

Desenvolvimento de Vidrados Vitrocerâmicos com Propriedades Antiderrapantes para Placas de Grês Porcelânico

R. J. Rincón^a, M. P. Benet^b, J. Juárez^c, C. Cabezón^c,

J. M. Pedra^c, J. B. Carda^b, J. Martínez^c

^aCentro de Catálise Heterogênea, Universidade Nacional da Colômbia – UNAL, Carrera, 45, Edifício Uriel Gutiérrez, Bogotá, Colombia

^bDepartamento de Química Inorgânica e Orgânica, Universidade Jaume I – UJI, Av. de Vicent Sos Baynat, s/n, 12071 Castellón, Espanha

^cquimiCER S.A., Carretera Onda, Ribesalbes km 5, 12200 Castellón, Espanha

Resumo: A resistência ao escorregamento é uma característica mecânica que deve ser avaliada na seleção de um revestimento cerâmico, tendo-se sempre em conta a aplicação à qual será destinado. O aumento do uso de revestimentos cerâmicos em locais públicos, ambientes externos e/ou úmidos resultou em uma demanda cada vez maior pelo mercado por uma elevada resistência ao escorregamento como requisito básico de segurança, do que derivam requisitos de responsabilidade civil. Para resolver este problema têm sido desenvolvidos vidrados que permitem modificar o acabamento superficial dos revestimentos, adequando suas características de resistência ao escorregamento às exigências necessárias a qualquer tipo de aplicação. O efeito antiderrapante origina-se em parte pela devitrificação no interior do vidrado vitrocerâmico de fases cristalinas do sistema quaternário CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. Tanto as fases devitrificadas como a quantidade de cristais foram estudadas e controladas mediante DRX, MEV e ATD/TG. Uma vez caracterizados os sistemas vitrocerâmicos selecionados, foram aplicados em placas de grês e grês porcelânico por via úmida (serigrafias e barbotinas) e por via seca (granilhas) e foram determinadas as propriedades superficiais destes sistemas.

Palavras-chave: vitrocerâmicos, grês porcelânico, resistência ao escorregamento.

1. Introdução

Durante os últimos anos aumentou a preocupação e o interesse do setor cerâmico pela obtenção de novos materiais vitrocerâmicos que apresentem melhores características técnicas e estéticas em comparação com outros tipos de vidrados tradicionais, permitindo a obtenção de produtos de maior qualidade e, conseqüentemente, com maior valor agregado.

A partir do desenvolvimento de fritas vitrocerâmicas de base foi possível preparar uma série de materiais com características inovadoras que conjugam elevadas características técnicas com características estéticas, com capacidade de fazer frente às atuais exigências comerciais focada na necessidade de criar valor agregado mediante uma forte personalização da placa de grês porcelânico.

Uma das características técnicas demandadas na atualidade é o efeito antiderrapante dos materiais, pois recentemente há uma nova normativa sobre usos em solos públicos e de alto trânsito^{1a,1b,2}. Os denominados vidrados vitrocerâmicos cobrem esta necessidade, pois são um tipo de material que por sua natureza reúnem as propriedades de cristais e vidros, melhoram as propriedades mecânicas e permitem o uso de diferentes aspectos estéticos. Quer dizer, constituem uma nova geração de vidrados onde se formam cristais no interior da própria fase vítrea, depois de serem submetidos aos correspondentes tratamentos térmicos. Além disso, o aspecto mais importante no desenvolvimento dos sistemas vitrocerâmicos compatíveis com as características tecnológicas da produção do grês porcelânico é aquele relativo à estabilidade térmica e química das fases cristalinas formadas durante o processo de cristalização^{3,4}.

Neste sentido, há a possibilidade de se poder projetar e melhorar as características tecnológicas destes materiais controlando-se os processos de nucleação e cristalização das composições vítreas, estando então relacionadas às características técnicas com a natureza,

número e tamanho dos cristais originados⁵. A devitrificação controlada de fases cristalinas leva-se a cabo em duas etapas: a etapa de nucleação em que se formam os germens cristalinos sobre os quais cresce a fase cristalina por deposição de material sobre eles na etapa de crescimento⁴.

Dependendo da natureza dos núcleos pode-se falar de nucleação homogênea, quando os núcleos originam-se a partir do próprio fundido, tendo a mesma composição química da fase cristalina formada; ou de nucleação heterogênea quando os cristais crescem a partir de partículas ou interfaces estranhas ao fundido. Na realidade, qualquer fase contém algum defeito, então a nucleação homogênea é muito difícil de ocorrer.

O tamanho e a quantidade de cristais produzidos podem ser controlados pelas velocidades de nucleação e crescimento. Assim, ao se desejar obter muitos cristais, porém pequenos, deve-se favorecer a velocidade de nucleação frente à de crescimento; ao contrário, ao se desejar obter poucos cristais, mas de grande tamanho, deve-se favorecer a velocidade de crescimento⁵. Pelo exposto, para lograr uma devitrificação controlada dos vidros é essencial controlar tanto a composição química do vidrado pelo estudo do diagrama de equilíbrio de estabilidade de fases como o tratamento térmico aplicado.

A devitrificação de um vidrado pode ser favorecida pela introdução de agentes nucleantes. Os agentes nucleantes são substâncias de alta solubilidade no vidro à elevada temperatura, mas durante o resfriamento sua solubilidade diminui facilitando sua segregação e formando descontinuidades na rede vítrea que darão lugar a núcleos de cristalização sobre os quais se deposita a fase cristalina majoritária⁶.

Deste modo, o objetivo principal do presente trabalho é síntese e caracterização de vidrados vitrocerâmicos baseados nos sistemas

SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO (CMAS) e SiO₂-Al₂O₃-MgO (MAS) por sua capacidade de desenvolver a fase cristalina cordierita α (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂), também conhecida como indialita, que melhora as propriedades de atrito na superfície, obtendo-se assim vidrados antiderrapantes. Esta fase foi amplamente estudada por diversos autores por sua capacidade de melhorar as propriedades químicas e mecânicas dos vidrados nos quais se desenvolvem⁷⁻¹³. A cordierita, segundo a bibliografia consultada, é um importante material técnico aplicado em uma grande variedade de áreas; este material e os vidrados vitrocerâmicos baseados nele são bem conhecidos por sua baixa constante dielétrica, elevada resistividade, elevada estabilidade térmica e química e um coeficiente de expansão térmica muito baixo.

