Após ataque químico com solução HF (2%).

A fase cristalina formada foi a virgilita, como mostra a Figura 4.60. Esta fase cristalina também aparece nas vitrocerâmicas obtidas via troca iônica em toda a granulometria.

A Figura 4.61 mostra a expansão térmica das vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro LAS SnO_2 , para os casos onde: não houve troca iônica, realizou-se a troca iônica parcial na granulometria 60/90 e toda a granulometria foi submetida à troca iônica. Nota-se que na troca iônica parcial dos pós o comportamento de expansão térmica dessa vitrocerâmica assemelha-se ao daquela onde os pós não foram submetidos à troca iônica. Isto porque, embora a troca iônica leve à diminuição da fração cristalina das vitrocerâmicas, a fase cristalina formada nestas amostras possui um coeficiente de expansão térmica negativo e contribui mais efetivamente para a redução da expansão térmica.

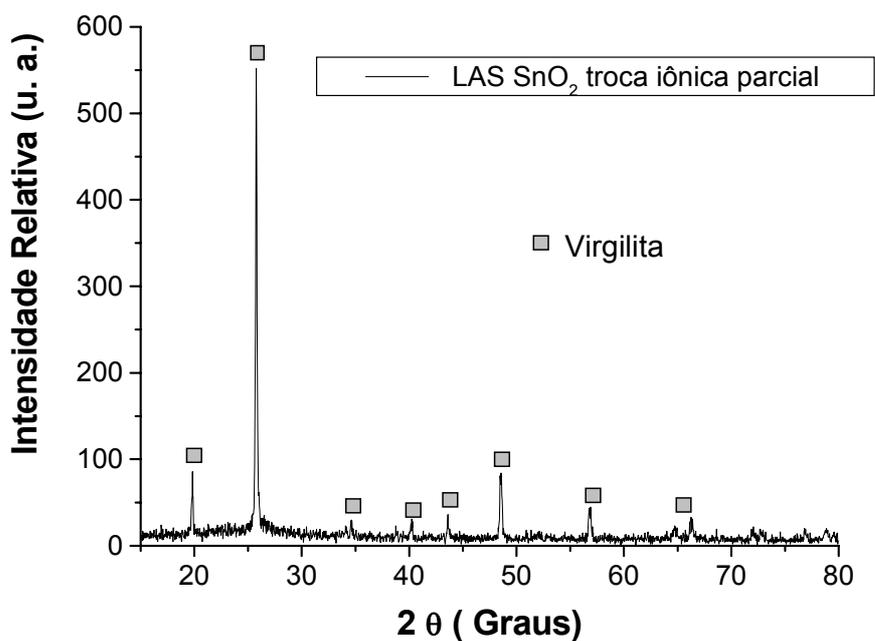


Figura 4.60 Difratograma de raios-X da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1000°C e preparada a partir de vidros com granulometria 60/90, sendo a granulometria 60 submetida à troca iônica com KNO₃ a 350°C por 6 minutos.

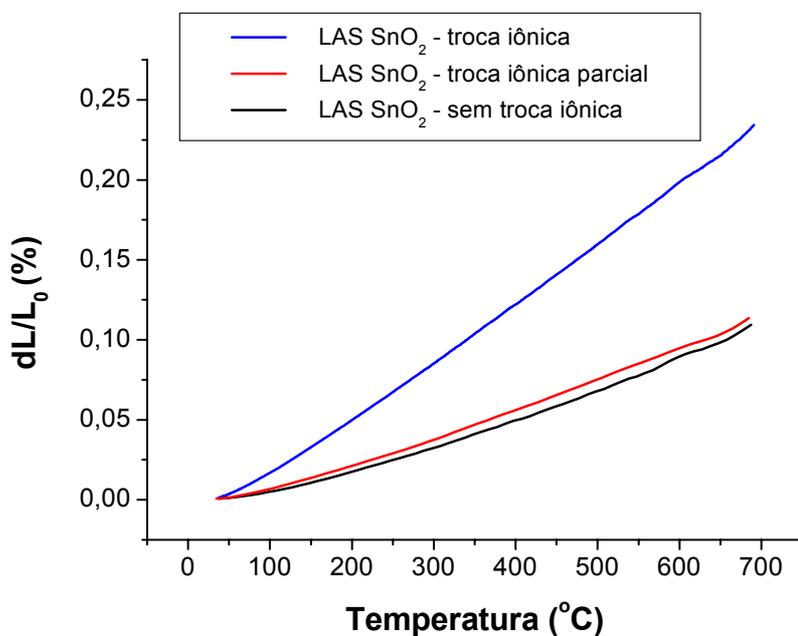


Figura 4.61 Dilatação térmica das vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro LAS SnO₂ de granulometria 60/90 para os casos: sem troca iônica, com troca iônica parcial e com troca iônica em toda a granulometria.

O coeficiente de expansão térmica das amostras é mostrado na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Coeficiente de expansão térmica (α), determinado para o intervalo de temperatura de 40°C a 500°C, fase cristalina, fração cristalina e fração de poros das vitrocerâmicas de LAS SnO₂ com granulometria 60/90 para os casos: sem troca iônica, com troca iônica em toda a granulometria utilizando KNO₃ e troca iônica somente em parte da granulometria.

Amostra	$\alpha_{40^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}}$ (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Fase cristalina	Fração cristalina (%)	Fração de poros (%)
Troca iônica – Granulometria 60/90	3,4	Virgilita	—	2,1 ± 0,1
Troca iônica parcial – Granulometria 60	1,6	Virgilita	60 ± 5	1,2 ± 0,1
Vidro sem troca iônica	1,2	β-espodumênio	85 ± 8	4,0 ± 0,1

A troca iônica utilizando KNO₃ mostrou-se favorável para densificação das amostras. Além disso, este processo permitiu a redução da temperatura de sinterização e a formação da fase cristalina virgilita cujo coeficiente de expansão térmica volumétrico é negativo. No entanto, as amostras obtidas via troca iônica apresentaram um coeficiente de expansão térmico elevado, o que pode ser justificado pela baixa fração cristalina dessas amostras.

4.7. Estudo da Variação da Composição do Vidro

4.7.1. Adição de chumbo

Pode ser observado através das equações 2.1 e 2.2 que a elevação da densificação está diretamente relacionada com o aumento da tensão superficial. Com o objetivo de maximizar a densificação foram propostas alterações na composição inicial (LAS SnO₂) adicionando componentes que pudessem aumentar a tensão superficial do vidro. Entretanto, esses

componentes não poderiam comprometer a formação das fases cristalinas do sistema LAS, nem tão pouco levar à formação de outras fases.

As mudanças na composição tinham também por objetivo melhorar a trabalhabilidade do vidro em relação à composição LAS SnO₂, que apresenta elevada viscosidade, o que dificulta sua fusão e vertimento. Desta forma, aumentou-se as quantidades de P₂O₅ e Na₂O a fim de reduzir a viscosidade do vidro e melhorar as condições de fusão. Além disso, foi adicionado à composição LAS SnO₂ o óxido de chumbo (Pb₃O₄), óxido capaz de aumentar tanto a energia superficial do vidro, quanto reduzir sua viscosidade. Empregou-se 1,93% em mol de PbO em substituição ao Al₂O₃ da formulação, sendo a composição química deste vidro mostrada na Tabela 4.19.

