

Vidrados Cerâmicos de Natureza Vitrocristalina. Parte II.

Prof. Dr. Agustín Escardino Benlloch

Instituto de Tecnología Cerámica

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas

Universitat Jaume I. Castellón – España

Resumo: O presente trabalho apresenta uma visão geral dos vidrados cerâmicos vitrocristalinos. São abordados temas como as propriedades peculiares a esse tipo de material assim como o desenvolvimento da sua microestrutura e os efeitos desta sobre suas propriedades. O trabalho também apresenta um modelo cinético para a cristalização. Os resultados experimentais obtidos confirmam a aplicabilidade do modelo.

Palavras-chaves: *esmaltes cerâmicos, vidrados, vidrados vitrocristalinos*

5. Importância do Acoplamento Adequado entre os Processos de Devitrificação e Sinterização das Partículas da Frita Durante a Fase de Aquecimento do Ciclo de Queima

Durante a fase de aquecimento do ciclo de queima de uma peça esmaltada, as partículas da frita, inicialmente rígidas, vão amolecendo e logo se fundem parcialmente. Como consequência, a camada consolidada formada por estas partículas e outros aditivos (esmalte), que inicialmente é muito porosa, vai se densificando paulatinamente através de um mecanismo de fluxo laminar, no qual intervém a fase líquida de elevada viscosidade que vai sendo formada pela fusão da frita (processo de vitrificação). Enquanto as partículas de frita se amolecem, acontece, simultaneamente, um processo de devitrificação (nucleação e crescimento de cristais) no interior destas partículas. Como resultado de ambos processos (vitrificação e devitrificação), deve-se obter uma camada compacta de material vitrocristalino, com uma porosidade fechada muito baixa, quando se atinge o intervalo de máximas temperaturas no ciclo de queima.

A seguir, será evidenciada a influência que exerce o processo de devitrificação sobre o desenvolvimento do processo global de sinterização que conduz à formação do vidrado de natureza vitrocristalina. Para tanto, será comparada a forma como se desenvolve o dito processo global de sinterização quando se parte de fritas que não devitrificam durante seu tratamento térmico e quando se utilizam

fritas que devitrificam uma ou mais fases cristalinas. Para realizar este estudo comparativo será utilizado o diagrama representativo da variação, em função da temperatura (T), da contração linear (CL) observada nos corpos-de-prova, conformados com partículas de fritas (via colagem), ao aquecê-los em um microscópio de calefação.

i) Sinterização de corpos-de-prova conformados com partículas de uma frita que não devitrifica durante a queima

Na Figura 18 é descrita a evolução apresentada, em função da temperatura, da contração linear de um corpo-de-

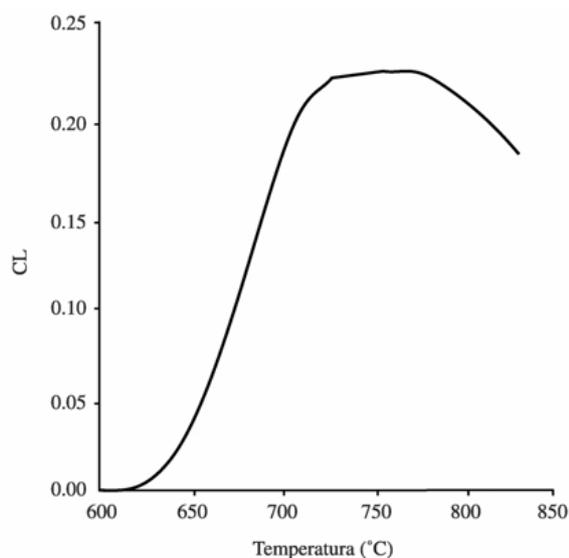


Figura 18. Curva CL-T da frita F1.

prova confeccionado com uma frita que não devitrifica (F_1). Como se pode observar, a curva resultante tem a forma característica dos materiais de natureza exclusivamente vítrea.

Para valores de $CL < 0,15$, quando aumenta a temperatura, aumenta também a contração do corpo-de-prova e a velocidade de sinterização (inclinação da curva), pois a porosidade vai sendo reduzida devido ao progressivo amolecimento e fusão parcial das partículas de frita que provocam o fechamento paulatino dos poros.

Para valores de $CL < 0,15$, continua a aumentar a contração com o aumento da temperatura, entretanto, a velocidade com que se dá a contração vai diminuindo gradualmente, até tornar-se nula, quando é alcançada a máxima densificação do material. O comportamento do material durante esta segunda fase é o resultado do desenvolvimento de dois fenômenos simultâneos e de efeitos contrapostos. De um lado, a pressão capilar, que se origina nos poros ou ocos existentes entre as partículas devido à presença de uma fase líquida de alta viscosidade que os preenche parcialmente, atua como uma força impulsora que favorece a densificação do material. De outro lado, a expansão que acontece com os gases aprisionados nos poros, ou com os gases que se formam com a decomposição de alguns óxidos que constituem a frita, ao aumentar a temperatura, tendem a aumentar o tamanho das bolhas aprisionadas ou a aumentar seu número, aumentando a porosidade fechada do corpo-de-prova, resultando em uma dilatação.

Finalmente, a partir da temperatura em que se observa a máxima densificação, ocorre um inchamento paulatino do corpo-de-prova (CL diminui), devido ao segundo fenômeno indicado acima, uma vez que é praticamente paralisado o fenômeno que provoca sua contração. No caso da frita estudada (F_1), entre 750-800 °C seria obtida uma boa maturação do vidrado resultante, de acordo com o observado na Figura 18.

ii) Sinterização de corpos-de-prova conformados com partículas de frita que devitrificam durante a queima

Quando, ao aquecer o corpo-de-prova, é produzido um processo de devitrificação simultaneamente com o que origina sua densificação, descrito anteriormente, as fases cristalinas que vão se formando e crescendo, nas partículas da frita, formando um esqueleto, podem diminuir e até deter parcial ou totalmente o processo de sinterização, impedindo, no último caso, que este processo se complete ao longo do ciclo de queima que habitualmente é empregado na indústria cerâmica. Para ilustrar esta afirmação, apresentamos três exemplos que correspondem a três fritas de comportamentos diferentes durante o tratamento térmico.

Na Figura 19 é apresentado o diagrama CL-T correspondente a um corpo-de-prova conformado com partículas

de uma frita (F_2) que começa a devitrificar uma porcentagem considerável de cristais a partir de uma temperatura relativamente baixa, na qual o agrupamento de partículas que formam o material é ainda muito pouco compacto (apenas ocorreu contração). Como se pode observar, inicialmente cresce a velocidade de contração de acordo com o modelo descrito anteriormente, até atingir os 850 °C. A partir desta temperatura, a velocidade de densificação vai diminuindo, até tornar-se nula, por volta dos 950 °C, devido a que as fases cristalinas formadas constituem um esqueleto que chega a deter a contração das partículas, motivada principalmente pela deformação das partículas da frita. A partir de 1380 °C, se retoma a contração, devido a que a progressiva dissolução dos cristais anteriormente formados reduz o espaço ocupado por estes e aumenta a porcentagem de fase líquida presente, chegando a alcançar uma velocidade de sinterização elevada. Este último segmento da curva tem uma forma análoga ao correspondente da representação mostrada na Figura 18. Para confirmar que a paralisação temporária do processo de sinterização é devida à formação de fases cristalinas, na Figura 19 foram superpostas as curvas representativas da variação da contração linear do material em função da temperatura e do diagrama de ATD correspondente a uma amostra da mesma frita, com idêntica distribuição granulométrica, fazendo coincidir a escala do eixo das abscissas (temperatura). Como se pode ver, o pico exotérmico, representativo da cristalização, tem início em 800 °C, temperatura na qual, segundo indicado, começa a acontecer o processo de sinterização. Partindo desta frita, para se poder obter uma discreta maturação do vidrado, seria preciso ultrapassar os 1400 °C, segundo a representação da Figura 19.