Pretende-se estudar o efeito da quantidade de nucleante, neste caso óxido de titânio, no desenvolvimento de vidrados vitrocerâmicos baseados na cordierita, principalmente com o propósito de se obter a maior quantidade de cordierita, sem nenhuma fase cristalina secundária além de pequenos cristais com morfologias bem definidas.

Para a realização deste objetivo principal foi definida uma série de objetivos concretos, que são:

- Estudo da fase cristalina cordierita 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂ segundo diagramas de fases;
- Estudo e caracterização das fritas;
- Desenvolvimento de vidrados vitrocerâmicos a partir das fritas obtidas, assim como o estudo e caracterização destes materiais vitrocerâmicos;
- Estudo da influência da quantidade de óxido de titânio na quantidade de fase cristalina desenvolvida;
- Aplicação dos vidrados preparados sobre placas cerâmicas de grês porcelânico e caracterização de suas propriedades físicas e químicas assim como os parâmetros de qualidade que permitam sua utilização industrial; e
- Caracterização das propriedades antiderrapantes dos sistemas desenvolvidos, segundo normativas.

2. Metodologia Experimental

2.1. Síntese das fritas

2.1.1. Composições estudadas

A partir do estudo dos diagramas de equilíbrio de fases de cada um dos sistemas óxidos¹³, foi estabelecido o intervalo de composições no qual se baseia este trabalho. Foram selecionados como agentes nucleante e fundentes óxido de titânio e óxidos de boro e sódio, respectivamente, em pequeno percentual na formulação, com o intuito de diminuir as temperaturas de nucleação das fases a serem sintetizadas e favorecer a formação de cristais de cordierita depois de um tratamento térmico controlado.

Na Tabela 1 são mostradas as composições das fritas formuladas para o desenvolvimento de vidrados vitrocerâmicos com capacidade de devitrificar cordierita com as quais se trabalhou para cada sistema óxido. As fritas formuladas a partir do sistema MAS foram referenciadas como F1-3-5-6-7-9 e as do sistema CMAS como F2-4-8-10, diferenciando-se em cada sistema pelo teor de óxido de titânio e óxido de sódio.

2.2. Obtenção dos vidrados vitrocerâmicos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento dos diferentes vidrados é resumida na Figura 1.

A partir das fritas vitrocerâmicas de base, foram preparados os vidrados de duas formas distintas em função da sua posterior forma de aplicação. Por um lado, as fritas foram moídas a seco até se obter um pó com tamanho de partícula inferior a 90 µm que foram aplicados sobre suportes de grês porcelânico mediante um processo de prensagem, e por outro, foram moídas por via úmida junto com aditivos distintos, e

Tabela 1. Composições das fritas expressas em % em massa de óxidos.

Óxido	MAS (% massa)	CMAS (% massa)
SiO ₂	60-70	50-60
Al ₂ O ₃	20-25	20-30
CaO	0-5	0-5
MgO	9-15	9-15
TiO ₂	1-5	1-5
Na ₂ O ₃	0-3	0-3
B ₂ O ₃	1-5	1-5

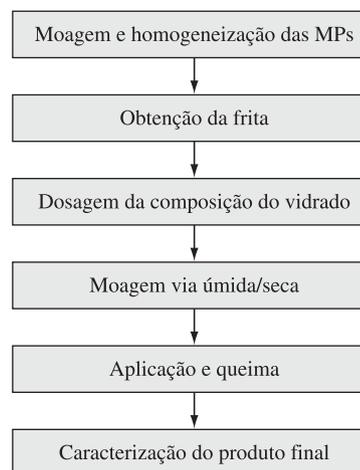


Figura 1. Diagrama de fluxo utilizado no desenvolvimento dos vidrados vitrocerâmicos.

a barbotinas resultante foi aplicada sobre o suporte. A série de vidrados aplicada a seco foi denominada ES e a aplicada a úmido EH.

2.3. Tratamentos térmicos

2.3.1. Tratamentos térmicos realizados nas fritas sintetizadas

As fritas mais refratárias (segundo ensaios de fusão) foram moídas e, por prensagem à pressão de 100 MPa, foram preparados corpos de prova. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos a uma série de calcinações a diferentes temperaturas com o objetivo de estudar a capacidade das fritas de gerarem as fases cristalinas desejadas. O ciclo térmico aplicado foi o aquecimento em um forno elétrico a uma velocidade de 25 °C/min até, segundo o caso, temperaturas máximas de 900, 1000, 1050, 1100 e 1200 °C, com um tempo de permanência na máxima temperatura de 5 minutos, seguido de resfriamento a 25 °C/min.

2.3.2. Desenvolvimento dos vidrados vitrocerâmicos

As peças cerâmicas vidradas com os vidrados EH1-EH10 foram submetidas a ciclos térmicos industriais de monoqueima de grês porcelânico, quer dizer à temperatura máxima de 1200 °C e um tempo total de 50 minutos. Em tempo, os corpos de prova vidrados por prensagem a seco em laboratório com os vidrados ES1-ES10 foram submetidos a um ciclo térmico em forno elétrico de laboratório que simula um ciclo térmico industrial de grês porcelânico a uma temperatura máxima de 1185 °C.

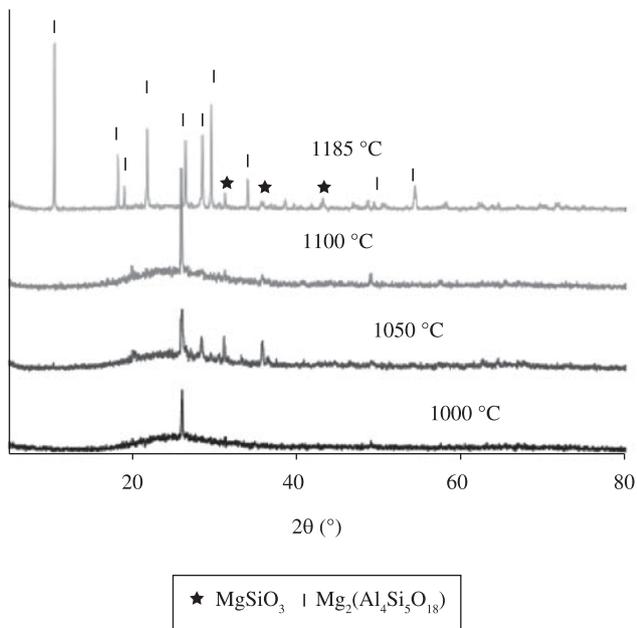


Figura 2. DRX da frita F3 tratada a diferentes temperaturas.