Com a adição do chumbo foi observada durante o vertimento do vidro uma ligeira diminuição de viscosidade. Este vidro possuía maior densidade real (2,55 g/cm³) se comparado ao vidro LAS SnO₂ (2,46 g/cm³).

Tabela 4.19 Composição química do vidro LAS Pb.

Componentes	LAS Pb (% em mol)
SiO ₂	64,89
Al ₂ O ₃	13,08
Li ₂ O	7,97
B ₂ O ₃	1,80
P ₂ O ₅	3,35
MgO	1,56
CaO	1,12
ZnO	0,78
Na ₂ O	2,10
K ₂ O	0,69
SnO ₂	0,51
As ₂ O ₃	0,32
PbO	1,93

A Figura 4.62 mostra as curvas de DSC do vidro LAS SnO₂ e deste novo vidro, que por convenção foi chamado de LAS Pb. Nota-se que a adição do óxido de chumbo provoca uma ligeira diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de cristalização (T_x) do vidro, porém essa diminuição foi ainda maior em se tratando da temperatura de fusão (T_m) como pode ser visto na Tabela 4.20. O parâmetro de Hruby para o vidro LAS SnO₂ é 0,74 e para o vidro LAS Pb é 1,00. Isto significa que o vidro LAS Pb apresenta menor tendência à cristalização, o que poderia contribuir para uma maior densificação para esta vitrocerâmica.

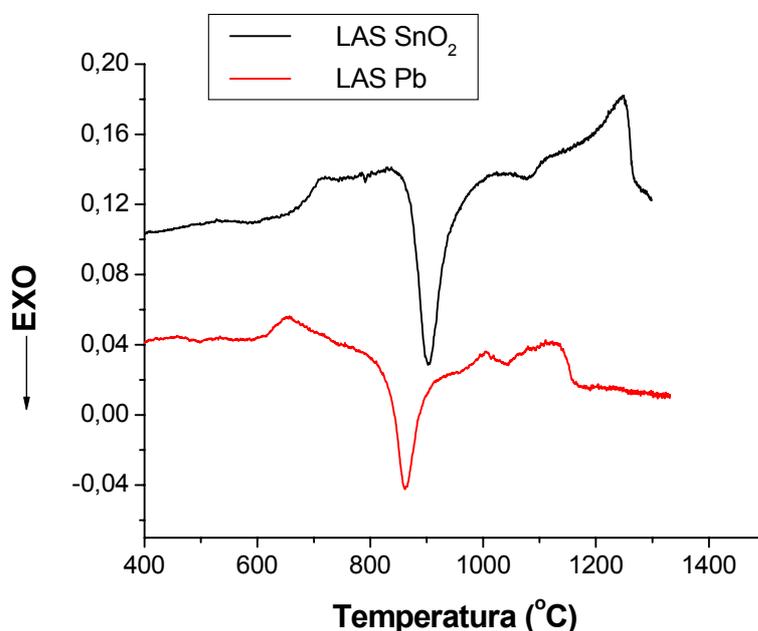


Figura 4.62 Curvas de DSC dos vidros LAS Pb e LAS SnO₂.

Tabela 4.20 Temperaturas características dos vidros LAS SnO₂ e LAS Pb.

Temperaturas Características	LAS SnO ₂	LAS Pb
T_g	670°C	610°C
T_x	900°C	860°C
T_m	1250°C	1130°C

A Figura 4.63 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das vitrocerâmicas de LAS Pb e LAS SnO₂, partindo-se de pós

com mesma granulometria e sinterizados nas mesma condições. De acordo com esta figura nota-se uma maior concentração de fração vítrea nas amostras de LAS Pb. Tal comportamento estaria de acordo com os valores obtidos pelo parâmetro de Hruby para esses dois vidros.

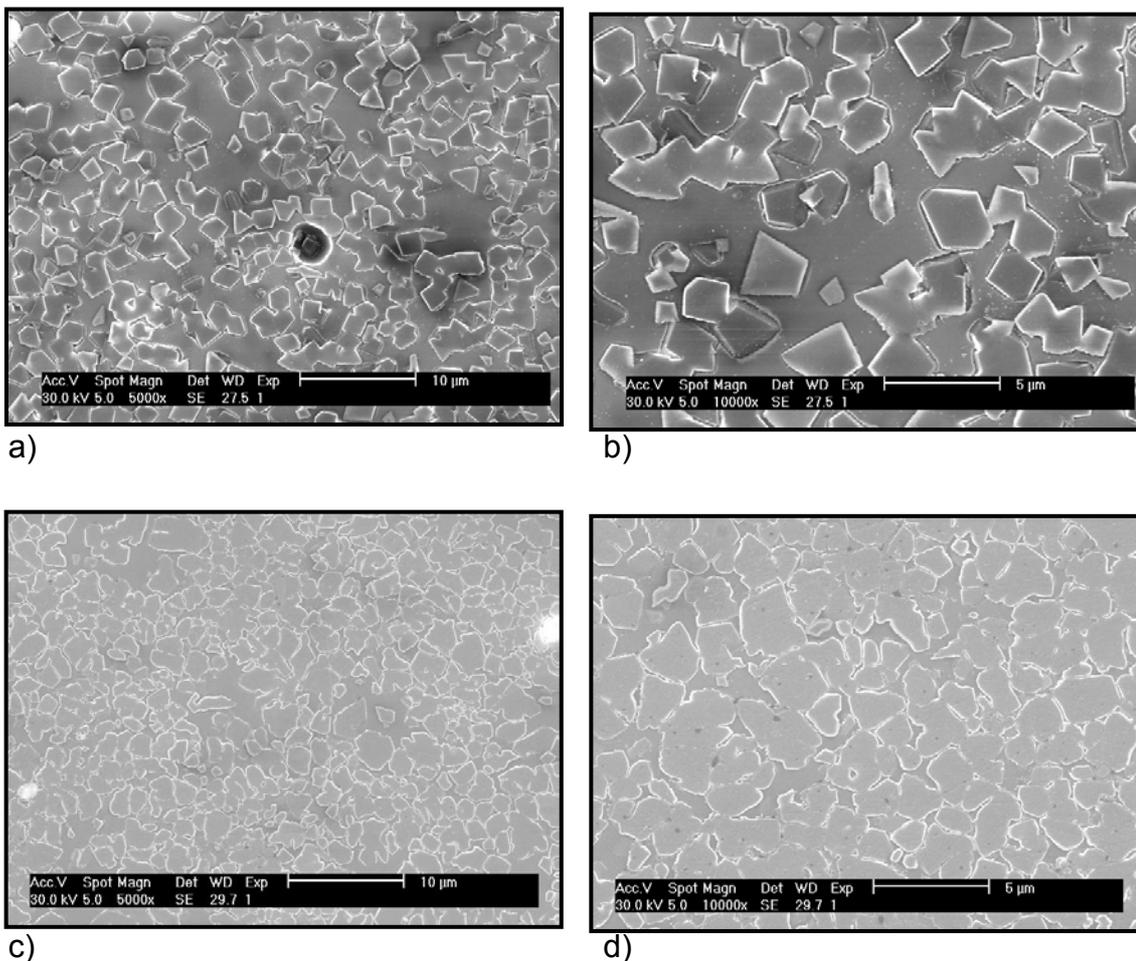


Figura 4.63 Micrografias eletrônicas das vitrocerâmicas de: a) LAS Pb (5.000X); b) LAS Pb (10.000X); c) LAS SnO₂ (5.000X); d) LAS SnO₂ (10.000X). Amostras preparadas a partir da granulometria 60/90 e sinterizadas a 1100°C (taxa de 30°C/min).