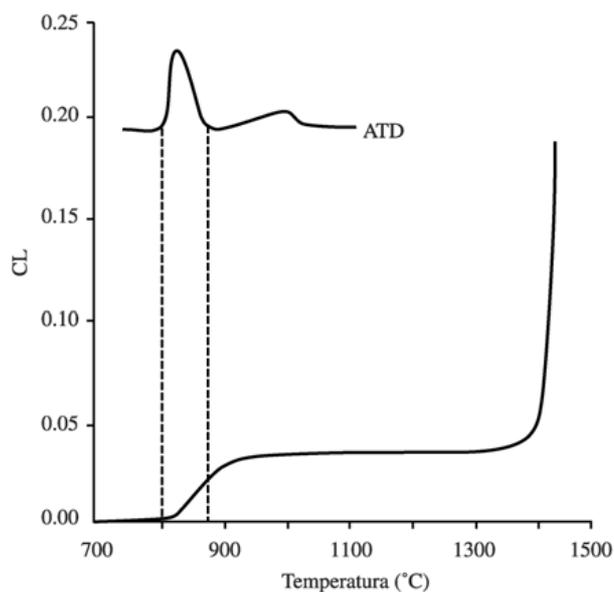


Figura 19. Curva CL-T e diagrama ATD da frita F_2 .

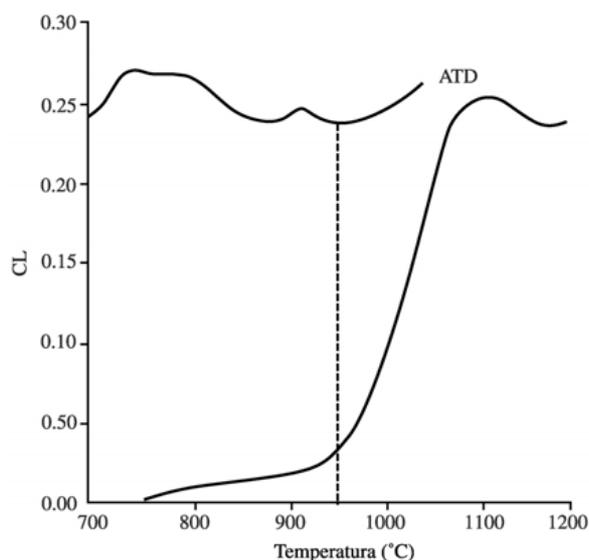


Figura 20. Curva CL-T e diagrama de ATD da frita F3.

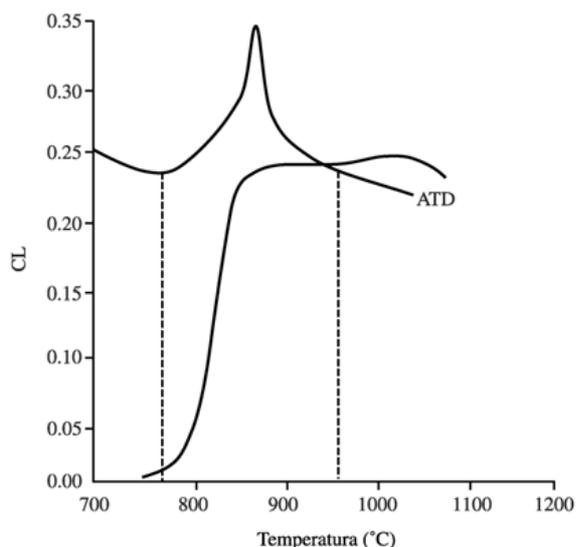


Figura 21. Curva CL-T e diagrama de ATD da frita F4.

Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas as curvas CL-T, e os respectivos diagramas de ATD, correspondentes a outras duas fritas diferentes, denominadas F3 e F4, respectivamente, nas quais o intervalo de cristalização ocorre para valores de contração linear bastante diferentes, apesar das fritas começarem a sinterizar praticamente na mesma temperatura (cerca de 750 °C), devido a apresentarem viscosidades da mesma ordem quando fundidas.

Na frita F3 (Figura 20) a devitrificação se inicia por volta de 700 °C (diagrama ATD), antes inclusive do início da contração do material, que se inicia em 750 °C e aumenta muito lentamente até os 920 °C. A partir desta temperatura, aumenta rapidamente a contração e a velocidade de densificação, atingindo-se a maturação em 1100-1120 °C. Pela porcentagem de contração linear que se alcança no ponto

de máxima densificação, aparentemente uma parte importante da fase cristalina formada se dissolve na fase vítrea residual (de baixa viscosidade) acima dos 950 °C.

Na frita F4 (Figura 21), a devitrificação começa em cerca de 775 °C (diagrama ATD), temperatura na qual se verifica uma contração linear de cerca de 0.02. Em 825 °C começa a diminuir a velocidade de contração, que chega quase a parar, em cerca de 870 °C, quando o material atinge praticamente a máxima densificação. A temperatura de maturação, para se obter uma porcentagem considerável de fase cristalina no vidro, estaria próxima de 900 °C, ou seja, uns 200 °C mais baixa que na frita F3, sendo que o intervalo ótimo de maturação compreenderia praticamente desde os 900 até 1050 °C.

Diante do exposto se deduz que a devitrificação sempre exerce influência, em maior ou menor grau, sobre o desenvolvimento do processo de sinterização de um vidro de natureza vitrocrystalina. Por isto, para obter um vidro de qualidade, é conveniente escolher a composição da frita adequadamente para que: a) a camada consolidada comece a sinterizar no momento adequado; b) mantenha uma porosidade aberta suficiente para permitir a saída dos gases que podem se desprender do suporte durante a queima (por oxidação de material orgânico ou por decomposição de carbonatos), em temperaturas compreendidas entre os 800 e 950 °C (para monoqueima); c) devitrifique a porcentagem de cristais desejada no momento adequado (com o tamanho certo); d) se obtenha uma boa maturação nas temperaturas máximas habituais dos ciclos de queima (1100-1150 °C).