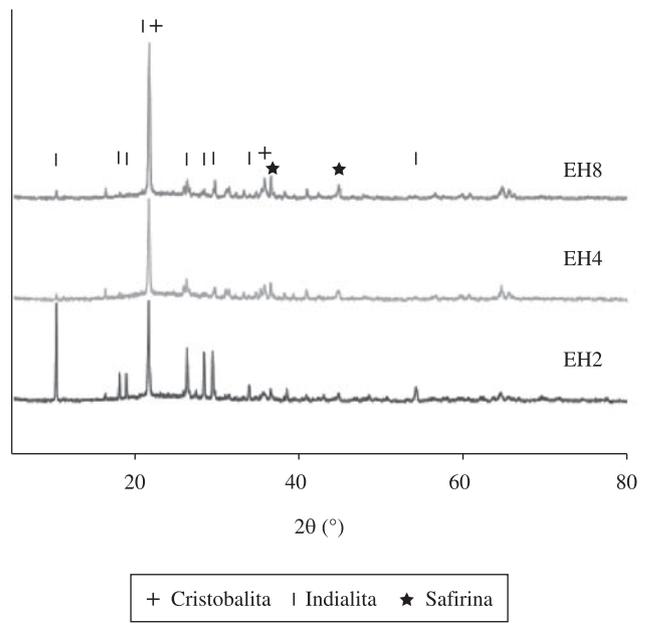


Figura 4. DRX dos vidrados EH2, EH4 e EH8 (ciclo de 1200 °C).

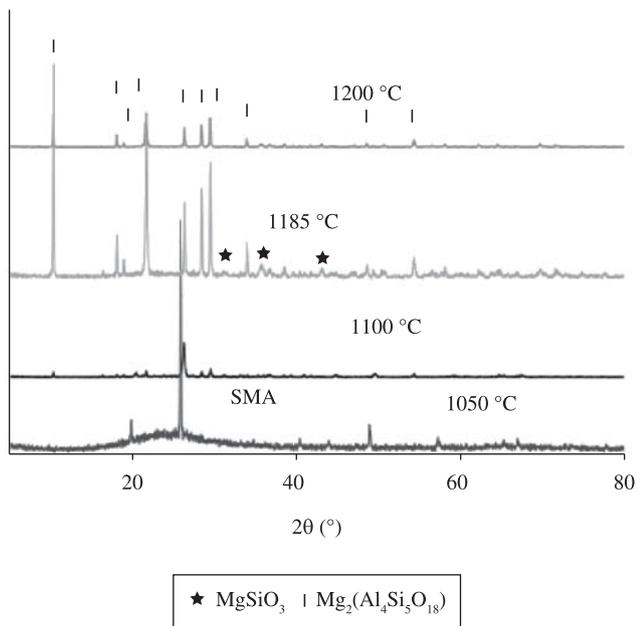


Figura 3. DRX da frita F4 tratada a diferentes temperaturas.

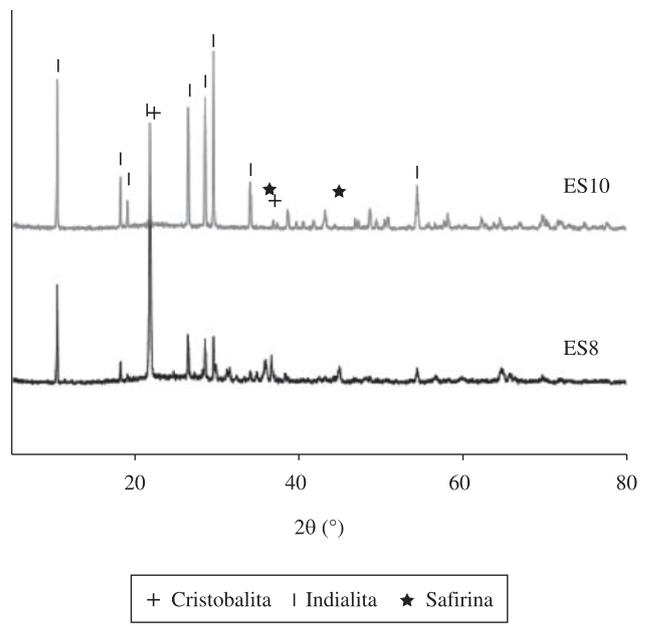


Figura 5. DRX dos vidrados ES8 e ES10 (ciclo de 1185 °C).

Tabela 2. Temperaturas características e coeficientes das fritas.

Amostra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
T_g (°C)	756	751	753	742	733	704	737	723	729	720
T_{sinter} (°C)	888	936	904	944	888	872	912	952	912	944
T_{esfera} (°C)	1176	-	1216	-	1232	1216	1232	-	1244	1304
$T_{fusão}$ (°C)	1272	1384	1288	1368	1288	1296	1320	>1400	1304	1376
CET (50-300)	51,6	40,9	44,5	42,1	51,3	59,9	55,8	78,0	51,5	61,9

2.4. Técnicas de caracterização utilizadas

Para a correta caracterização dos materiais desenvolvidos no presente trabalho em escala de laboratório, assim como para a medida de suas propriedades, foi feito uso das seguintes técnicas instrumentais e analíticas:

- Difração de raios X (DRX): O equipamento utilizado foi um difratômetro modelo D4 Endeavour (Brooker AXS) com ânodo de cobre. As medidas foram realizadas a uma intensidade de 20 mA e uma voltagem de 40 kV, em um intervalo 2θ de 5 a 70° . O tempo de aquisição de dados foi de 3 segundos por passo e a velocidade do goniômetro foi de $0,03^\circ 2\theta/2$. Foi utilizada esta técnica para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais utilizados;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por dispersão de energias de raios X (EDS): foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 440i com microanálise de dispersão de energias de raios X modelo Linx ISIS da Oxford com detector de elétrons retro-espalhados e secundários. As condições utilizadas para a obtenção das

diferentes microanálises foram voltagem de operação de 20 kV e intensidade de corrente no filamento de 2000 pA;

- Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG): para o estudo da evolução térmica das fritas foi utilizado um equipamento Mettler-Toledo modelo TGA/STDA 851e simultâneo;
- Análise dilatométrica: dilatômetro Bähr Thermoanalyse DIL 801 L para se obter os coeficientes dilatométricos das fritas; e
- Microscopia de aquecimento: Misura HSM 1600-80, para o estudo da evolução das fritas com a temperatura (de 25 a 1400°C).

