

## Desgaste por Abrasão de Esmaltes Cerâmicos

Antonio Pedro Novaes de Oliveira<sup>a\*</sup>, Orestes Estevam Alarcon<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Núcleo de Materiais Cerâmicos e Vidros – CERMAT, Departamento de Engenharia Mecânica – EMC,  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Universitário,  
Trindade, CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil  
\*e-mail: pedronovaes@emc.ufsc.br

**Resumo:** Testes de abrasão empregando as técnicas de avaliação visual, PEI, rugosidade e reflexão de luz, foram realizados com o propósito de investigar os efeitos do tamanho e da fração volumétrica de uma fase de reforço ( $ZrSiO_4$ ), na porosidade e no mecanismo de desgaste abrasivo de esmaltes cerâmicos. Com esta finalidade, utilizou-se o conceito de projeto microestrutural, elaborado a partir de critérios quantitativos, relacionando a fase de reforço e o comportamento ao desgaste abrasivo a três corpos. Observou-se que a resistência ao desgaste aumenta quando ambos, tamanho e livre caminho médio da fase de reforço diminuem e sua fração volumétrica aumenta. Foi observado, também, que uma redução da porosidade ocorre quando o tamanho e a fração volumétrica da fase de reforço diminuem. A observação da superfície desgastada por abrasão mostrou que o mecanismo de desgaste produzido pelo método PEI, é caracterizado por fraturas múltiplas do tipo conchoidal, originadas na matriz vítrea (frita transparente brilhante), as quais são similares as fraturas frágeis causadas por indentadores de diamante em equipamentos de microdureza.

**Palavras-chave:** esmalte, vidrado, resistência à abrasão, cerâmica de revestimento.

### 1. Introdução

Nas últimas décadas, a pesquisa e desenvolvimento relacionados à tecnologia de fabricação de esmaltes cerâmicos (vidrados cerâmicos) têm contribuído significativamente para a melhoria da qualidade dos produtos cerâmicos o que tem influenciado no aumento da vida útil desses produtos. Alguns trabalhos realizados<sup>1-8</sup> mostram que essas pesquisas estão focadas, na maioria dos casos, ao estudo da resistência ao desgaste por abrasão. De fato, dentre as propriedades finais de um esmalte cerâmico, cuja finalidade é atuar como revestimento de produtos cerâmicos destinados a cobrir superfícies, nos mais diversos setores da sociedade, a resistência ao desgaste por abrasão é uma das principais, pois é decisiva na seleção de produtos para uma aplicação específica. A resistência ao desgaste por abrasão de esmaltes cerâmicos para pavimentos cerâmicos é uma propriedade complexa, já que seu controle depende de variáveis que possuem certa relação, mas são por natureza independentes entre si como a taxa de remoção de material (característica física) e a perda de contraste e/ou brilho (característica estética). A variação da taxa de remoção de material está associada às propriedades intrínsecas das partículas endurecedoras e da matriz, parâmetros geométricos microestruturais e à porosidade residual, ao passo que, o aspecto estético, além de depender destas propriedades, necessita uma combinação adequada de brilho e cores.

Neste contexto e considerando que os esmaltes cerâmicos possuem comumente uma microestrutura que os caracterizam como materiais compósitos (matriz vítrea contendo porosidade residual e partículas cristalinas duras dispersas), este artigo reporta resultados referentes a trabalho de pesquisa cujo objetivo está relacionado ao estudo da influência da porosidade do esmalte e dos parâmetros geométricos microestruturais no comportamento ao desgaste por abrasão de esmaltes constituídos por uma frita transparente brilhante (matriz vítrea) e partículas cristalinas (reforço) de silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ) com dimensões e fração volumétrica controladas.

O entendimento e o conhecimento dos fatores microestruturais controladores e limitadores da resistência à abrasão, pode, conseqüentemente, fornecer informações para o projeto de uma microestrutura apropriada para a formulação e obtenção de esmaltes para pavimentos cerâmicos com desempenho adequado para uma aplicação específica de uso.