Nos exemplos considerados, as fritas F1 (Figura 18) e F4 (Figura 21) poderiam ser utilizadas para biqueima, uma vez que ambas produziram o defeito de furos no vidro se fossem utilizadas para monoqueima de peças de revestimento poroso. Já a frita F3 (Figura 20) visto que a viscosidade de sua fase vítrea residual em 1100 °C deve ser suficientemente baixa para reocupar a estrutura porosa resultante da devitrificação, poderia ser utilizada em monoqueima, pois a camada consolidada mantém uma estrutura muito porosa (CL < 0,05) no intervalo de temperatura de saída dos gases (800-970 °C). A frita F2 (Figura 19) não poderia ser empregada para obter um bom recobrimento vidro em peças de pavimento ou revestimento, uma vez que a 1100-1150 °C conservaria uma elevada porosidade, e a superfície do vidro seria bastante mate, quiçá rugosa e com poros abertos, por não haver ainda atingido sua maturação nesta faixa de temperatura.

Das três últimas fritas estudadas, a frita F4 é a que mais se aproxima ao comportamento desejável para uma frita destinada a obter vidros de natureza vitrocrystalina, se considerarmos exclusivamente o adequado acoplamento entre os processos de devitrificação e densificação. De fato, como podemos observar na Figura 21, quando se inicia a devitrificação, quase já está completa a densificação. Isto quer dizer que as partículas da frita já amoleceram e se

deformaram, encaixando-se melhor entre si, reduzindo os espaços intergranulares. Como conseqüência, quando se atinge a contração máxima (segmento quase horizontal da curva), os cristais que se formam estão cercados de uma fase vítrea residual de baixa viscosidade efetiva, que os envolve. Quando este conjunto é resfriado, resulta em um vidrado de superfície lisa, mais ou menos brilhante, dependendo da viscosidade que tenha a fase líquida residual na temperatura máxima alcançada durante o ciclo de queima.

É importante frisar que a utilização da frita F₄ para a fabricação de peças de revestimento poroso esmaltado, por monoqueima, pode apresentar problemas de furos (bolhas), devido à sua baixa temperatura de selamento, que está em cerca de 840 °C (Figura 21). Para contornar este problema, deveria ser ligeiramente modificada sua composição de forma a deslocar a curva CL-T para zonas de temperaturas mais altas, retardando o início da sinterização, ou fazendo com que a inclinação desta curva seja menor (ou ambas as coisas), de modo que a contração a 950 °C seja da ordem de 0.10-0.12 (ao invés de 0.23), o que garantiria a manutenção de uma estrutura suficientemente aberta ou porosa na camada de vidrado, permitindo a saída dos gases procedentes do suporte através desta camada.

6. Conveniência de se Dispor de um Modelo Cinético Representativo da Cristalização

Para desenvolver adequadamente a devitrificação, de forma controlada, é preciso conhecer a termodinâmica e a cinética do processo. A primeira permite conhecer até que limites o fenômeno pode se desenvolver, e a segunda a velocidade na qual se realizará.

A possibilidade termodinâmica de se desenvolver o fenômeno (fases cristalinas que podem devitrificar, proporção máxima em que se formarão) no intervalo de temperatura escolhido, pode ser deduzida a partir dos correspondentes diagramas de equilíbrio. Entretanto, tendo em vista que as fritas são constituídas por vários componentes, a informação prévia pode ser obtida, de forma aproximada, a partir de diagramas ternários ou quaternários (se os têm) dos óxidos que se encontram em maior proporção na frita de partida. Uma vez prevista a possibilidade de que possa devitrificar uma fase cristalina determinada, para se obter uma informação mais completa e exata, é preciso estudar o equilíbrio do sistema de óxidos completo em questão, nos intervalos de composição e temperatura nos quais interessa desenvolver a devitrificação.

Conhecer a velocidade na qual se desenvolve a devitrificação das fases cristalinas que podem ser formadas a partir de fritas baseadas em um determinado sistema de óxidos, assim como sua dependência da composição e da temperatura, é fundamental para prever o grau de cristalização que

será obtido, partindo destas fritas, quando submetidas a um ciclo térmico determinado. Não basta partir da composição termodinamicamente correta, para obter uma dada fase cristalina, quando se atinge o equilíbrio. É preciso que o processo de cristalização se desenvolva em uma velocidade adequada, para que, durante o ciclo de queima, ao longo do qual varia a temperatura e o tempo de permanência na frita no forno, devitrifique a porcentagem da fase cristalina necessária para que se obtenha o efeito desejado. Tudo isto sem prejudicar o correto desenvolvimento do processo de sinterização que se realiza de forma quase simultânea, como acabamos de comentar no Tópico 5.

Para obter informações sobre o grau de avanço da cristalização com o tempo e a temperatura é preciso realizar um conjunto de experimentos, partindo da frita selecionada, modificando simultaneamente o valor de ambas variáveis de processamento, realizando ensaios em ciclos térmicos com taxas de aquecimento constantes, variando a taxa de ensaio para ensaio. Este procedimento deve ser repetido partindo-se de outras fritas, de composições muito próximas, porém distintas, à da frita padrão ou referência, com a finalidade de se estudar a influência da composição da frita sobre o grau de avanço da cristalização. A partir dos resultados obtidos, pode-se prever empiricamente, de forma aproximada, o grau final de cristalização que será obtido quando uma frita análoga às estudadas for submetida a um ciclo de queima determinado.

Agora, se formos capazes de transformar esta informação experimental em uma ou várias equações que relacionem o grau de cristalização com a temperatura e o tempo de permanência, para uma frita constituída por um dado sistema de óxidos, tendo em conta, ainda, a influência da composição desta frita, disporemos de uma flexibilidade muito maior para realizar os cálculos que permitirão prever o grau de cristalização que será obtido para diferentes condições de operação.

De forma análoga a um sistema químico, a velocidade de devitrificação (ou de cristalização) deve depender, a princípio, da composição (sistema de óxidos presentes na frita e proporção em que se encontram) e da temperatura de operação, sem excluir a possível influência de alguma outra variável, levando-se em conta que a devitrificação é uma transformação heterogênea e que acontecerá, na prática, partindo de um corpo formado por pequenas partículas de frita. Por outro lado, o modelo cinético representativo da velocidade de cristalização deverá levar em conta o mecanismo pelo qual se dá a cristalização, bem como a etapa ou etapas que controlam o processo (incorporação à interface cristal/vidro das unidades estruturais correspondentes, difusão destas através da fase vítrea, reação de componentes da fase vítrea com fases cristalinas ou soluções sólidas intermediárias, etc.). Tendo-se em conta que se tratam de sistemas nos quais as fases cristalinas (intermediárias ou finais) que devitrificam tem composições diferentes da

composição da frita de partida, o fenômeno de transferência de matéria através da fase vítrea residual ou dos cristais que vão sendo formados (no interior das partículas de frita) pode ser o determinante da velocidade de cristalização¹⁸.