Foram avaliados os seguintes parâmetros de qualidade dos materiais desenvolvidos em maior escala:

- Resistência ao escorregamento pelo método do pêndulo (TRRL);
- Resistência à abrasão superficial de placas vidradas, PEI, segundo a norma ISO 10545-7²;
- Resistência química segundo a norma ISO 10545-13²;
- Resistência às manchas segundo a norma ISO 10545-14²; e
- Dureza ao risco superficial (dureza Mohs) segundo a norma UNE 67101².

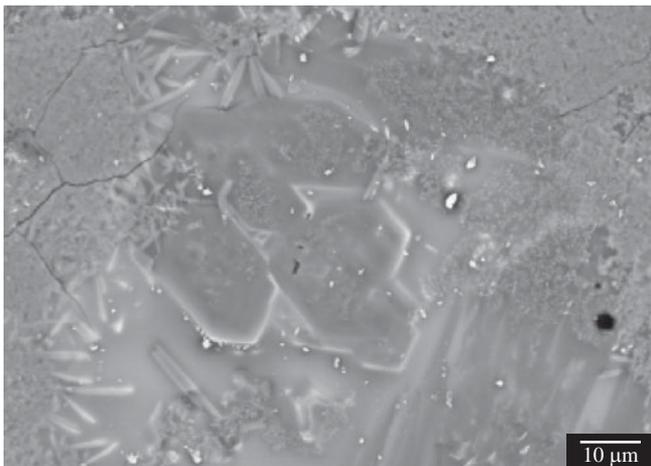


Figura 6. Micrografias dos vidrados ES3 (ciclo 1185 °C).

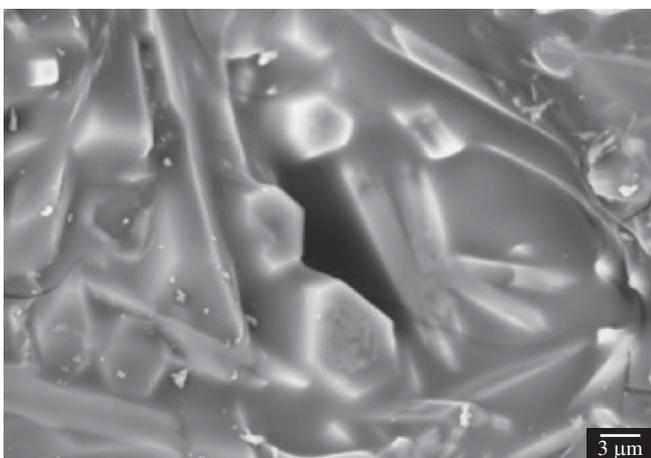
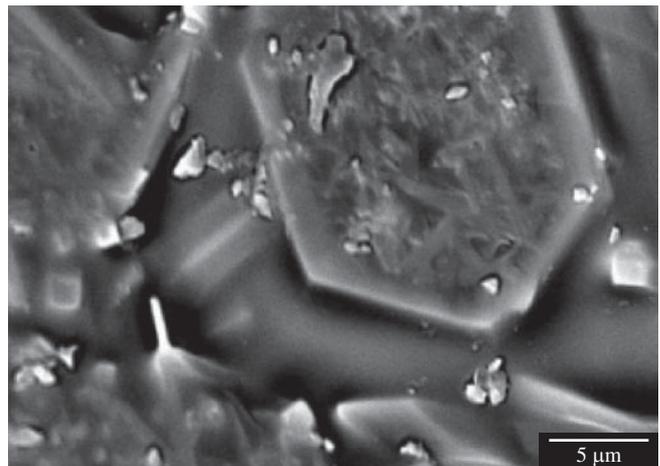
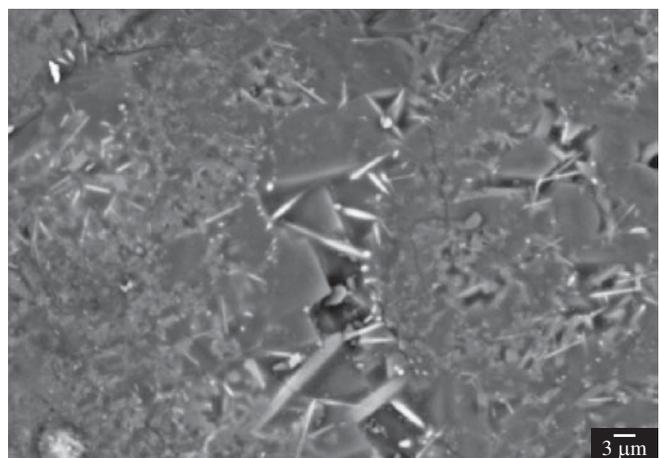


Figura 7. Micrografias dos vidrados ES4 (ciclo 1185 °C).