### 2. Materiais e Métodos

Para a preparação das suspensões dos esmaltes cerâmicos, foi utilizada uma frita transparente brilhante (matriz vítrea) e silicato de zircônio,  $ZrSiO_4$  (fase dispersa ou de reforço) de uso comercial cujas respectivas composições químicas, conforme fabricantes, são apresentadas na Tabela 1. As matérias-primas foram moídas separadamente a úmido, em moinho (de porcelana contendo bolas de porcelana) rápido de laboratório, tipo periquito. A frita foi moída com adição de 5% de caulim e 0,5% em massa de CMC (carboxil metil celulose) até se atingir uma massa residual de 2 a 3% em malha 325 mesh (43  $\mu m$ ). O silicato de zircônio foi moído, sucessivamente, e separado por peneiramento em faixas granulométricas de 25 a 43  $\mu m$  (diâmetro médio = 34  $\mu m$ ) e 43 a 54  $\mu m$  (diâmetro médio = 48,5  $\mu m$ ). Após esta etapa, os pós obtidos foram secados em forno mufla a 110 °C até atingirem massas constantes e, então, desagregados em almofariz de porcelana e peneirados em malha 100 mesh. A densidade absoluta, massa específica ( $\rho$ ), dos pós das matérias-primas (frita e silicato de zircônio) foi determinada por picnometria gasosa ao Hélio em um multi pycnometer Quanta chrome MVP- 4DC.

Com base nas densidades das matérias-primas e considerando os diâmetros médios das partículas de silicato de zircônio ( $d_\beta = 34$  e 48,5  $\mu m$ ) e livres caminhos médios ( $\lambda = 60, 120$  e 180  $\mu m$ ) pré-estabelecidos, foram calculadas<sup>9</sup>, equações 1 e 2, as frações volumétricas ( $f_{v\beta}$ ) e as áreas interfaciais totais por unidade de volume ( $S_{\alpha\beta}$ ) para cada composição gerada das associações dos diâmetros e os livres caminhos médios entre as partículas cristalinas de silicato de zircônio.

$$\lambda = 2d_\beta \left(1 - f_{v\beta}\right) / 3f_{v\beta} \quad (1)$$

$$S_{\alpha\beta} = 6f_{v\beta} / d_\beta \quad (2)$$

Os resultados dos cálculos e os parâmetros microestruturais considerados são apresentados na Tabela 2. A fase vítrea/matriz, neste caso, é representada por  $\alpha$ .

Com base nas formulações definidas, conforme Tabela 2, foram preparados 500 mL de suspensão de cada composição, por meio

de mistura mecânica (misturador mecânico de laboratório de pás rotativas) a úmido das matérias-primas durante 5 minutos tal que a densidade (picnômetro de 100 cm<sup>3</sup> de laboratório para medidas de densidade de suspensões) de cada suspensão obtida foi de 1,60 g.cm<sup>-3</sup>.

Para evitar interferências do suporte cerâmico (substrato) na avaliação da porosidade do esmalte, a aplicação (deposição) do esmalte cerâmico foi realizada (aerógrafo de laboratório a uma pressão de 3,2 kgf.cm<sup>-2</sup>) sobre suportes (corpos-de-prova) previamente inertizados (biscoito) com dimensões de 100 × 200 mm. Foi aplicado também, nas mesmas condições que o esmalte, um engobe branco de composição industrial. As quantidades de esmalte cerâmico e engobe aplicadas foram de 0,075 e 0,030 g.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Após as aplicações das suspensões, as amostras foram secadas em estufa a 110 °C por 2 horas.

Subsequentemente, as amostras engobadas e esmaltadas, foram queimadas a 1170 °C em forno de laboratório seguindo um ciclo de monoqueima rápida. A temperatura de queima foi determinada a partir de medidas de viscosidade da frita como descrito por Vogel-Fulcher-Tammann<sup>10-13</sup> e proposto para fritas submetidas a ciclos de monoqueima rápida<sup>13,14</sup>. Informações detalhadas sobre as medidas de viscosidade e os dados obtidos podem ser encontradas em trabalhos realizados pelo autor e colaboradores<sup>5-7</sup>.

**Tabela 1.** Composições químicas e massas específicas ( $\rho$ ) da frita transparente brilhante e do silicato de zircônio utilizados neste trabalho.