Diante disto tudo, será conveniente, pois, propor, em primeiro lugar, um modelo cinético, o quanto mais sensível melhor, que seja suficientemente representativo, a partir do qual se obtenha uma expressão da forma:

$$\text{Velocidade de cristalização} = f(\text{temperatura, composição})$$

Na seqüência, levando-se em conta que a camada de frita, consolidada sobre cada peça cerâmica, se comporta como um sistema físico-químico independente, quando submetida a um tratamento térmico no forno de queima, verificar se pode ser aplicada a equação de conservação de matéria, considerando que se trata de um sistema de reações (ou transformações) intermitente, com a finalidade de obter uma equação diferencial que relacione o grau de avanço da cristalização com a temperatura e o tempo de permanência (ou tempo de queima) da referida camada de frita. Integrando esta equação diferencial, pelo método adequado, será possível prever a variação do grau de cristalização com o tempo e a temperatura, e, portanto, ao longo de um ciclo de queima conhecido, para a frita estudada, caso foram anteriormente determinados experimentalmente os valores dos diferentes parâmetros da equação em questão.

Nos tópicos seguintes, é resumida a forma com a qual se deve operar para se obter a informação que permitirá propor e comprovar a efetividade de um modelo cinético representativo da devitrificação de fases cristalinas a partir de uma dada frita. Este método de operação será aplicado, a título de exemplo, a um sistema de óxidos simples que devitrifica apenas uma fase cristalina, para simplificar o raciocínio a ser seguido.

7. Natureza das Fases Cristalinas que Devitrificam e Ordem Sequencial pela qual são Formadas

Para poder propor um modelo cinético que permita deduzir uma equação ou um conjunto de equações representativas da velocidade em que se desenvolve a devitrificação, é preciso, primeiro, conhecer a natureza da fase ou fases cristalinas que devitrificam e a ordem sequencial em que aparecem e desaparecem (por se transformar em outras ou por se dissolverem na fase vítrea residual), caso sejam várias.

i) Natureza das fases cristalinas que devitrificam

Para conhecer a natureza das fases cristalinas que devitrificam durante o tratamento térmico de uma frita, faz-se da maneira como é descrito a seguir. São preparados corpos-de-prova, conformados por colagem, a partir de partículas da frita com uma distribuição granulométrica previamente selecionada. Estes corpos-de-prova são sub-

metidos a tratamentos térmicos, realizados a taxas de aquecimento constante, até atingir várias temperaturas diferentes, dentro de um intervalo pré-estabelecido, normalmente compreendido entre 750 e 1200 °C. Uma vez atingida a temperatura desejada, submete-se o corpo-de-prova a um resfriamento brusco, para congelar o processo de devitrificação. Nos corpos-de-prova resultantes, faz-se a determinação por DRX (difração de raios-x) da natureza das fases cristalinas presentes, que são confirmadas morfológicamente mediante observação em MEV, com ajuda da técnica analítica de EDX.

Como forma de exemplo, pode-se fazer referência aos difratogramas de raios-X representados na Figura 12 (Parte I), que correspondem a diferentes corpos-de-prova, conformados com partículas de uma frita que pode ser utilizada para obter vidrados brancos e brilhantes de zircônio, que foram tratadas termicamente, com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/minuto, até diferentes temperaturas. Nestes difratogramas podem ser identificadas as fases cristalinas formadas em cada corpo-de-prova. Por outro lado, na Figura 22 é apresentada a micrografia de um corte transversal de um corpo-de-prova, conformado com partículas da mesma frita, tratada a 900 °C durante 320 minutos²⁹. Foram ressaltadas algumas regiões da imagem para uma melhor observação das fases cristalinas formadas, cuja natureza foi determinada através da análise de EDX, confirmado os resultados obtidos via DRX. As estruturas cristalinas identificadas são: zircônia tetragonal, zircônia monoclinica, zircônio e diopsídio. As fritas oferecidas no mercado para a obtenção de vidrados brancos e brilhantes de zircônio são, quiçá, um dos sistemas de óxidos mais complexos, devido ao número de fases cristalinas que devitrificam.

As fritas constituídas por outros sistemas de óxidos, como as que estamos trabalhando, somente podem devitrificar uma ou duas fases cristalinas, sendo, freqüentemente, uma delas precursora da outra. De fato, em sistemas constituídos exclusivamente por MgO-SiO₂-CaO apenas se cristaliza diopsídio (MgCa(SiO₃)₂)³⁰. Ainda, se estiver presente ZnO, pode cristalizar também *petadunita* (CaZn(SiO₃)₂). Em sistemas SiO₂-Al₂O₃-ZnO detecta-se *gahnita* (Al₂O₄Zn) e às vezes uma estrutura cristalina de quartzo β, junto com cristobalita e quartzo α³¹. Partindo de sistemas com composição Mg₂Al₄Si₁₁O₃₀, nota-se a formação de cordierita α e quartzo β³².

Um aspecto muito importante que convém ressaltar é que, nos vidrados de natureza vitrocrystalina que são utilizados para recobrir peças de pavimento e revestimento cerâmicos as fases cristalinas que realmente interessam são as que persistem nas temperaturas máximas habitualmente empregadas nos ciclos de queima (1100-1150 °C), posto que estas fases são as que permanecem no vidrado das peças resultantes e lhe fornecerão suas propriedades técnicas e/ou

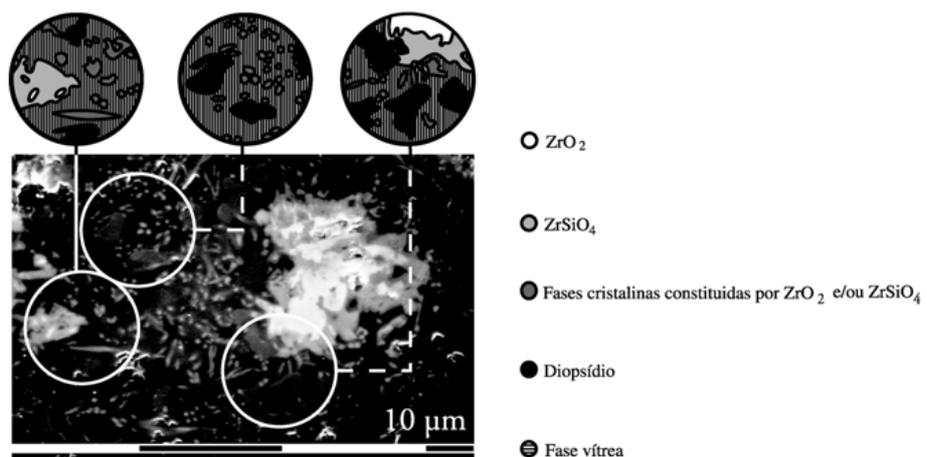


Figura 22. Natureza das fases cristalinas que devitrificam em uma frita de zircônio.

estéticas. De fato, como se pode ver na Figura 12, no caso da frita de zircônio que vem sendo comentada, acima dos 1100 °C apenas remanesce zircônio e algo de diopsídio. Nos outros três sistemas de óxidos citados, tem sido descrito que as únicas fases cristalinas que persistem acima dos 1100 °C são o diopsídio³⁰, a gahnita³¹ e a cordierita³², respectivamente.

ii) Ordem seqüencial em que se formam as fases cristalinas

O método de operação proposto no item anterior para detectar as fases cristalinas que devitrificam pode fornecer informação suficiente para definir se elas vão se formando seqüencialmente ou em paralelo, quando devitrificam várias fases por vez. Para isto, os resultados devem ser representados graficamente no formato “Número de contagem do pico de maior intensidade de cada fase cristalina” em função da temperatura. A forma das curvas obtidas, quando comparadas com as obtidas para sistemas de reações químicas irreversíveis, consecutivas ou paralelas, pode fornecer uma orientação qualitativa sobre o conjunto de transformações que acontecem no sistema de cristalização estudado, e a ordem em que se desenvolvem estas transformações.