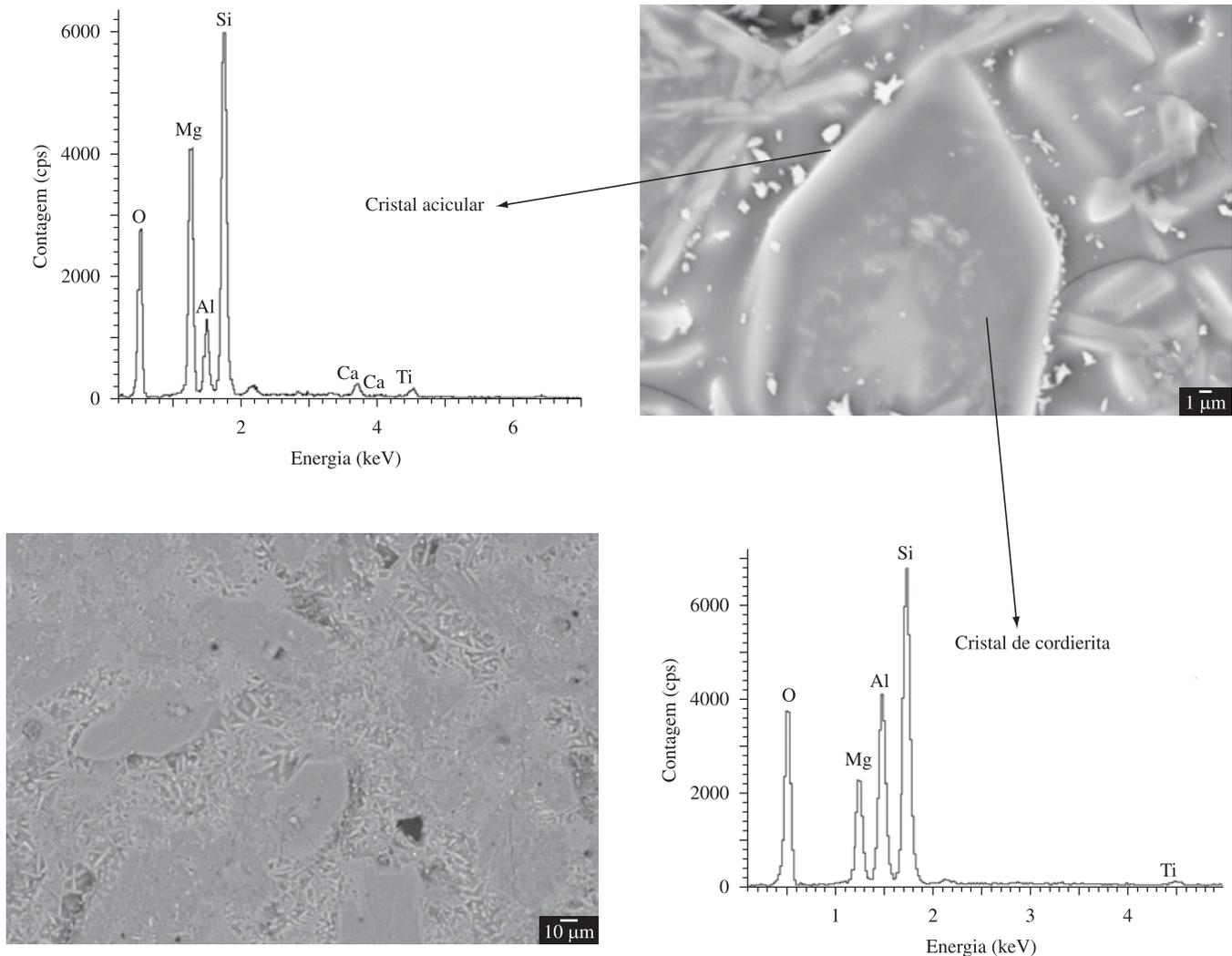


Figura 8. EDS dos vidrados ES3 e ES4 (ciclo 1185 °C).

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das fritas sintetizadas

Pela análise térmica diferencial e termogravimétrica foram obtidos os processos endotérmicos e exotérmicos que as fritas sofrem ao serem submetidas a um ciclo térmico. Para isso foi utilizada uma velocidade de aquecimento de 25 °C/min de 25 a 1200 °C seguida de resfriamento livre. Posteriormente foram realizados os estudos dilatométricos e de microscopia de aquecimento. Os resultados mais relevantes sobre estas fritas são mostrados na Tabela 2.

3.2. Estudo estrutural dos vitrocerâmicos desenvolvidos

Tanto os corpos de prova tratados a diferentes temperaturas como os vidrados desenvolvidos sobre suportes de grês porcelânico (séries ES e EH) foram caracterizados estruturalmente por DRX, observando-se a formação de cristalizações no seio do vidro. Procedeu-se com o estudo da influência da temperatura de tratamento térmico na cristalização de uma determinada composição e a do conteúdo de óxido de titânio e de fundente (óxido de sódio) para uma mesma temperatura de queima.

Os espectros de difração de raios X em função da temperatura mais significativos podem ser observados nas Figuras 2 e 3, onde são identificadas em cada caso as fases cristalinas presentes.

Na fritas F4, pertencente ao sistema MAS, pode-se observar que a 1050 °C só aparece um silicato de magnésio e alumínio, identificado como SMA ($MgAl_2Si_4O_{12}$) a partir do qual se forma a fase indialita ($I, Mg_2Al_3Si_4O_{18}$), a qual começa a se formar a partir de 1100 °C. A 1200 °C a indialita aparece como fase única e a 1185 °C aparece como fase minoritária um silicato de magnésio (*, $MgSiO_3$). Por outro lado, na fritas F3 que pertence ao sistema CMAS, a evolução das fases cristalinas é similar à anterior; a 1185 °C a indialita aparece como fase majoritária, embora comece a se formar a uma temperatura superior, a 1100 °C.

A comparação dos espectros de DRX das fritas à mesma temperatura de calcinação em função do conteúdo de óxido de titânio e de sódio é mostrada nas figuras seguintes. Na Figura 4 pode-se observar como o vidro que possui maior teor de óxido de titânio (EH2) possui como fase principal indialita ($Mg_2Al_3Si_4O_{18}$) e como secundárias cristobalita ($SiO_2 \alpha$) e safirina ($(Fe,Mg)_2Al_4O_6SiO_4$). À medida que diminui a quantidade de óxido de titânio (vidrados EH4 e EH8), aumenta a quantidade de cristobalita, diminui a fase indialita e aparecem indícios de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

O difratograma do vidro EH10, com a mesma quantidade de óxido de titânio que o EH8, mas com uma pequena quantidade de óxido de sódio, mostra um comportamento mais amorfo, embora seja observado da mesma forma que devitrifica, neste caso, mulita como fase principal e também indialita, cristobalita e safirina. Este fato é corroborado pela observação por MEV.

Na Figura 5 pode-se observar como para um mesmo conteúdo de óxido de titânio, o vidro que possui como fundente óxido de boro além do óxido de sódio (ES10) apresenta maior quantidade da fase cristalina indialita e menor quantidade de cristobalita que o vidro que possui Na₂O (EH8). No vidro EH8 a safirina aparece como fase minoritária.

Comparando-se os vidros aplicados a seco e a úmido, pode-se dizer que os pertencentes ao sistema MAS cristalizam maior quantidade de indialita ou cordierita α quando aplicados a seco. Quando aplicados por via úmida diminuem estas fases e aparecem outras fases como cristobalita, safirina e mulita. Dos vidros formulados a partir do sistema CMAS, EH7 e EH9 apresentam maior quantidade da fase indialita que os correspondentes processados a seco; os demais apresentam maior cristalinidade quando aplicados a seco.