Óxidos constituintes	Composição química (% massa)	
	Frita transparente	Silicato de zircônio
SiO <sub>2</sub> total	>40,0	32,2
Silica livre	-	0,05
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	-	66,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<10,0	0,80
Na <sub>2</sub> O	<10,0	-
K <sub>2</sub> O	<10,0	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<10,0	-
ZnO	<10,0	-
CaO	10,0-40,0	<0,10
BaO	<10,0	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,11
TiO <sub>2</sub>	-	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,10
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	<0,10
MnO	-	<0,05
MgO	-	<0,05
Massa específica, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,79	4,76

**Tabela 2.** Composições formuladas de acordo com os parâmetros microestruturais projetados para este trabalho.

Composição	Parâmetros microestruturais projetados			
	$\lambda$ [ $\mu$ m]	d [ $\mu$ m]	$f_{v\beta}$ [-]	$S_{ap}$ [mm <sup>2</sup> /mm <sup>3</sup> ]
1	-	-	0,000	0,000
2	60	-	0,274	48,35
3	120	34,0	0,159	28,05
4	180	-	0,112	19,76
5	60	-	0,350	43,30
6	120	48,5	0,212	26,23
7	180	-	0,152	18,80

$\lambda$ : livre caminho médio entre partículas de silicato de zircônio;  $d_{\beta}$ : diâmetro médio de partículas de silicato de zircônio;  $f_{v\beta}$ : fração volumétrica de partículas de silicato de zircônio;  $S_{ap}$ : área interfacial total por unidade de volume.

A resistência ao desgaste por abrasão dos esmaltes cerâmicos dos corpos-de-prova queimados foi avaliada de acordo com o método PEI conforme norma ISO 10545. A análise quantitativa do desgaste (material removido durante o teste de desgaste abrasivo) foi realizada por intermédio de um rugosímetro (laser) sem contato (MAHR, S8P), seguindo procedimentos da literatura<sup>4</sup>. Neste caso, após processo de abrasão, as amostras foram lavadas e limpas como uma solução de ácido clorídrico (10%) e secadas em estufa a 110 °C até massa constante. Em uma etapa posterior, as amostras secas foram submetidas ao rugosímetro com capacidade de medir profundidades de até 250  $\mu$ m e com uma interface para monitoramento e tratamento dos dados. Para cada amostra, incluindo a amostra não abrasada, foram realizadas 5 leituras, sendo que, para cada condição de composição e de abrasão foram utilizadas 3 amostras. Nas amostras abrasadas as leituras dos perfis de rugosidade foram realizadas no sentido diametral da região abrasada, abrangendo um comprimento de leitura, LT = 56 mm, compreendido entre a região não abrasada e a região abrasada. A cada 5 leituras de rugosidade o equipamento fornecia a curva de Abbott e a rugosidade (Ra) média. A curva de Abbott ou curva suporte representa a fração de sólidos (Xs) por unidade de comprimento de perfil varrido, existentes em cada nível de altura do perfil de rugosidade. No entanto, Xs = 1 - Xv, onde Xv é a fração de vazios por unidade de comprimento de perfil varrido, existentes em cada nível de altura do perfil de rugosidade. Fazendo Xv = 1 - Xs, traçou-se uma curva relacionando Xv em função da altura (h) do perfil de rugosidade para cada condição de abrasão e composição. A partir das curvas de Xv = f(h) calculou-se a área de vazios por unidade de comprimento, (Ah)<sub>N</sub> existentes ao longo do perfil de rugosidade, através da Equação 3.

$$(Ah)_N = \int_0^{(hm)N} Xv dh \quad (3)$$

A variação da área de vazios entre uma condição N (número de revoluções no equipamento de desgaste por abrasão) e a condição N = 0 foi calculada por meio da Equação 4.

$$(\Delta Ah)_N = \int_0^{(hm)N} Xv dh - \int_0^{(hm)0} Xv dh \quad (4)$$

A área ( $\Delta Ah$ )<sub>N</sub> representa, fisicamente, a quantidade de material perdido ou removido durante o processo de desgaste abrasivo. Detalhes sobre o método de análise/ensaio para avaliação do desgaste com a utilização de rugosímetro e dados específicos, podem ser encontrados em trabalhos de pesquisa disponíveis na literatura<sup>4-7</sup>.