Em sistemas de composição $Mg_2Al_4Si_{11}O_{30}$ tem-se observado que se forma, em primeiro lugar, uma solução sólida metaestável, com estrutura cristalina de quartzo β , de composição análoga à da frita ou vidro de partida. Esta solução sólida, por *exsolución* de parte do SiO_2 que contém, se transforma em cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), que é a única fase cristalina que subsiste a 1150 °C³².

Em algumas fritas constituídas pelo sistema de óxidos $SiO_2-Al_2O_3-ZnO$, tem-se observado (Figura 23) a formação de uma solução sólida com estrutura de quartzo β , a partir da qual, parece que se obtém seqüencialmente a gahnita. Também se forma, a temperaturas um pouco mais altas, uma estrutura de quartzo α que parece ser precursora da

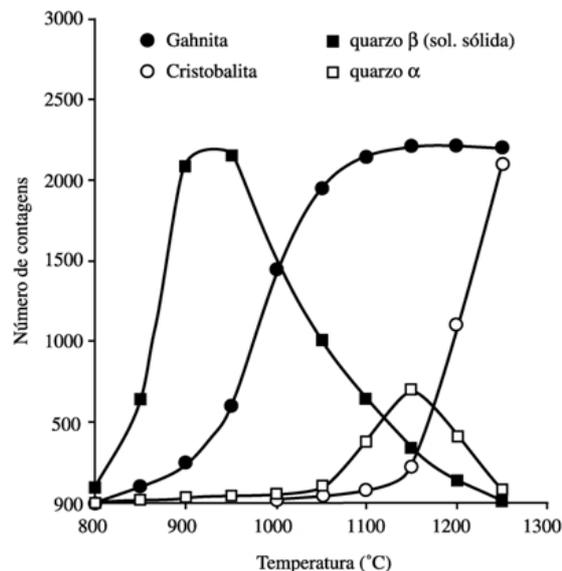


Figura 23. Variação do número de contagens do pico de maior intensidade em função da temperatura (sistema $SiO_2-Al_2O_3-ZnO$ com TiO_2).

cristobalita. Em outras fritas baseadas no mesmo sistema, com composição ligeiramente diferente, somente se observa a formação de gahnita.

Finalmente, no sistema de óxidos da frita industrial que temos estudado (Figura 11, Parte I) se forma *petadunita* (na presença de Zn) e diopsídio, em paralelo com a cristalização seqüencial de zircônia tetragonal, monoclínica e zircônio, nesta ordem.

iii) Aproveitamento da informação experimental para a elaboração de um modelo cinético para a cristalização

Fica evidente que, quanto menor é o número de fases cristalinas que devitrificam, mais simples é o modelo cinético que será empregado para reproduzir o compor-

tamento do sistema. O caso mais simples que pode ser apresentado é o de sistemas nos quais se forma apenas uma fase cristalina, diretamente da fase vítrea, como é o caso dos constituídos por MgO-SiO₂-CaO que devitrificam apenas diopsídio³⁰. No Tópico 8 nos serviremos, a título de exemplo, deste sistema mais simples, para ilustrar o método de operação. Neste sistema, tanto a hipótese de partida, como a interpretação dos resultados, é muito mais simples do que para um sistema em que devitrificam várias fases cristalinas simultaneamente, onde, para interpretar os resultados, é preciso, normalmente, recorrer a certas simplificações a fim de não complicar excessivamente o modelo cinético a ser empregado.

Recordemos que no caso dos vidrados de natureza vitrocrystalina que são utilizados pela indústria de revestimentos cerâmicos o objetivo é predizer o grau de cristalização que alcançará a fase ou fases cristalinas que persistem a 1110-1150 °C, que são as responsáveis pelo efeito (estético ou mecânico) desejado no vidrado. Como consequência, quando se trata de um sistema bastante complexo, sem esquecer a importância de averiguar o que realmente acontece, e tratar de interpretá-lo da forma mais precisa possível, nossa finalidade deve ser, quando a interpretação se complica excessivamente, tratar de resolver o problema, quicá com menor exatidão, porém com maior simplicidade e efetividade, procurando obter uma ou várias expressões matemáticas que permitam reproduzir a variação do grau de cristalização das fases cristalinas principais, em função do tempo e da temperatura, de acordo com o observado experimentalmente.

8. Proposta de um Modelo Cinético e Dedução de uma Correlação entre o Grau de Cristalinidade, a Temperatura e o Tempo de Tratamento Térmico

A forma e a posição das curvas que são obtidas ao se representar o “Número de contagens do pico de maior intensidade” correspondente à fase ou fases cristalinas que devitrificam, frente ao tempo (temperatura constante) ou frente à temperatura (taxa de aquecimento constante), proporcionam informação acerca da complexidade do processo de cristalização. Quanto menos complicado for o processo de cristalização, mais simples será o modelo cinético que será desenvolvido para interpretar os resultados experimentais.

A seguir, será proposta a metodologia a ser adotada para a obtenção de uma expressão matemática que relacione a quantidade de fase cristalina que devitrificará, o tempo de tratamento térmico e a temperatura.

Para ilustrar o método, recorreremos ao emprego do sistema de óxidos MgO-SiO₂-CaO, que devitrifica apenas uma fase cristalina (diopsídio), a fim de que resulte um modelo cinético pouco complexo que dê lugar a um algo-

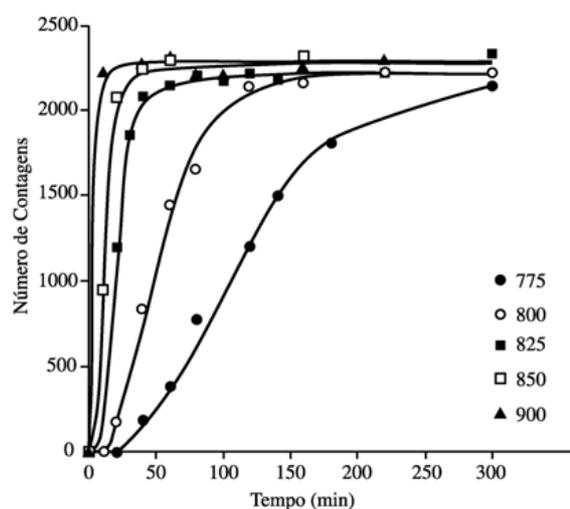


Figura 24. Variação do número de contagens do pico de máxima intensidade do diopsídio em função do tempo de queima, para várias temperaturas.