3.3. Estudo microestrutural dos vidros vitrocerâmicos desenvolvidos

Em primeiro lugar, por análise em MEV fez-se uma caracterização morfológica da superfície vidrada tanto a seco quanto a úmido dos corpos de prova já queimados de grês porcelânico. As micrografias mostram cristalizações distribuídas regularmente em toda a zona de observação da matriz vítrea e em todas as composições preparadas.

Pela microanálise por EDS foi identificada a composição dos cristais desenvolvidos na matriz vítrea do vidro.

A continuação, nas Figuras 6 e 7 são mostradas algumas micrografias correspondentes aos vidros ES3 (sistema CMAS) e ES4 (sistema MAS) calcinados a 1185 °C que devitrificam cordierita α (5SiO₂.2MgO.2Al₂O₃), fase que possui uma estrutura hexagonal. Pelo EDS, deduz-se que os cristais alongados mais brilhantes corresponde a um silicato de Mg onde o Al entra em solução substituindo o Mg²⁺ e o Si⁴⁺ em sua estrutura ortorrômbica, quer dizer, em uma fase mais rica em Si e Mg e menos rica em Al que a indialita, a partir da qual se forma esta, corroborando os resultados obtidos por DRX para as fritas F3 e F4; isto de mostra na Figura 8.

Pode-se dizer que a indialita forma-se por um mecanismo de nucleação heterogênea a partir de um silicato de Mg e Al, e coexiste a 1185 °C com um silicato de Mg que possui inclusões de Al e de Ca (no caso de F3) provenientes da matriz vítrea.

Nas micrografias dos vidros aplicados por via úmida é observada maior quantidade de cristais de cordierita no EH7 (Figura 9), como se depreende da análise por DRX. Dentro dos cristais de cordierita são observados outros cristais muito pequenos, mas ricos em magnésio (segundo EDS) a partir dos quais esta se forma.

No vidro EH10 aparecem três fases distintas, cristais alongados ricos em Mg, provavelmente correspondentes à composição Mg₂Al_{3,96}Si_{5,04}O₁₈, um silicato misto de magnésio e alumínio, presente nos difratogramas. Também aparecem a safirina (a fase rica em alumínio) e a cordierita. Por DRX vêem-se indícios de mulita, a qual não foi identificada por MEV. As micrografias e seus correspondentes

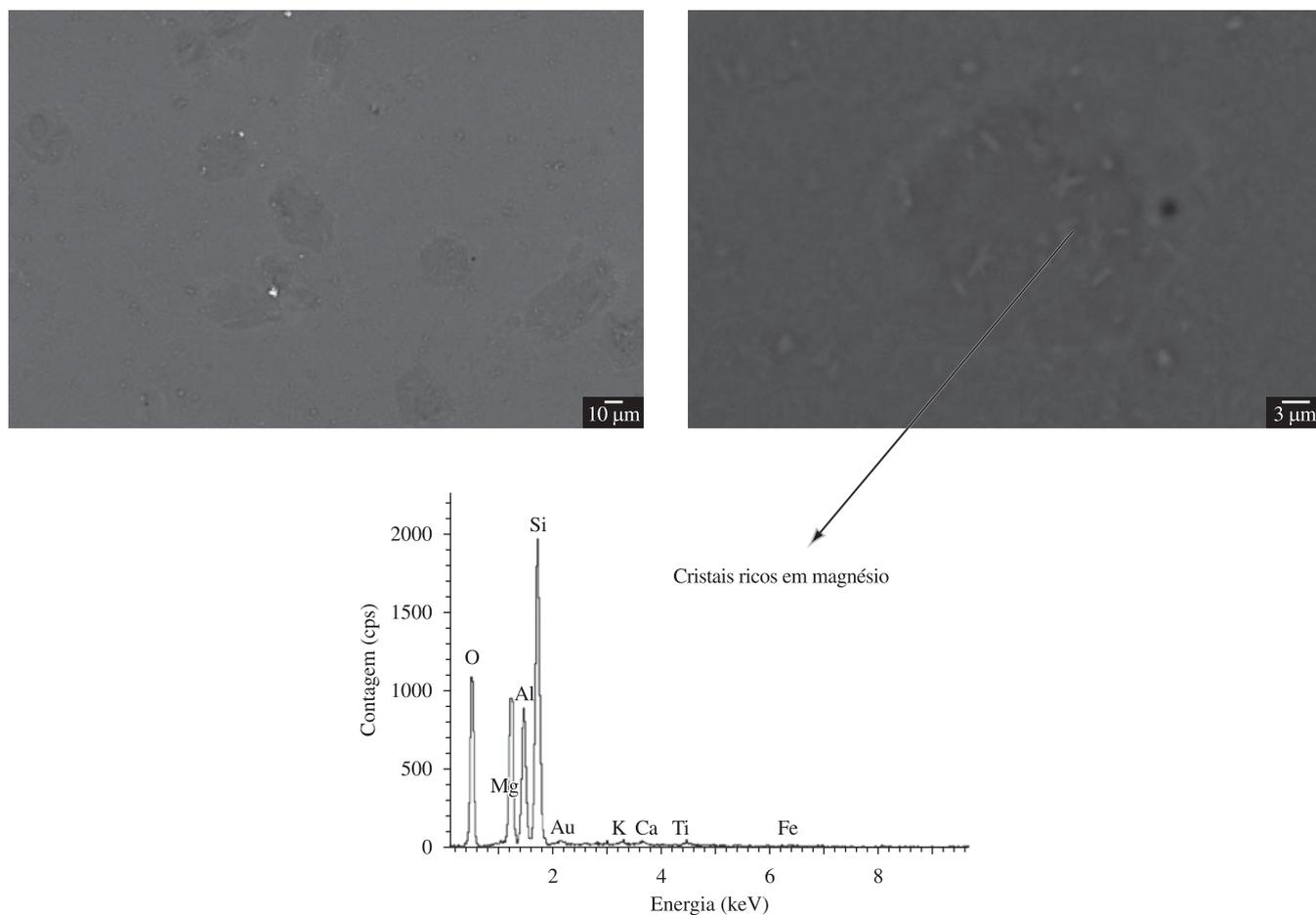


Figura 9. Micrografias e EDS do vidro EH7.