No entanto, nota-se pela Figura 4.64 que a vitrocerâmica de LAS Pb apresenta maior porosidade em relação à vitrocerâmica de LAS SnO₂. Isto poderia ser explicado devido à temperatura de sinterização empregada (1100°C) estar muito próxima da temperatura de fusão deste vidro. Desta forma, aumentavam-se as chances de ocorrer saída de gás durante a

sinterização. Isto poderia ser o fator responsável pelos poros presentes na amostra serem de grande tamanho e com formatos bem esféricos.

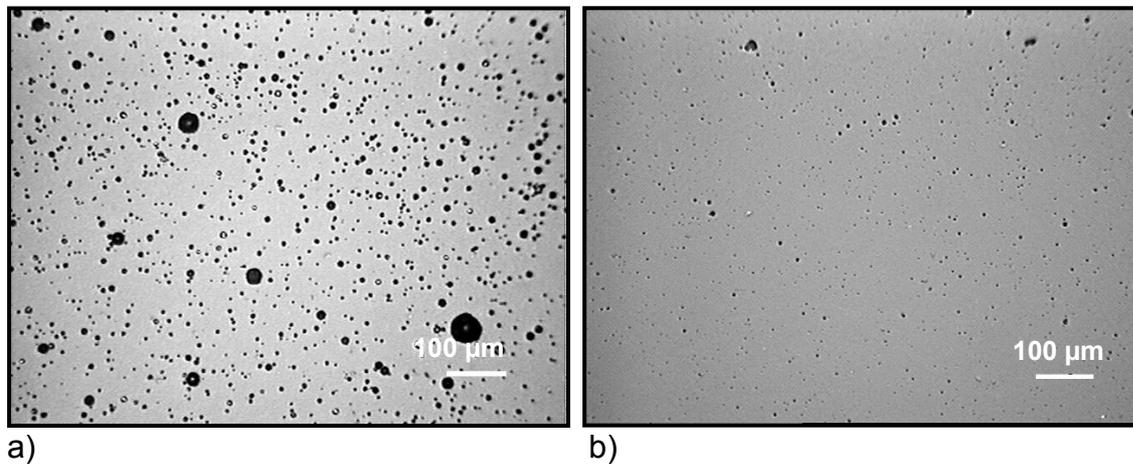


Figura 4.64 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas: a) LAS Pb; b) LAS SnO₂.

O fenômeno de “degasing” pôde ser comprovado comparando-se a micrografia da Figura 4.64-a com as micrografias da Figura 4.65, que mostram vitrocerâmicas de LAS Pb sinterizadas em diferentes temperaturas. Nota-se uma menor fração de poros à medida que se diminui a temperatura de sinterização. Esses poros são ainda bem menores que os da vitrocerâmica sinterizada a 1100°C.

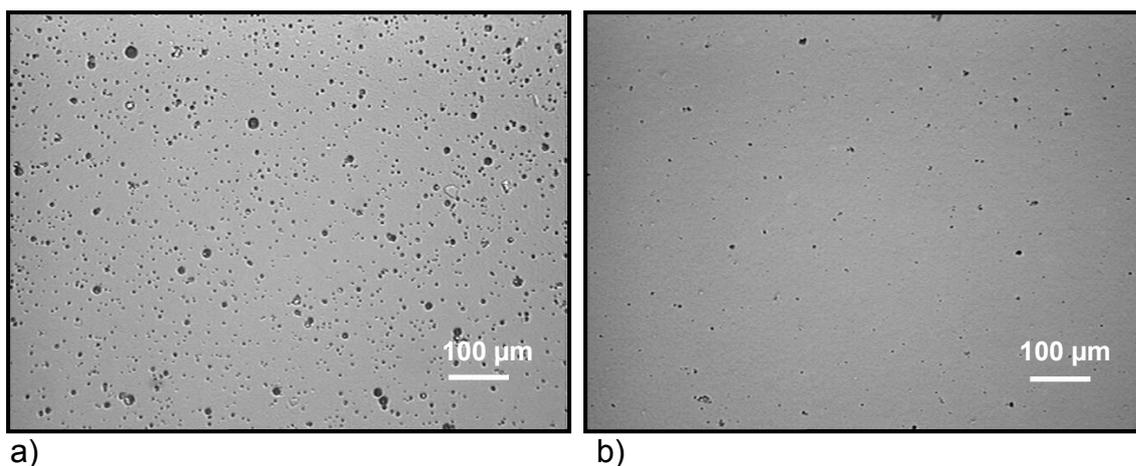


Figura 4.65 Micrografias ópticas das vitrocerâmicas de LAS Pb preparadas a partir de pós (60/90) prensados a 65 MPa (1% de lubrificante) e sinterizadas a: a) 1000°C; b) 850°C.

A Tabela 4.21 e a Figura 4.66 mostram os resultados de fração de poros calculada via análise de imagens para as vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro de composição LAS Pb. As amostras foram sinterizadas a uma taxa de aquecimento de 30°C/min para diversas temperaturas, partindo-se de uma mesma granulometria (granulometria 60/90). Como observado na Figura 4.66 existe um intervalo de temperatura onde a fração de poros obtida é constante considerando o de erro da medida. Além disso, neste intervalo de temperatura a densificação alcançada pelas amostras de LAS Pb é superior a da amostra do vidro LAS SnO₂ de uma mesma granulometria e sinterizado a 1100°C. Desta forma pode-se dizer que a adição de chumbo à composição LAS SnO₂ foi eficiente para a densificação e contribuiu para a melhoria do processamento da vitrocerâmica, já que a temperatura de sinterização foi reduzida e obteve-se um intervalo de temperatura de aproximadamente 100°C onde a máxima densificação é atingida. Isto favorece a reprodutibilidade do processo mesmo com a ocorrência de pequenas variações na temperatura de sinterização.

Tabela 4.21 Fração de poros de vitrocerâmicas de LAS Pb sinterizadas em diferentes temperaturas e da vitrocerâmica de LAS SnO₂ sinterizada a 1100°C.