Com o objetivo de quantificar, de maneira mais adequada, os efeitos (com relação à análise visual) do desgaste por abrasão, foi desenvolvida uma técnica de medida baseada em luz refletida, que permitiu determinar em volts, a luz refletida a partir de superfícies abrasadas (obtidas a partir de amostras com diferentes graus de desgaste) e não abrasadas. O dispositivo é composto por um sistema de iluminação (luz branca) e lentes que produzem um feixe de raios paralelos, os quais incidem obliquamente na amostra, iluminando toda a área abrasada. O feixe de luz refletido incide num resistor tipo LDR associado em série com um resistor convencional, sendo o conjunto excitado por uma tensão contínua de 10 V (fonte estabilizada). A tensão no LDR é medida por um voltímetro digital de 3 ½ dígitos (erro de 0,2% da leitura). Informações mais específicas sobre o dispositivo podem ser obtidas em trabalho do autor<sup>5</sup>. A determinação quantitativa dos parâmetros microestruturais e em particular da porosidade residual e o estudo do mecanismo de desgaste foram realizadas com o auxílio de microscópios ótico (Neophot 21, Carls Zeiss) e eletrônico, MEV (Modelo Philips XL-30) sobre superfícies de amostras embutidas e lixadas, polidas (pastas

de diamante de 6 e 3  $\mu\text{m}$ ) e não polidas seguindo procedimentos usuais de laboratório de preparação de amostras para visualização ao microscópio. A fração volumétrica da fase dispersa foi determinada pelo método da contagem de pontos conforme a norma ASTM E 576-76. O tamanho de partículas e o livre caminho médio foram determinados considerando o comprimento médio dos interceptos, conforme norma ASTM E-20. O tamanho ou diâmetro equivalente real de partículas foi calculado dividindo-se o comprimento médio dos interceptos por 0,79. A porosidade residual por unidade de área, porosidade total e tamanho de poros seguiu os mesmos métodos descritos anteriormente para medidas da fração volumétrica e tamanho de fases cristalinas sobre uma área equivalente a 0,02  $\text{mm}^2$ .

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização microestrutural

A microestrutura e o aspecto da porosidade residual da superfície (vista superior) e da seção transversal de alguns corpos-de-prova esmaltados (após queima) são mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. A partir da análise das Figuras, pode-se observar, claramente, as partículas cristalinas de silicato de zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ), de coloração clara e morfologia irregular, distribuídas aleatoriamente na matriz vítrea (frita) de cor cinza, e poros. A morfologia das partículas de  $\text{ZrSiO}_4$  é mantida, já que, o silicato de zircônio não se dissolve na temperatura de queima (1170 °C). A forma arredondada dos poros, a qual foi observada em todas as composições, indica que a temperatura de queima foi adequada. Os parâmetros microestruturais e a porosidade residual medidos são apresentados na Tabela 3, incluindo os parâmetros microestruturais projetados. Com base nos dados da Tabela 3, constata-se que o número de poros/ $\text{mm}^2$  diminui à medida que a fração volumétrica de  $\text{ZrSiO}_4$  aumenta, sendo esta influência mais acentuada para o grupo de composições que contém partículas de  $\text{ZrSiO}_4$  com tamanhos médios menores. Como a porosidade é oriunda da fase vítrea a diminuição do número de poros/ $\text{mm}^2$  é uma consequência da diminuição da fração volumétrica de fase vítrea (a sua diminuição está associada ao aumento da fração volumétrica de  $\text{ZrSiO}_4$ ). No entanto, a porosidade total (fração volumétrica de poros), aumenta como consequência do aumento da fração volumétrica de  $\text{ZrSiO}_4$  e da diminuição do livre caminho médio entre partículas. Isto ocorre devido ao efeito do ancoramento de bolhas exercido pelas partículas gerando, consequentemente, o coalescimento de bolhas durante o processo de queima, como é o caso das composições 2 e 5. O confronto entre os parâmetros microestruturais projetados e medidos mostra como era de se esperar, desvios para o parâmetro  $\lambda$ , devidos às diferenças entre os tamanhos de partículas projetados e medidos, já