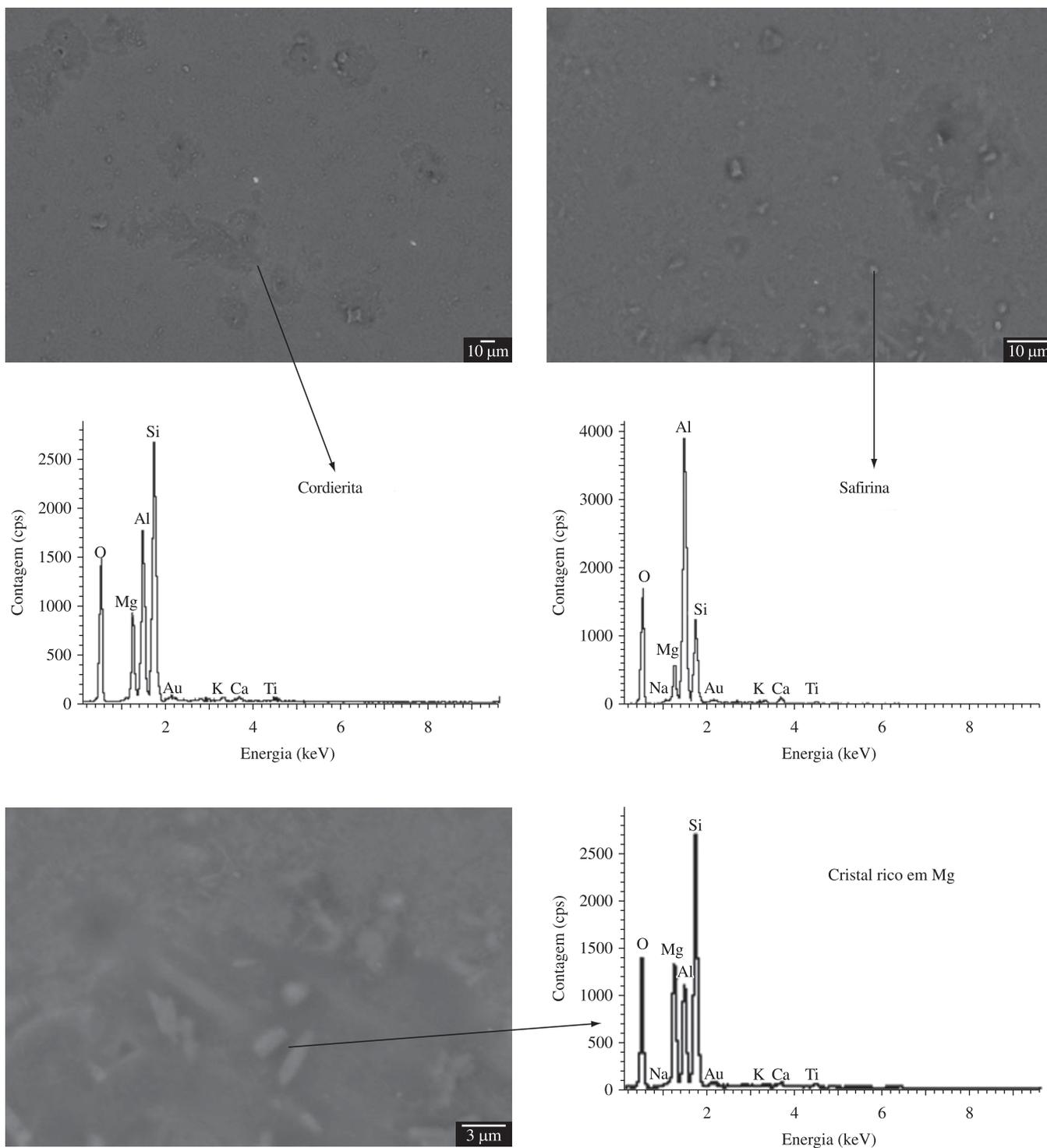


Figura 10. Micrografias e EDS do vidro EH10.

EDS são mostrados na Figura 10. No vidro EH8 distinguem-se duas fases principais, cristobalita e mulita. As micrografias e seus correspondentes EDS são mostrados na Figura 11.

3.4. Determinação do aspecto e das propriedades superficiais das placas vidradas de grês porcelânico

Tendo-se em conta os resultados do estudo estrutural e microestrutural dos vitrocerâmicos efetuado em escala de laboratório, e também tendo-se em conta o aspecto visual e estético dos mesmos, decidiu-se determinar os parâmetros de qualidade dos materiais

desenvolvidos em maior escala a partir das fritas F4, F8 e F10, correspondentes ao sistema MAS.

A aplicação foi levada a cabo de duas formas diferentes: em primeiro lugar, foram obtidas granilhas a partir das fritas escolhidas, com tamanho de partícula inferior a 250 μm, por moagem via seca. Em segundo lugar, foram preparadas serigrafias por moagem via úmida e posterior secagem e refino das mesmas.

Estes materiais foram aplicados sobre peças de grês porcelânico e foram submetidas ao correspondente ciclo de queima com uma $T_{\text{máx}}$ de 1195 °C. O aspecto visual dos materiais corresponde a vidrados