Vidro	Fração de poros (%)
LAS SnO ₂ – 1100°C	4,0 ± 0,1
LAS Pb – 1100°C	8,8 ± 0,4
LAS Pb – 1000°C	6,7 ± 0,7
LAS Pb – 960°C	6,1 ± 0,5
LAS Pb – 940°C	3,8 ± 0,3
LAS Pb – 910°C	3,1 ± 0,2
LAS Pb – 895°C	2,3 ± 0,2
LAS Pb – 875°C	1,5 ± 0,3
LAS Pb – 850°C	1,5 ± 0,2
LAS Pb – 830°C	1,5 ± 0,2
LAS Pb – 807°C	1,5 ± 0,2
LAS Pb – 790°C	1,4 ± 0,2
LAS Pb – 765°C	2,0 ± 0,3
LAS PbS – 758°C	6,1 ± 0,5

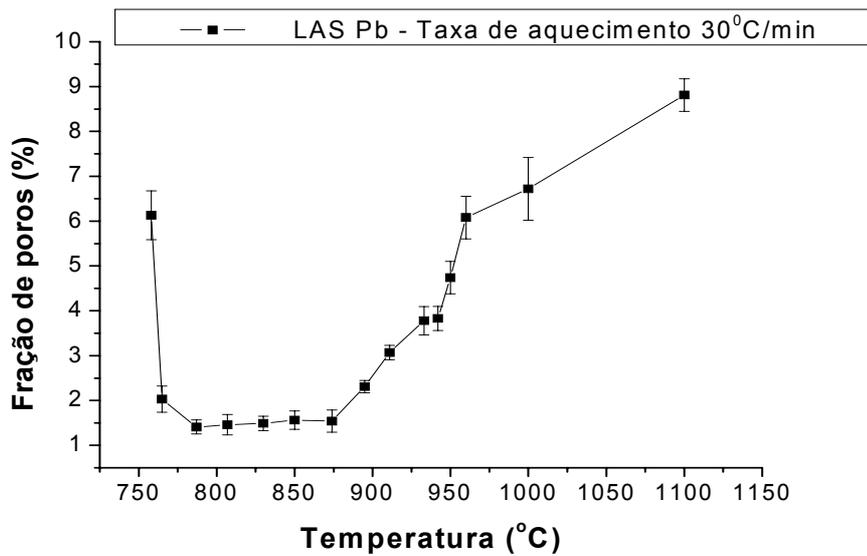


Figura 4.66 Fração de poros de amostras de LAS Pb sinterizadas em diferentes temperaturas para uma taxa de aquecimento de 30°C/min.

A sinterização da vitrocerâmica de LAS Pb, por ocorrer em temperaturas mais baixas, levou a formação da fase virgilita. A fase de β -espodumênio, torna-se evidente nestas vitrocerâmicas quando a temperatura de sinterização ultrapassa 950°C (Figura 4.67). Isto acontece porque o segundo pico exotérmico do DSC, visto na Figura 4.62, indica a transformação da fase metaestável virgilita na fase estável β -espodumênio.

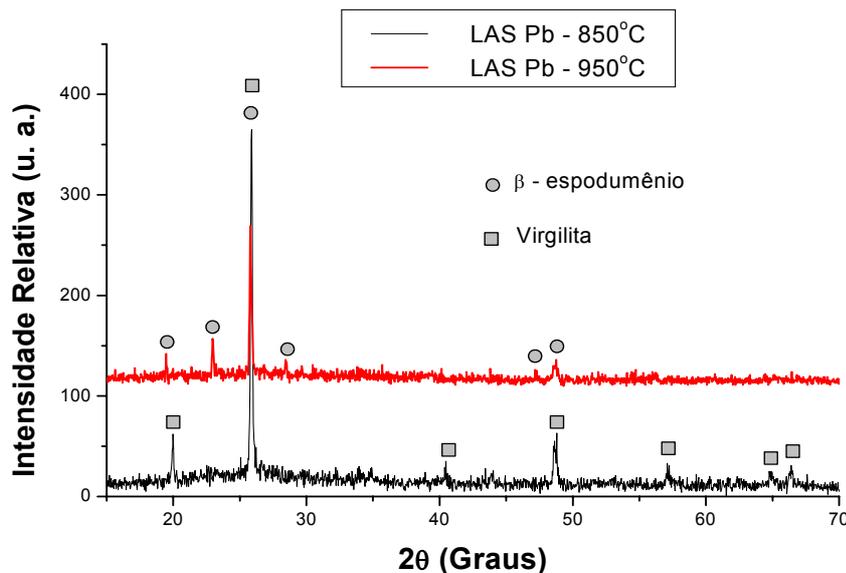


Figura 4.67 Difratogramas de raios-X dos vidros de LAS Pb sinterizados em diferentes temperaturas (taxa de aquecimento de 30°C/min).

Com o intuito de aumentar ainda mais a densificação das amostras de LAS Pb, foram utilizadas taxas de aquecimento superiores a 30°C/min, sendo a temperatura de sinterização de 850°C. Esta temperatura foi adotada, pois os resultados anteriores mostraram que além de promover a densificação da peça, esta temperatura garantia a formação da fase cristalina virgilita. Pela Figura 4.68 nota-se que o aumento da taxa de aquecimento, neste caso, não contribui para maior densificação da vitrocerâmica. O valor da fração de poros mantém-se constante para as taxas de aquecimento no intervalo de 30°C/min até aproximadamente 75°C/min, a partir daí ocorre o aumento da fração de poros nas amostras. Este efeito pode ser justificado pelo curto tempo de tratamento (inferior a 10 minutos) que se torna insuficiente para o término do processo de sinterização. Diante disso a taxa de aquecimento de 30°C/min foi adotada para sinterização das amostras desta composição. Isto porque taxas de aquecimento superiores não levaram a uma maior densificação, além disso taxas de aquecimento elevadas dificultam a formação dos cristais neste sistema, que por sua vez são responsáveis pelas propriedades termomecânicas destas vitrocerâmicas.

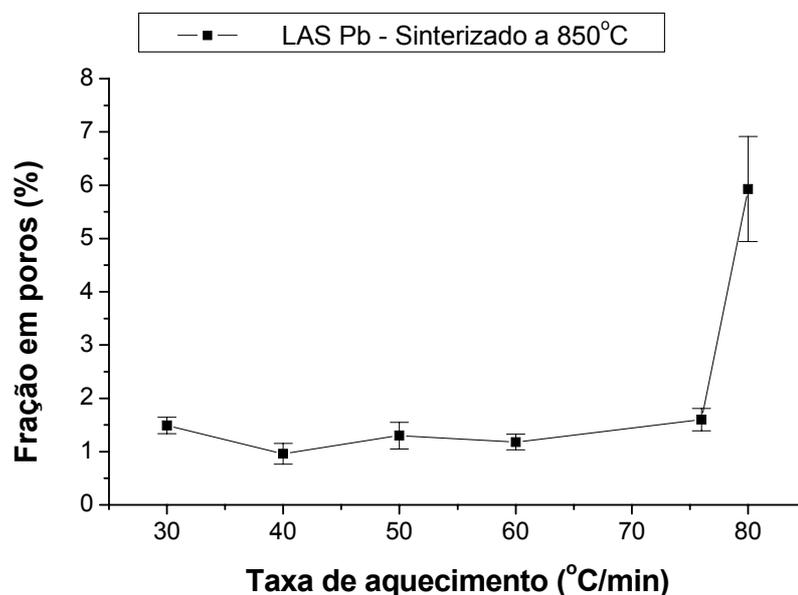


Figura 4.68 Fração de poros de amostras de LAS Pb sinterizadas a diferentes taxas de aquecimento para a temperatura de 850°C.