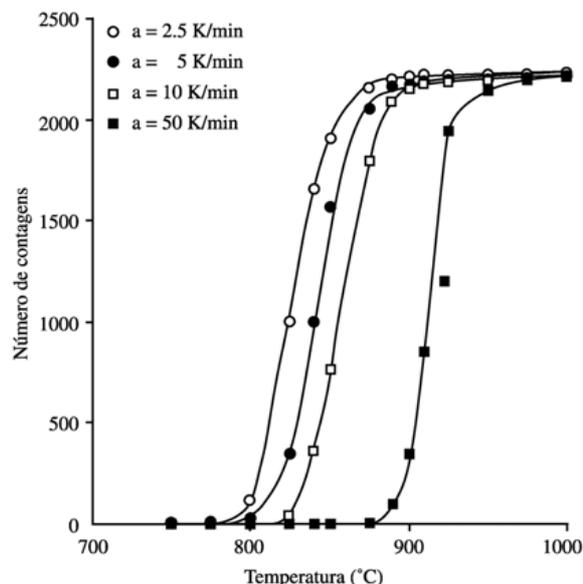


Figura 25. Variação do número de contagens do pico de máxima intensidade do diopsídio em função da temperatura, para várias taxas de aquecimento.

ritmo relativamente simples, com a intenção de facilitar a discussão.

i) Fase experimental

Partindo de corpos-de-prova obtidos por colagem, com partículas da frita escolhida no tamanho determinado, terão de ser realizadas várias séries de ensaios à temperatura constante e à velocidade de aquecimento constante.

Os resultados obtidos em ambos casos são representados na forma “Número de contagens do pico de máxima intensidade” (DRX), ou qualquer outra magnitude representativa da quantidade de fase cristalina formada, em

função do “Tempo de tratamento” ou permanência do corpo-de-prova (para os ensaios realizados à temperatura constante) ou em função da “Temperatura” (para os ensaios realizados à taxa de aquecimento constante).

A título de exemplo, nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as representações obtidas ao se aplicar a metodologia descrita a corpos-de-prova conformados com partículas de uma frita, baseada no sistema de óxidos MgO-SiO₂-CaO, que devitrifica diopsídio³⁰.

ii) Proposta de um modelo cinético

De acordo com a forma das curvas obtidas, haverá de se propor um modelo cinético baseado em hipóteses que tenham uma certa lógica. No caso do sistema de óxidos MgO-SiO₂-CaO, foram testados vários modelos diferentes que apresentaram bons resultados. De todos eles, foi selecionado um que se baseia na hipótese de que a velocidade de cristalização está controlada (devido ao fato de ser a etapa mais lenta) pela difusão da unidade estrutural MgCa(SiO₃)₂, desde o seio da fase vítrea até a interface cristal/vidro. É considerado que a formação da unidade estrutural (A_u) no seio do vidro, e sua incorporação ao cristal, uma vez alcançada a interface cristal/vidro, são etapas que se desenvolvem com maior rapidez que a difusão mencionada.

De acordo com esta hipótese, a velocidade de cristalização, referente a um único cristal, pode ser expressa mediante uma equação da forma:

$$r_u = S_c \cdot \Psi_u = S_c \cdot \frac{D_{ef}}{\delta_{ef}} \cdot (c_u^v - c_u^{ve}) \quad \frac{mol A_u}{min \cdot m^2} \quad (1)$$

Onde:

- S_c = Superfície do cristal (área da interface cristal/vidro, m²),
- Ψ_u = Densidade de fluxo de matéria (mol A_u/min·m²),
- D_{ef} = Difusividade efetiva de A_u através da fase vítrea (m²/min),
- δ_{ef} = Espessura da película laminar hipotética (m),
- c_u^v = Concentração média de A_u no seio da fase vítrea (mol A_u/m³),
- c_u^{ve} = Concentração de A_u na fase vítrea junto à interface vidro/cristal (mol A_u/m³),
- r_u = Velocidade de cristalização, referente a apenas um cristal (mol A_u/min).

Aceitando que são cumpridas as seguintes hipóteses:

- a) r_u tem o mesmo valor, em cada instante, para todos os cristais presentes que, por isto, crescem da mesma forma;
 - b) O número de centros de crescimento ou centros ativos (n*) é constante, pois foi constatado que a nucleação neste sistema é heterogênea e superficial;
 - c) S_c é proporcional ao expoente 2/3 do volume ocupado pelos cristais;
 - d) O volume do corpo-de-prova praticamente não varia durante a devitrificação (ver Figuras 19, 20 e 21);
- e aplicando a todo o corpo-de-prova a equação de conservação da matéria, referente à unidade estrutural A_u

contida na fase vítrea do corpo-de-prova, durante seu tratamento térmico, tendo em vista que se trata de um sistema fechado (intermitente), e considerando que o número de contagens (α_c) medido por DRX é proporcional ao número de mols da unidade estrutural que cristalizou, se obtém finalmente a equação:

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = K \cdot \alpha_c^{2/3} [\alpha_{ce} - \alpha_c] \quad (2)$$

onde:

α_c = número de contagens correspondente ao pico de máxima intensidade do diopsídio,

α_{ce} = número de contagens que corresponde à máxima quantidade de diopsídio que pode ser obtida em cada temperatura, que corresponderá ao equilíbrio de cristalização para este sistema vidro/cristal, para cada temperatura,

t = tempo de duração do tratamento térmico do corpo-de-prova,

K = constante que engloba várias magnitudes e que depende da temperatura.

iii) Cálculo de K e α_{ce} para cada temperatura

Através de um procedimento iterativo, integrando a equação diferencial anterior pelo método de Runge-Kutta de 4^a ordem, com a ajuda de um computador, vão sendo testados diferentes valores de K, uma vez que se conhece o valor aproximado de α_{ce}, que está próximo do valor máximo obtido experimentalmente, para cada seqüência de ensaios à temperatura constante. Os valores de K e α_{ce} adequados são obtidos quando a curva integrada coincide com os pontos experimentais (Figura 26). Este procedimento se repete para cada série isotérmica de experimentos realizada, obtendo-se os valores de K e α_{ce} correspondentes à cada uma das temperaturas estudadas.

A seguir são ajustados os valores de K a uma equação exponencial do tipo Arrhenius:

$$K = A \cdot \exp \left[-\frac{E}{R \cdot T} \right] \quad (3)$$

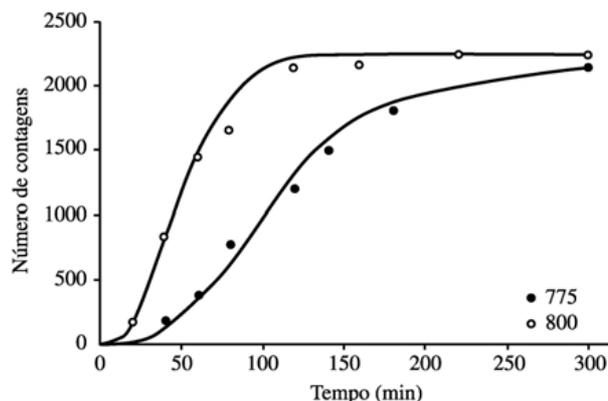


Figura 26. Ajuste do modelo proposto aos experimentos isotérmicos.