que, a técnica de separação granulométrica das partículas de  $\text{ZrSiO}_4$  empregada, foi por peneiramento. No entanto, conseguiu-se obter uma variação de livre caminho médio que possibilitou investigar o efeito desejado. De fato, uma otimização dos parâmetros microestruturais projetados e medidos pode ser obtida conhecendo-se a distribuição e tamanho médio de partículas, após peneiramento, pois o tamanho médio obtido por esta técnica de seleção tende a ser maior do que a média estimada, devido a morfologia irregular das partículas, a qual é caracterizada por uma relativamente elevada razão de aspecto. Consequentemente, o  $\lambda$  projetado é maior que o  $\lambda$  medido.

#### 3.2. Caracterização da resistência ao desgaste por abrasão

A Tabela 4 mostra os resultados referentes ao comportamento da superfície dos esmaltes estudados sob condições de desgaste abrasivo. Sob o ponto de vista da classificação PEI, os melhores resultados obtidos referem-se às composições 1, 3, 4 e 7, as quais apresentaram classificação PEI-V e classe de limpabilidade 3. No entanto, estes resultados são contraditórios com os obtidos pela avaliação física do desgaste abrasivo, pelo método do rugosímetro. Neste caso, as composições com melhores desempenhos (menor perda de material) são as 2 e 5, as quais correspondem ao menor livre caminho médio, para os dois tamanhos médios de partículas, respectivamente empregados e as mais altas frações volumétricas, como era de se esperar a partir da abordagem de projeto microestrutural aplicada a materiais compósitos<sup>5-7</sup>. Esta condição observada é típica do critério de avaliação PEI, já que esta baseia-se em critério visual, onde o contraste, brilho e cor entram como fatores complicadores da avaliação. De fato, as duas superfícies 2 e 5 são as que apresentaram as maiores reflexões relativas quando submetidas ao reflectômetro construído.