A vitrocerâmica de LAS Pb sinterizada a 850°C com taxa de aquecimento de 30°C/min foi escolhida para ser caracterizada mais detalhadamente, tendo como base os resultados mostrados até aqui. A micrografia óptica mostrou que existe grande quantidade de fase vítrea residual nesta amostra, como indicado na Figura 4.69-a. A fração cristalizada medida foi de $52 \pm 5\%$. A microestrutura difere bastante da obtida para a composição LAS SnO₂, os cristais são menores e tendem a assumir um formato mais esférico como pode ser visto na Figura 4.67-b.

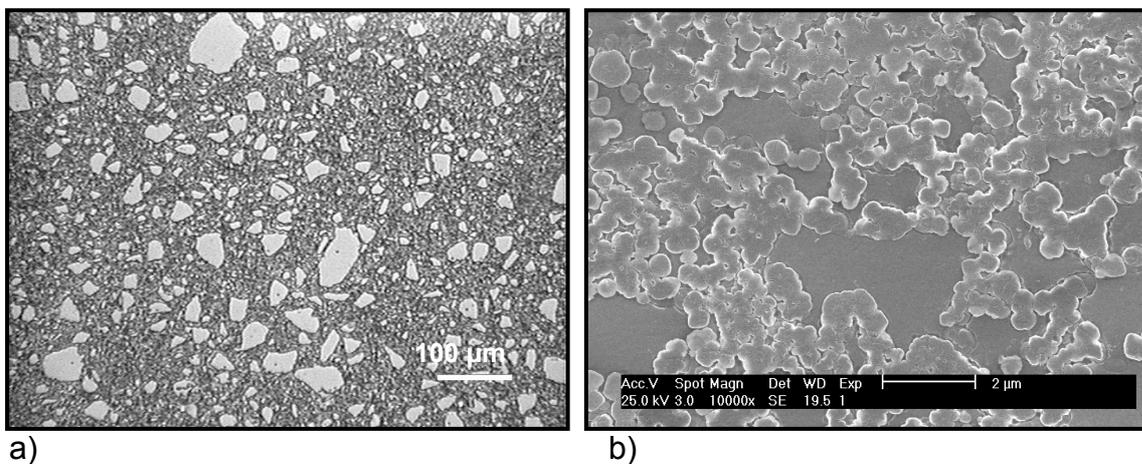


Figura 4.69 Vitrocerâmica de LAS Pb sinterizada a 850°C a 30°C/min, polida e atacada em solução HF (2%). a) Micrografia obtida via microscopia óptica, aumento 500X; b) Micrografia obtida via microscopia eletrônica, aumento 10.000X.

Na tentativa de aumentar a fração cristalizada das vitrocerâmicas de LAS Pb, as amostras foram submetidas a tratamentos isotérmicos a 800°C após a sinterização, esta temperatura foi utilizada por ser favorável à formação da fase virgilita. Estes tratamentos foram considerados inviáveis, pois levaram ao aparecimento de poros nas vitrocerâmicas, como pode ser visto comparando-se a micrografia da vitrocerâmica tratada por 4 horas na Figura 4.70 com a Figura 4.65-d.

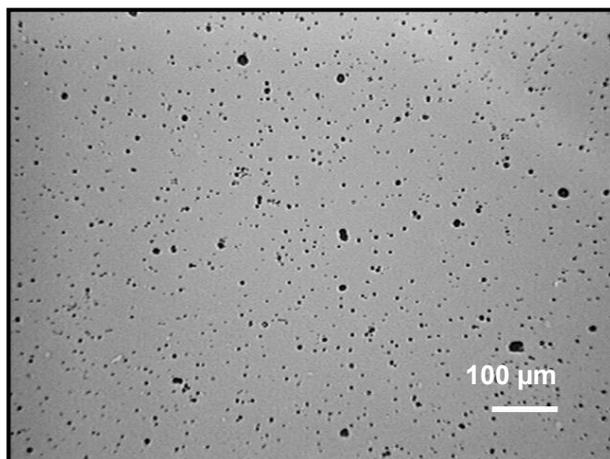


Figura 4.70 Vitrocerâmica de LAS Pb sinterizada a 850°C a 30°C/min, tratada termicamente a 800°C por 4 horas.

Foi avaliada a expansão térmica da vitrocerâmica de composição LAS Pb. O coeficiente de expansão térmica medido de 40°C a 500°C foi $2,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, valor bem superior ao obtido para as vitrocerâmicas de LAS SnO₂ ($1,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

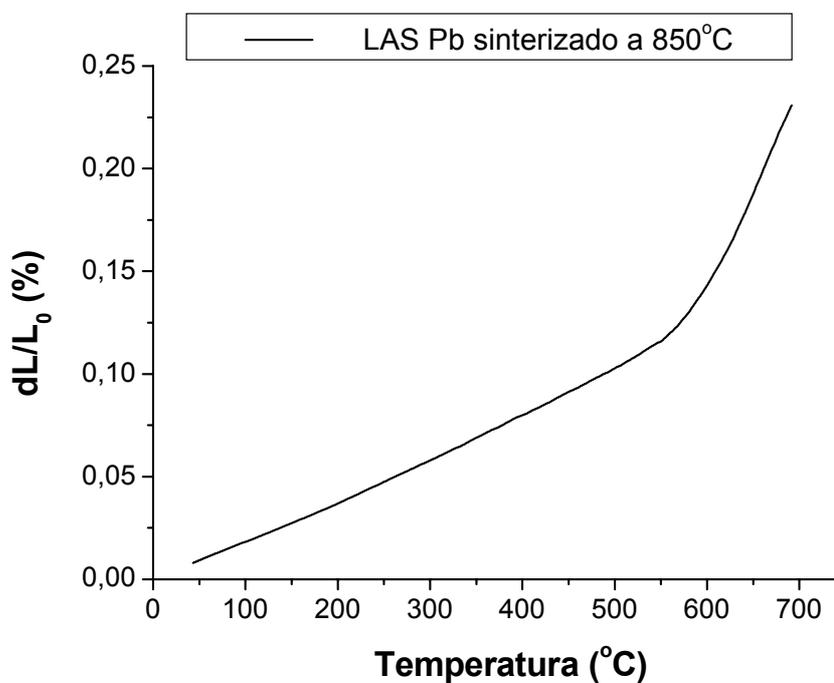


Figura 4.71 Dilatação térmica da vitrocerâmica de LAS Pb sinterizada a 850°C a 30°C/min.

Pode-se dizer que a adição de chumbo à composição LAS SnO₂ melhorou significativamente a densificação da vitrocerâmica, porém houve um aumento da fase vítrea residual que levou a um maior coeficiente de expansão térmica. As tentativas de reduzir a fase vítrea das vitrocerâmicas através de tratamentos térmicos não mostraram sucesso, pois a saída de gases dissolvidos na fase vítrea ocasionava o aumento da porosidade da peça. Desta forma, a fim de reduzir o coeficiente de expansão térmica, novas mudanças na composição do vidro foram necessárias.