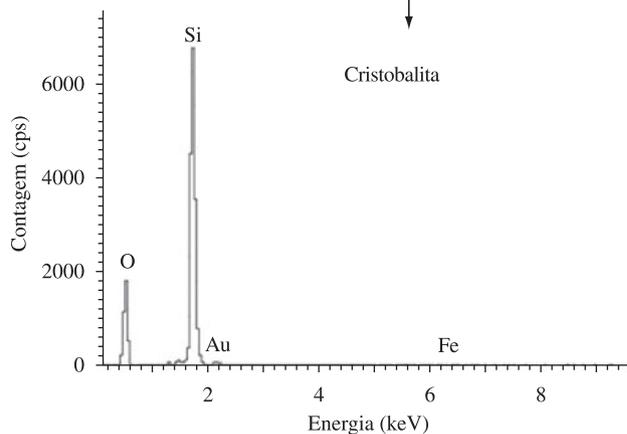
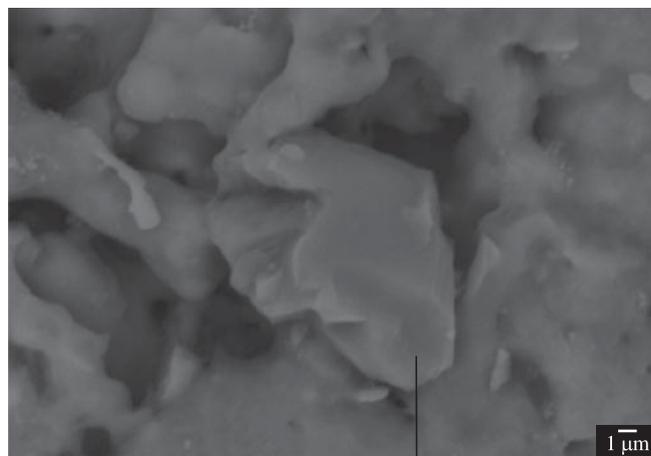
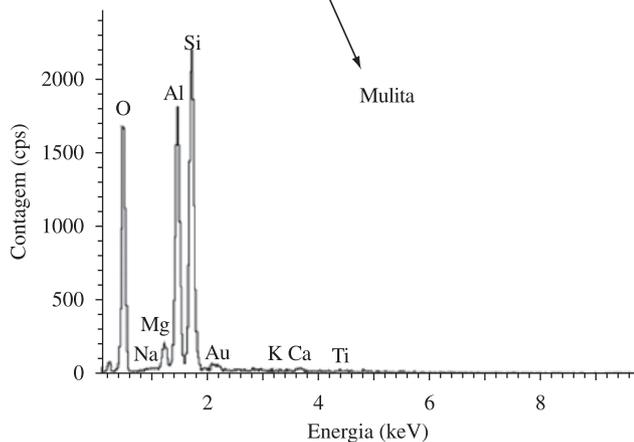
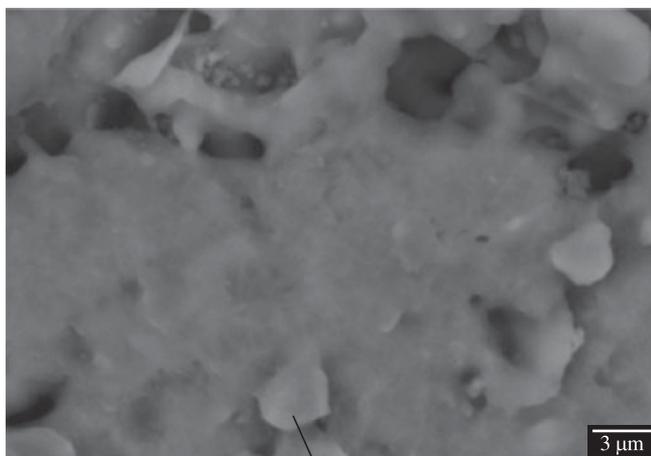


Figura 11. Micrografias e EDS do vidro EH8.

Tabela 3. Propriedades técnicas dos vidrados.

Dureza Mohs	Resistência à abrasão	Resistência a ácidos	Resistência aos álcalis	Resistência às manchas
7-8	IV	GLA-GHA	GLA-GHA	5

transparentes e brilhantes, que realçam a cor inicial dos modelos cerâmicos. Os resultados técnicos obtidos nas caracterizações de tais peças, para os materiais preparados com as três composições de fritas, são mostrados na Tabela 3.

Com relação ao caráter antiderrapante dos mesmos, cabe destacar dois comportamentos diferentes, dependendo da forma de aplicação do material. Os vidrados obtidos a partir da aplicação das serigrafias aumentam ligeiramente a resistência ao escorregamento em relação às peças consideradas como padrão (da ordem de uma magnitude para o teste do pêndulo). Em tempo, as granilhas proporcionam uma superfície rugosa similar às aplicações industriais de areia ou coríndon, com aumento muito maior do caráter antiderrapante das superfícies (de duas a três magnitudes).

4. Conclusões

Com este trabalho mostra-se ser possível a formulação e utilização de vidrados vitrocerâmicos do sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para a proteção superficial de placas de grês porcelânico. Além disso, a utilização destes materiais em forma de granilha pode substituir a aplicação de coríndon e areia na superfície para a obtenção de acabados rústicos antiderrapantes.

Estes primeiros resultados abrem um horizonte de possibilidades na hora de formular novas composições pertencentes a este sistema óxido com a finalidade de melhorar as características finais oferecidas pelos materiais objeto deste estudo.

Agradecimentos

Os autores desejam agradecer toda a ajuda prestados tanto pelos docentes da Escola Superior de Cerâmica de Alcorta como pelo pessoal do Serviço Central de Instrumentação Científica da Universidade Jaume I de Castellón, assim como todo o pessoal da quimiCER S.A. que participou no desenvolvimento deste trabalho e que não constam explicitamente como autores do mesmo.

Referências

- 1a. International Organization for Standardization (ISO). **ISO 10545-17**. Geneva.
- 1b. International Organization for Standardization (ISO). **ISO 13006**. Geneva.
2. AENOR. **Baldosas cerâmicas para revestimiento de suelos y paredes**. [S.l.]: [s.n.].

3. MARTINEZ, J. Desarrollo de nuevos esmaltes para soportes de gres y gres porcelánico adaptados a los procesos de pulido y que presentan buenas prestaciones técnicas y estéticas. **Qualicer**, 2004, Tomo I, p.137-152.
4. McMILLAN, P. W. **Glass-ceramics**. 2 ed. Londres: Academic Press Inc., 1979.
5. RINCÓN, J. M. Principles of nucleation and crystallization of glasses. **Polym-Plast Technol.**, v. 31, n. 3-4, p. 309-357, 1992.
6. NÚÑEZ, I. et al. Estudio de la introducción de TiO_2 como agente nucleante en el sistema vitrificante SiO_2 - ZnO - CaO - Al_2O_3 . **Cerámica Información**, v. 315, p. 55-59, 2005.
7. EL-SHENNAWI, A. W. A. Crystallization of some aluminosilicate glasses. **Ceramics International**, v. 27, p. 725-730, 2001.
8. TORRES, F. J.; ALARCÓN, J. Effect of additives on the crystallization of cordierite based glass-ceramics as glazes for floor tiles. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 23, p. 817-826, 2003.
9. CAMERUCCIA, M. A.; URRETAVIZCAYA, G., CAVALIERA, A. L. Sintering of cordierite based materials. **Ceramics International**, v. 29, p. 159-168, 2003.
10. TORRES, F.J.; ALARCÓN, J. Microstructural evolution in fast-heated cordierite-based. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 87, n. 7, p. 1227-1232, 2004.
11. SHAO, H.; LIANG, K.; PENG, F. Crystallization kinetics of MgO - Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics. **Ceramics International**, v. 30, p. 927-930, 2004.
12. TORRES, F. J.; ALARCÓN, J. Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor tiles. **Ceramics International**, v. 31, p. 683-690, 2005.
13. LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1985.