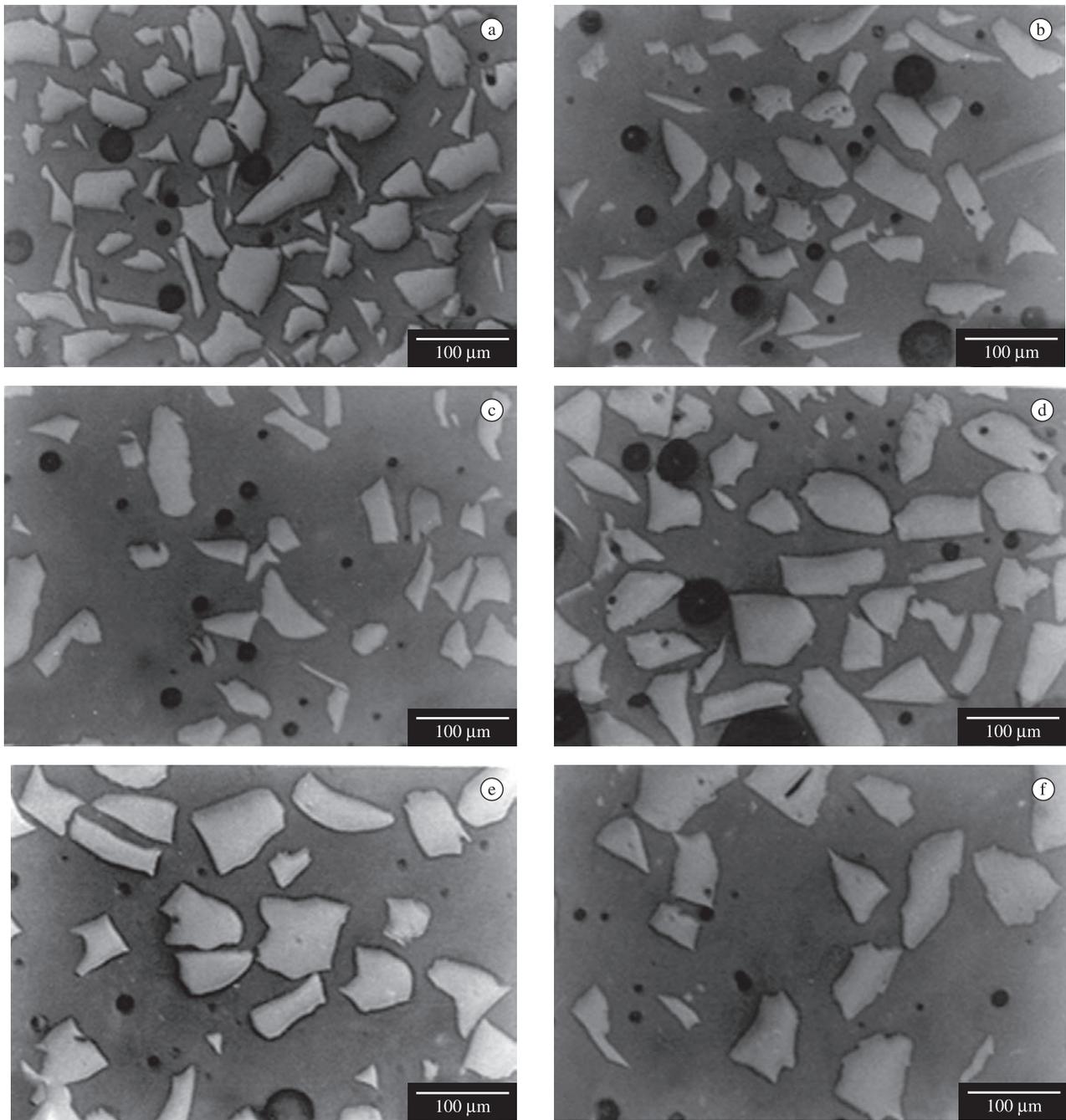
Esta constatação contribui para o entendimento dos resultados contraditórios obtidos pela avaliação PEI e rugosímetro. Os testes empregando-se o reflectômetro, proposto neste trabalho, mostraram-se como uma ferramenta complementar aos métodos PEI e rugosímetro. Além da possibilidade de se conseguir uma medida indireta da rugosidade em unidades físicas (Volts), o método pode caracterizar o contraste entre a superfície não abrasionada e a abrasionada. Assim, quanto menor a medida em volts mais rugosa ou menos brilhante é a superfície e, portanto quanto maior a reflexão relativa maior o contraste.

#### 3.3. Análise do mecanismo de desgaste

O desgaste por abrasão de materiais frágeis, e especialmente de esmaltes cerâmicos, é um fenômeno complexo e de difícil quantificação, pois depende de inúmeros fatores tais como: dureza e