4.7.2. Substituição do chumbo por bário

O óxido de chumbo foi utilizado na composição anterior por contribuir para o aumento da tensão superficial dos vidros (o que facilita a sinterização), porém esse óxido também contribuiu para o aumento do coeficiente de expansão térmica. Para tentar reduzir a expansão térmica da vitrocerâmica de LAS foi proposta uma composição onde o óxido de chumbo foi substituído pelo óxido de bário, isto porque o bário também promove um aumento da tensão superficial do vidro sem aumentar significativamente seu coeficiente de expansão térmica [50]. Os óxidos de sódio e cálcio foram eliminados desta composição, pois também contribuem para o aumento do coeficiente de expansão térmica [21]. Em relação à composição LAS SnO₂, aumentou-se a quantidade de boro e fósforo, já que o boro favorece a redução do coeficiente de expansão térmica do vidro e o fósforo ajuda na densificação [50]. O restante dos componentes foi mantido em quantidades semelhantes à composição LAS SnO₂.

Por convenção a composição proposta foi chamada de LAS 1Ba e é mostrada na Tabela 4.22.

As mudanças na composição não alteraram significativamente as temperaturas de transição vítrea (T_g) e cristalização (T_x). Entretanto, houve uma pequena redução na temperatura de fusão em relação à composição LAS SnO₂, como pode ser observado na Figura 4.72 e Tabela 4.23.

Tabela 4.22 Composição química do vidro LAS 1Ba.

Componentes	LAS 1Ba (% em mol)
SiO₂	67,33
Al₂O₃	15,61
Li₂O	8,43
B₂O₃	2,00
P₂O₅	1,37
MgO	1,64
ZnO	0,81
K₂O	0,91
SnO₂	0,53
As₂O₃	0,34
BaO	1,00

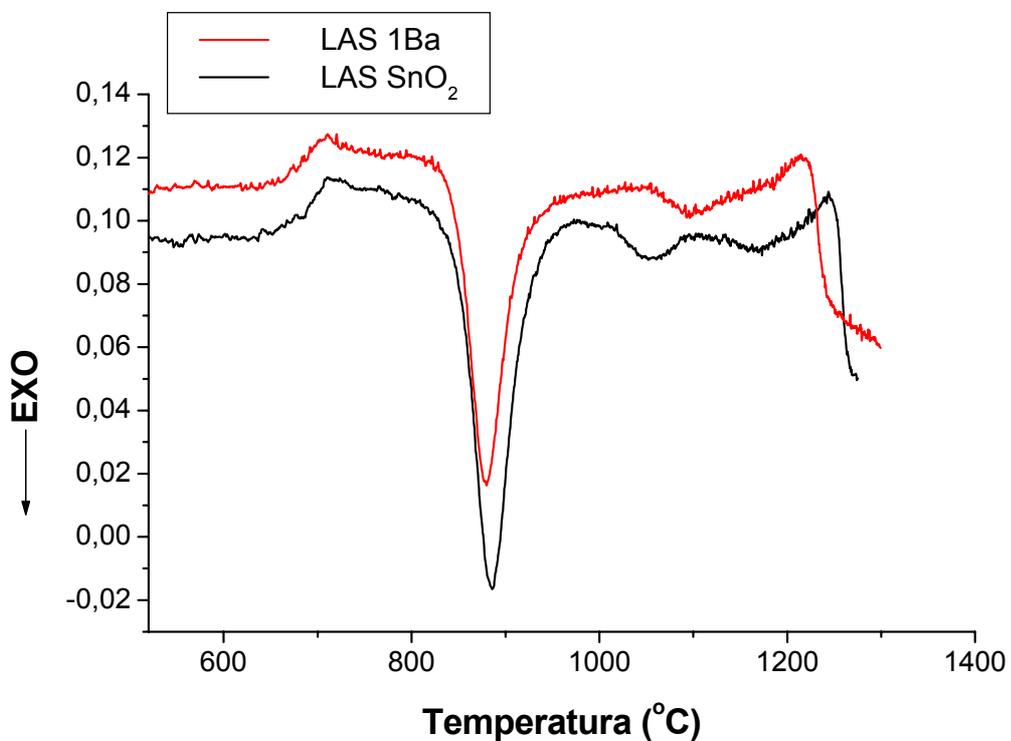
Figura 4.72 Curvas de DSC do vidro LAS 1Ba em comparação ao vidro LAS SnO₂.

Tabela 4.23 Temperaturas características dos vidros LAS SnO₂ e LAS 1Ba.

Temperaturas Características	LAS SnO ₂	LAS1Ba
T _g	670°C	660°C
T _x	900°C	890°C
T _m	1250°C	1215°C

A sinterização das vitrocerâmicas de composição LAS 1Ba foi realizada a partir de um pó de granulometria 60/90 a uma taxa de 30°C/min para as temperaturas de 900°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C. A amostra sinterizada a 900°C apresentou um aspecto altamente opaco e baixa resistência mecânica, podendo ser facilmente quebrada com as mãos. Desta forma não foram realizados experimentos de caracterização para esta amostra.

A Tabela 4.24 mostra a fração de poros medida para as vitrocerâmicas de LAS 1Ba sinterizadas a 1000°C, 1050°C e 1100°C. Nota-se que para todas as amostras analisadas os resultados de fração de poros são semelhantes considerando o intervalo de erro da medida.

Tabela 4.24 Fração de poros de vitrocerâmicas de LAS 1Ba sinterizadas em diversas temperaturas a uma taxa de 30°C/min.

Temperatura de sinterização (°C)	Fração de poros (%)
1000	1,4 ± 0,1
1050	1,5 ± 0,2
1100	1,6 ± 0,2

O difratograma de raio-X da Figura 4.73, mostra que a vitrocerâmica sinterizada a 1000°C apresenta somente a fase cristalina virgilita, enquanto que na vitrocerâmica sinterizada a 1050°C as fases β-espodumênio e virgilita coexistem. Portanto, para esta composição a temperatura de sinterização adotada foi de 1000°C.

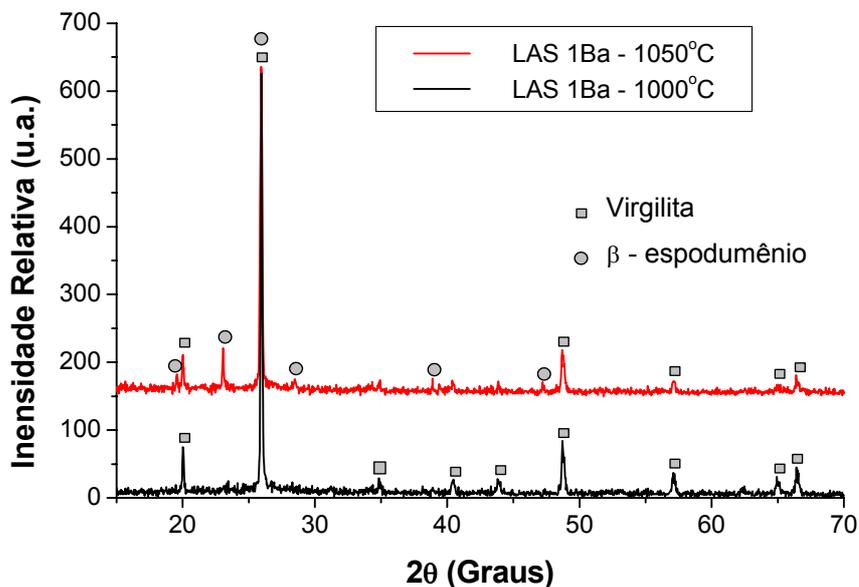


Figura 4.73 Difractogramas de raios-X das vitrocerâmicas de LAS 1Ba preparadas a partir de pós de mesma granulometria prensados a 65 MPa (1% de lubrificante) e sinterizados a diferentes temperaturas (taxa de aquecimento de 30°C/min).