Se for obtido um bom ajuste, o modelo proposto parece viável, uma vez que se adaptou aos resultados obtidos nas séries isotérmicas de experimentos realizadas em diferentes temperaturas. Neste caso, se calcula, então, os valores dos parâmetros A e E.

Também deve-se tentar obter uma correlação entre α_c e T, que se possa introduzir na Equação 2.

iv) Confirmação da efetividade do modelo. Aplicação aos resultados obtidos nas séries de experimentos em velocidade de aquecimento constante

Das Equações (2) e (3) pode-se obter uma equação da forma:

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = A \cdot \exp \left[-\frac{E}{R \cdot T} \right] \cdot \alpha_c^{2/3} [\alpha_c(T) - \alpha_c] \quad (4)$$

Antes de usar esta equação para prever a variação do grau de cristalização da fase cristalina (diopsídio) em função da temperatura e do tempo, ao longo de um ciclo de queima dos que normalmente se utiliza na indústria de pavimento e revestimento cerâmicos, é conveniente comprovar sua efetividade para reproduzir os resultados obtidos nas séries de experimentos realizadas com diferentes velocidades de aquecimento. Para poder integrar a Equação 4 é preciso colocar a variável T que nela aparece em função do tempo de permanência do corpo-de-prova no forno (t). A relação que existe entre ambas variáveis é da forma¹⁰:

$$T = T_0 + a \cdot t + \Delta T \quad (5)$$

onde:

T = temperatura do corpo-de-prova (K),

T₀ = temperatura marcada pelo termopar colocado no interior do forno quando nele são colocados os corpos-de-prova, no início de cada série de ensaios (K),

a = velocidade de aquecimento utilizada em cada série de experimentos (K/min),

t = tempo transcorrido desde a introdução do corpo-de-prova até sua saída do forno,

ΔT = valor médio da diferença entre a temperatura da superfície do corpo-de-prova e a temperatura medida pelo termopar situado no interior do forno (K). É determinada experimentalmente.

Das Equações (4) e (5) resulta:

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = A \cdot \exp \left[\frac{E/R}{T_0 + a \cdot t + \Delta T} \right] \cdot \alpha_c^{2/3} [\alpha_c(T) - \alpha_c] \quad (6)$$

onde A e E foram determinados a partir dos resultados das séries isotérmicas de experimentos, e T₀ e ΔT foram obtidos experimentalmente. Com respeito a α_c (T), quando se pode obter uma expressão tipo $\alpha_c = f(T)$ que possa ser substituída na Equação 6, levando-se em conta a Equação 5, é melhor. Caso isto não seja possível, se utiliza o valor de α_c máximo obtido nos ensaios isotérmicos.

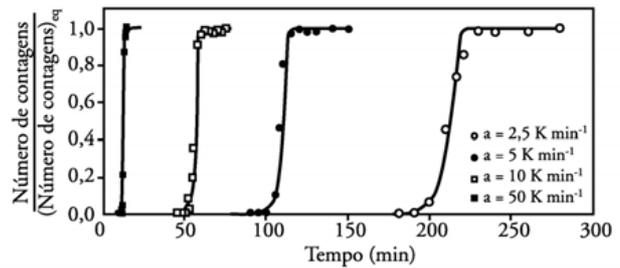


Figura 27. Ajuste do modelo proposto aos experimentos não-isotérmicos.

Integrando esta equação, para os valores de velocidade de aquecimento (a) utilizados nas séries de experimentos não-isotérmicos, partindo das condições de contorno [t = 0; $\alpha_c = 1$], foram obtidas as curvas contínuas representadas na Figura 27, onde são comparadas com os resultados experimentais, que estão representados por pontos³⁰. Como se pode ver, a concordância é muito boa, o que confirma a validade do método proposto, e, portanto, da Equação 6 para prever a evolução do grau de cristalização com o tempo e a temperatura.

v) Utilidade de uma equação como a (6) para prever o grau de avanço da cristalização durante a queima de uma camada de vidro (em monoqueima ou biqueima)

Posto que a Equação 6 é aplicável, tanto às séries de experimentos em temperatura constante com às séries de experimentos em velocidade de aquecimento constante, deve também poder ser utilizada para calcular o grau de cristalização que será obtido ao queimar uma camada consolidada de partículas da frita estudada, com distribuição granulométrica idêntica à empregada na confecção dos corpos-de-prova dos ensaios, sempre que seja conhecido o correspondente diagrama temperatura/tempo do ciclo de queima correspondente, se utilize os valores de A, E e α_c (T) deduzidos experimentalmente e sejam conhecidos ou previamente determinados os valores de T₀ e ΔT da Equação 6.

O procedimento consiste em decompor o ciclo de queima industrial em segmentos de velocidade de aquecimento constante e de temperatura constante, e integrando a Equação 6 ao longo de cada segmento, calculando o valor do número de contagens (ou outra magnitude representativa da quantidade de fase cristalina formada) que é obtido ao final do intervalo de temperatura máxima do ciclo de queima, ou seja, quando se inicia a fase de resfriamento.

Aplicando este método à frita e ao tamanho de partícula do exemplo que está sendo considerado, e utilizando para os parâmetros A e E/R os valores³⁰: A = 2,0 x 10¹³; E/R = 41350 (K), se coloca a Equação 6 na forma:

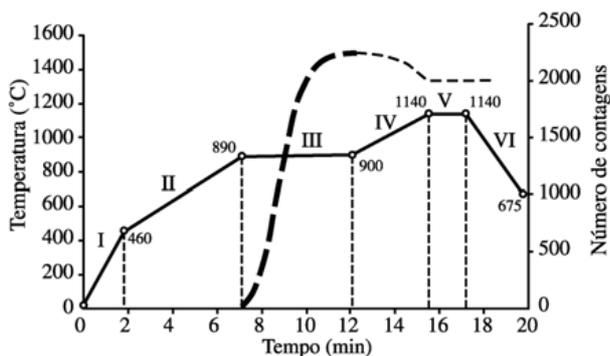


Figura 28. Previsão da variação do conteúdo de diopsídio da frita em função do ciclo de queima industrial a que é submetido.

$$\frac{d\alpha_c}{dt} = (\alpha_c)^{2/3} \cdot (\alpha_{ce} - \alpha_c) \cdot A \cdot \exp \left[\frac{E/R}{T_0 + \Delta T + a \cdot 9t - t_0} \right] \quad (7)$$

Para realizar a integração, em cada segmento, substituiu-se T_0 pela temperatura referente ao início do segmento, e t_0 pelo tempo transcorrido (min) desde o começo do ciclo de queima até o início do segmento em questão, a é substituído pela velocidade de aquecimento correspondente ao segmento considerado (zero se for isotérmico) e ΔT deve ser substituído por seu valor (se for conhecido), que há de ser determinado experimentalmente. Nas condições mais desfavoráveis pode-se realizar os ensaios com $\Delta T = 0$, para ver se é possível alcançar o grau de cristalização desejado.