Foi determinada a dilatação térmica da vitrocerâmica LAS 1Ba sinterizada a 1000°C a taxa de 30°C/min, como mostrado na Figura 4.74. O coeficiente de expansão térmica medido foi de $0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o intervalo de temperatura de 40°C a 500°C, valor inferior a todos os medidos anteriormente, como pode ser visto pela Tabela 4.25.

Tabela 4.25 Coeficiente de expansão térmica calculado no intervalo de temperatura de 40°C a 500°C, para vitrocerâmicas de diversas composições.

Composição	Coeficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Fração de poros (%)
LAS SnO ₂	1,2	4,0
LAS Pb	2,1	1,5
LAS 1Ba	0,5	1,4

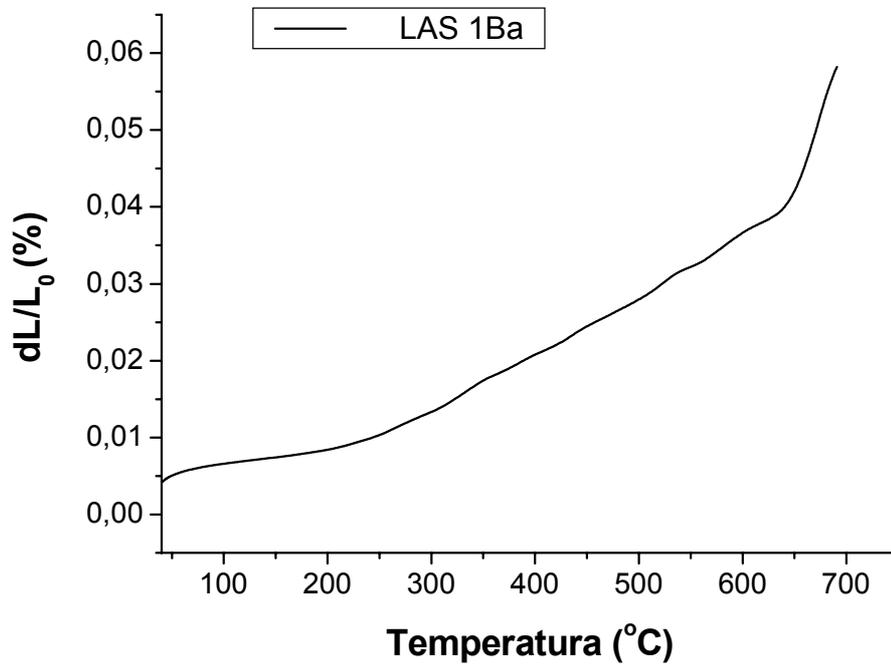


Figura 4.74 Dilatação térmica da vitrocerâmica obtida a partir do vidro de composição LAS 1Ba sinterizada a 1000°C a uma taxa de 30°C/min.

A composição LAS 1Ba mostrou resultados bastante satisfatórios quanto à densificação e excelente resultado quanto ao coeficiente de expansão térmica. Houve também redução na temperatura de sinterização (1000°C) comparando-se à composição inicial LAS SnO₂ (1100°C), o que favorece o processamento.

5. CONCLUSÕES

A sinterização seguida de cristalização superficial mostrou-se uma técnica bastante promissora para obtenção de vitrocerâmicas de LAS, pois permitiu a obtenção de peças com densidade relativa de até aproximadamente 98% da densidade teórica; resultado muito significativo quando comparado aos citados na literatura, que atingem no máximo 93 %.

O uso de moinho planetário para moagem dos vidros LAS estudados foi eficiente para obtenção de curtos tempos de moagem. A moagem a seco, em jarro de ágata, permitiu a obtenção de pós que resultaram em vitrocerâmicas com alta densidade e sem coloração.

A mistura de pós de diferentes granulometrias resultou em empacotamentos elevados, sendo obtidas amostras com densidade relativa à verde de até 68%. Porém partículas grosseiras presentes nestes pós mostraram-se danosas à sinterização da vitrocerâmica.

As modificações superficiais, realizadas através de corrosão aquosa em partículas do vidro LAS SnO₂, contribuíram para a redução da cristalização, mas não foram eficazes no aumento da densificação da vitrocerâmica.

A troca iônica utilizando NaNO₃ mostrou-se um processo capaz de reduzir drasticamente a cristalização do vidro facilitando a sinterização. Porém, impediu drasticamente a formação de fases cristalinas tipo LAS, não sendo, portanto, considerado um processo viável. A utilização de KNO₃ na troca iônica possibilitou a redução da temperatura de sinterização de 1100°C para 1000°C e também a obtenção de vitrocerâmicas de elevada densidade (fração de poros 2,1±0,1%). A desvantagem encontrada neste processo foi o aumento do coeficiente de expansão térmica da vitrocerâmica devido à presença de grande quantidade fase vítrea. Com a utilização da troca iônica parcial foi possível reduzir ainda mais a fração de poros da vitrocerâmica (1,2±0,1%), com a vantagem de também reduzir o coeficiente de expansão térmica. Entretanto, o valor obtido ($1,6 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$) ainda foi superior ao valor requerido ($< 0,5 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$).

A composição LAS Pb apresentou um intervalo de temperatura de aproximadamente 100°C onde foi alcançada a máxima densificação da

vitrocerâmica. As vitrocerâmicas obtidas para esta composição apresentavam menor fração de poros, comparadas às vitrocerâmicas obtidas a partir da composição LAS SnO₂. No entanto o coeficiente de expansão térmica das vitrocerâmicas de LAS Pb foi muito superior ao valor requerido.

A composição LAS 1Ba permitiu a obtenção de vitrocerâmicas de alta densidade e com menor coeficiente de expansão térmica, sendo este valor, $0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, semelhante ao da sílica vítrea.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar o efeito da prensagem isostática a frio na cristalização das amostras de LAS.
- Avaliar as propriedades termomecânicas das vitrocerâmicas obtidas a partir da composição LAS 1Ba.
- Realizar modificações na composição LAS 1Ba buscando alcançar um coeficiente de expansão térmica ainda inferior a $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.
- Estudar a sinterização em microondas como possível técnica para minimizar a fração de poros das vitrocerâmicas de LAS.
- Estudar o comportamento dessas vitrocerâmicas após longo tempo na temperatura de uso de fornos domésticos ($650 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MCMILLAN, P. W. **Glass-ceramics**. 2. ed. London: Academic Press. 1979.
- [2] STOOKEY, S. D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. **Corning Glass Works**, v. 51, n. 7, p. 805-808, July 1959.
- [3] PARTRIDGE, G. Overview of glass-ceramic. Part 1. Development and principal bulk applications. **Glass Technology**, v. 35, n. 3, p. 116-127, 1994.
- [4] NIPPON ELETRIC GLASS COMPANY. Shibuya, T.; Matsui, K.; Matsumoto, M. **Infrared transparent glass ceramic articles with beta-quartz solid solution crystals without any other crystals**. US patent 4835121, 1989.
- [5] IVOCLAR AG. Frank, M. et al. **Translucent apatite glass ceramic**. U S Patent 6280863, 1998.
- [6] KABUSHIKI KAISHA OHARA. Minamikawa, H.; Ohara, K.; Goto, N. **Low expansion transparent glass ceramics, glass ceramics substrate and optical waveguide element**. European Patent 1170262 A1, 2002.
- [7] MÜLLER, G.; STERNITZKE, M. Computer modelling of structure and thermal expansion of β -quartz-and keatite-type aluminosilicates. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, n. 5, p. 278-280, 1993.
- [8] DOREMUS, R. H. **Glass science**. 2. ed. New York: Copyright, 1994. 85 p.
- [9] GIASSI, L. et al. Injection moulding of LiO₂-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (LZA) glass ceramics. **Glass Technology**, v. 46, n. 3, p. 277-280, 2005.

- [10] HONG, K.J.; KIM, J.M.; KIM, H.S. Microstructure and properties of CaO–ZrO₂–SiO₂ glass–ceramics prepared by sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2193–2202, 2003.
- [11] MANDAL, S. et al. Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel. **Ceramics International**, v. 30, p. 2147–2155, 2004.
- [12] MÜLLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 274, n. 1-3, p. 208-231, 2000.
- [13] 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**. v. 331, n. 1-3, p. 145-156, 2003.
- [14] PARTRIDGE, G. A review of surface crystallization in vitreous systems. **Glass Technology**, v. 28, n. 1, p. 9-18, 1987.
- [15] PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the-art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 198-204, 1997.
- [16] PARTRIDGE, G.; PHILLIPS, S. V. A review of transparency in glass ceramics. **Glass Technology**, v. 32, n. 3, p. 82-89, 1991.
- [17] CORNING INCORPORATED. Aitken, B. G.; Pftzenmaier, R. W.; Smith Jr., C. C. **Colored glass-ceramic**. US Patent 5179045, 1991.
- [18] PRADO, M.O.; ZANOTTO, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 11, p. 773-786, 2002.

[19] ROY R.; ROY D. M.; OSBORN E. F. Compositional and stability relations among the lithium aluminosilicates: eucryptite, spodumene, and petalite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 33. n. 5, p. 152-159, 1950.

[20] WANG, C.; XU, W. Study of crystallization of the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n. 1-3, p. 237-242, 1986.

[21] KNICKERBOCKER, S.; TUZZOLO, M. R.; LAWHORNE, S. Sinterable β -spodumene glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 10, p. 1873-1879, 1989.

[22] SUNG, Y. M. Mechanical properties of α -cordierite and β -spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments. **Ceramics International**, v. 23, p. 401-407, 1997.

[23] GUEDES, M.; FERRO, A. C.; FERREIRA, J. M. F. Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 9, p. 1187-1194, 2001.

[24] WANG M.C. et al. Morphology and microstructure in the sintering of β -spodumene precursor powder with TiO_2 additive. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 437-443, 2003.

[25] TULYAGANOV, D.U. et al. Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material. **Ceramics International**, v. 30, p. 1023-1030, 2004.

[26] FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. **Journal of Physics**, v. 9, n. 5, p. 385, 1945.

[27] MACKENZIE, J.K.; SCHUTTLEWORTH, R. A Phenomenological theory of sintering. **Proceeding of the Physical Society of London**, sec. B, v. 62, p. 833, 1949.

[28] SCHERER, G. W. Sintering of low-density glasses: I, theory. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, n. 5-6, p. 236, 1997.

[29] GIESS, E.A.; FLETCHER, J.P.; WYNN HERRON, L. Isothermal sintering of cordierite-type glass powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 8, p. 549, 1984.

[30] ZANOTTO, E.D.; PRADO, M.O. Isothermal sintering with concurrent crystallization of monodispersed and polydispersed glass particles. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 42, n. 3, p. 191-198, 2001.

[31] PRADO, O.M.; ZANOTTO, E.D.; MÜLLER, R. Model for sintering polydispersed glass particles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, p. 169-178, 2001.

[32] GUTZOW, I. et al. The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5265 – 5273, 1998.

[33] WEINBERG, M. C. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, p. 116-122, 1991.

[34] BACON, F. R.; CALCAMUGGIO, G. L. Effect of heat treatment in moist and dry atmospheres chemical durability of soda-lime glass bottles. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 46, n. 9, p. 850-855, 1967.

[35] DOREMUS, R. H. **Chemical durability of glass**. In: TOMOZAWA, M.; DOREMUS, R. Treatise on Materials Science and Technology. Vol 17. Academic press: San Diego CA, 1979. p. 41.

[36] CLARK, D. E.; PANTANO JUNIOR, C. G.; HENCH, L. L. **Corrosion of Glass. Books for Industry and the Glass Industry**: New York, 1979.

[37] HENCH, L. L.; CLARK, D. E. Physical chemistry of glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 28, p. 83 – 105, 1978.

[38] SANDERS, D. M.; HENCH, L. L. Mechanisms of Glass corrosion. **Journal of American Ceramic Society**, v. 56, n. 7, p. 373-377, 1973.

[39] HILL, M. J. C.; DONALD, I. W. Stress profile characteristics and mechanical behaviour of chemically strengthened lithium magnesium aluminosilicate glasses. **Glass Technology**, v. 30, n. 4, p. 123, Aug. 1989.

[40] NORDBERG, M. E. et al. Strengthening by ion exchange. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, n. 9, January 1964.

[41] VARSHNEYA, A. K. Kinetics of ion exchange in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 19, p. 355-365, 1975.

[42] FREDERICCI, C.; Vitrocerâmicos para utilização como placas de fogões. LaMaV, janeiro 2005. Relatório PIPE/ Fapesp,

[43] MÜLLER, R.; REINSCH, S.; GABER M. Sinterability of glass powder. **Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology**, v. 73 C1, p. 205-212, 2000.

[44] McGEARY, R.K.. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, p. 513-522, 1961.

- [45] FUNK, J. E.; DINGER, D.R. Particle packing. Part 1.-Fundamentals of particle packing monodisperse spheres. **Interceram**, v. 41, n. 1, p. 10-14, 1992.
- [46] MAZURIN, O. V. et al. – SciGlassTM 3.0, Universal Information System on Glass Properties. scivision@delphi.com, <http://www.scivision.com>
- [47] NASCIMENTO, M. L. F. et al. Can glass stability parameters infer glass forming ability?. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3296-3308, 2005.
- [48] CHUNG, F. H. Quantitative interpretation of x-ray diffraction patterns of mixtures. I. matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 7, p. 519-525, 1974.
- [49] SHEU, G.J. et al. Synthesis of negative thermal expansion TiO₂-doped LAS substrates. **Scripta Materialia**, v. 53, p. 577-580, 2005.
- [50] NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1985, 385 p.