Na Figura 28 se apresenta um ciclo de queima industrial, característico de peças de revestimento poroso esmaltado de monoqueima (linha contínua), ao qual se aplicou o método descrito. Na mesma Figura 28, foi representado (pontilhado de traço grosso) a curva $\alpha_c = f(t)$ obtida da integração da Equação 7, até 900 °C, admitindo-se que $\alpha_{ce} = 2250$, que é o valor obtido para esta variável nos experimentos isotérmicos realizados a 900 °C. O restante da curva foi construído com base nos valores experimentais de α_{ce} calculados para 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 °C, respectivamente. Como se pode ver, no início do segmento IV do ciclo de queima, e muito antes do início do segmento horizontal de temperatura máxima do ciclo, foi atingido o máximo “Número de contagens do pico de maior intensidade” do diopsídio $\alpha_{ce} = 2250$, que corresponde à temperatura de 900 °C e que foi utilizado como valor constante na Equação 7 até $t = 12.5$ min (tempo para que o forno alcance esta temperatura).

O resultado obtido demonstra que, no caso da frita estudada, foi atingido tranquilamente ao longo do ciclo de queima estudado, o maior grau de cristalização possível, apesar do ciclo estudado ter sido escolhido dentre os mais curtos que se podem empregar na indústria, para avaliarmos o caso mais desfavorável. O problema, neste exemplo, é que os cristais formados se dissolvem parcialmente entre 950 e

1140 °C, de modo que sua porcentagem é um pouco reduzida no vidrado final.

Referências Bibliográficas

1. Shaw, K. *Ceramic Glazes*. Applied Science. Londres: Elsevier Publishing, 1971.
2. Taylor, J.R.; Bull, A.C. *Ceramic Glaze technology*. Oxford: Pergamon Press, 1986.
3. McMillan, P.W. *The glass phase in glass-ceramics*. Glass Tech., 15[1], 5-15, 1974.
4. Beall, G.H. *Microstruture of glass-ceramics and photosensitive glasses*. Verres Refract., 32[4], 517-522.
5. Parmelle, C.W. *Ceramic glazes*. Pennsylvania: Cahners Publishing, 1973.
6. Singer, F.; German, W.L. *Vidriados cerámicos*. Barcelona: La productora de Bórax y A.Q.S.A., 1960.
7. Aparisi, J.; Nuñez, M.V.; Moreno, A.; Orts, M.J. *Separación de fases en vidriados de monococción porosa (I)*. Técnica Cerámica. 211, 129-137, 1993.
8. Aparisi, J.; Nuñez, M.V.; Moreno, A.; Orts, M.J. *Separación de fases en vidriados de monococción porosa (y II)*. Técnica Cerámica. 212, 210-215, 1993.
9. PROD'HOMME, L. *Light scattering by phase-separated glasses*. Verres et Refract. 22(6), 604-613, 1968.
10. Amoros, J.L.; Escardino, A.; Orts, M.J.; Moreno, A. *Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture. Part I. Crystallization mechanism*. Brit. Ceram. Trans., 93(6), 224-228, 1994.
11. Jacobs, C.W.F. *Opacifying crystalline phases present in zirconium-type glazes*. J. Am Ceram. Soc. 17(3), 216-220, 1954.
12. Booth, F.T.; Peel, G.N. *The principles of glaze opacification with zirconium silicate*. Trans. Brit. Ceram. Soc. 58(9), 532-564, 1959.
13. Jurine, H. *X-ray investigaion of glazes containing zirconia*. Science of Ceramics. Vol.I London: Academic Press. 1962, p. 35-49.
14. Shelke, K.H.L.; Tauber, A. *A high-temperature x-ray diffraction study of zircon-containing glaze frits*. Trans. Brit. Ceram. Soc. 68(2), 53-56, 1969.
15. Kvyatkovskaya, K.K.; Grum-Crzhimailo, O.S.; Mitrokhin, V.S. *The crystallization of zircon in glazes*. Steklo i Keramika, 12, 24-25, 1974.
16. Grum-Grzhimailo, O.S.; Kvyatkovskaya, K.K.; Kondrasheva, E.F. *Fusible zircon glazes based on glassfiber waste*. Steklo i Keramika, 1, 27-28, 1992.
17. Grum-Grzhimailo, O.S.; Kvyatkovskaya, K.K.; Savvateeva, L.M. *Crystallization of zircon in high-boron zircon glazes*. Steklo i Keramika, 6, 21-23, 1977.
18. Kingery, W.D.; Bower, H.K.; Uhlmann, D.R. *Introduction to ceramics 2nd*. Ed., New York: Jhon Wiley & Sons, 1976.

19. Beall, G.H. *Glass ceramic: recent developments and applications*. En: *Nucleation and crystallization in glasses and liquids*. Editado por Weinberg, M.C. Westerville: The American Ceramic Society, 1993, p. 241-266. Ceramic Transactions, vol. 30.
20. Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. *Materials science and technology*. Vol 11, Structure and properties of ceramics. Weinheim: VCH, 1994.
21. Stookey, S.D.; Mauer, R.D. *Progress in Ceramic Science*. Pergamon Press, 1961. Vol.2, *Catalyzed crystallization of glass-theory and practice*.
22. Beall, G.H.; Hench, L.L.; Friedman, S.W., eds. *Nucleation and crystallization in glasses*. The American Ceramic Society, 1972, pp. 251-261.
23. Mac Dowell, J.F.; Beall, G.H. *J. Am. Ceram. Soc.* 52(1), 17 (1969).
24. Stewart, D.R. *Concepts of glass ceramics* in L.d. Pye and co-eds. *Introduction to glass science*. Plenum Press, New York, 1972, pp. 237-271.
25. ATC. Noticiario informativo de la Asociación. Trabajos pesentados a los Alfa de Oro Cevisama'94. *Cerámica Información*, 197, 50-53, 1994.
26. Moreno, A. Tesis Doctoral, Universitat Jaume I. Castellón, España. 1994.
27. Gozalbo, A.; Amoros, J.L.; Escardino, A.; Ibañes, M.J. *Influence of microstructure on indentation hardness of a ZnO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramic*. *Brit. Ceram. Trans.* 93(4), 137-140, 1994.
28. Projeto intitulado "Estudio de las propiedades mecánicas y superficiales de recubrimientos vidriados de piezas cerámicas" Sendo desenvolvido no ITC, fomentado pelo I+D Precompetitiva de la Generalitat Valenciana.
29. Escardino, A.; Moreno, A.; Amoros, J.L.; Gozalbo, A.; Aparici, J.; Sanchez, L.F. *Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio*. IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón. Marzo, 1996 (apresentada e aprovada).
30. Feliu, C.; Tese de doutoramento; Universitat Jaume I, Castellón, España. Será apresentada no 1 ° Semestre de 1996.
31. Gozalbo, A.; Tese de doutoramento; Universitat Jaume I, Castellón, España. Será apresentada no 2 ° Semestre de 1996.
32. Winter, W.; Berger, A.; Müller, G.; Pannhorst, W. *TEM Investigation on Cordierite Crystallization from a Glass Powder with composition Mg₂Al₄Si₁₁O₃₀*. *J.Eur.Cerm.Soc.* 15, 65-70, 1995.