**Tabela 3.** Parâmetros microestruturais medidos e projetados ( ).

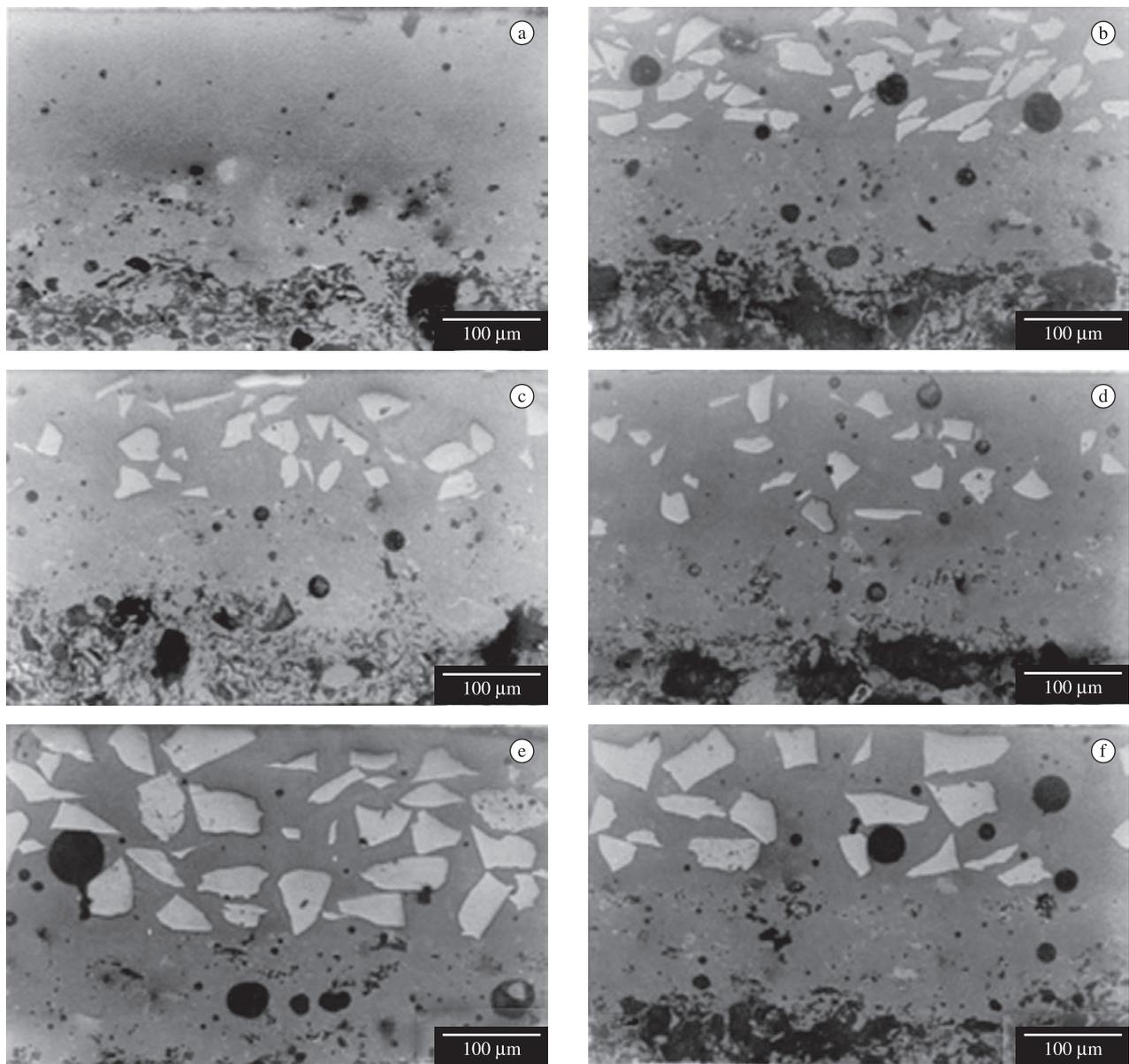
Composição	Parâmetros microestruturais medidos e projetados					
	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	$f_{v_p}$ [-]	Poros/ $\text{mm}^2$	Porosidade (%)	% Poros < 50 $\mu\text{m}$
1 (Frita)	-	-	-	212	0,61	100,0
2	(34,0)	(60)	(0,274)	92	5,31	100,0
3	47,74	(120)	(0,159)	124	2,13	100,0
4		(180)	(0,112)	134	1,08	100,0
5	(48,5)	(60)	(0,350)	78	12,12	64,1
6	83,00	(120)	(0,212)	138	2,03	100,0
7		(180)	(0,152)	178	2,80	75,0



**Figura 1.** Micrografias correspondentes à região superficial (vista superior) de corpos-de-prova das composições estudadas mostrando partículas de silicato de zircônio (coloração clara) em matriz vítrea e poros. Parâmetros microestruturais medidos: a) Composição 2 ( $d_{\beta} = 47,74 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 22,35 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_{\beta}} = 0,273$ ); b) Composição 3 ( $d_{\beta} = 47,74 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 39,57 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_{\beta}} = 0,134$ ); c) Composição 4 ( $d_{\beta} = 47,74$ ,  $\lambda = 60,33 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_{\beta}} = 0,112$ ); d) Composição 5 ( $d_{\beta} = 83,00 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 47,16 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_{\beta}} = 0,300$ ); e) Composição 6 ( $d_{\beta} = 83,00 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 87,23 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_{\beta}} = 0,234$ ); e f) Composição 7 ( $d_{\beta} = 83,00 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 105,32 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_{\beta}} = 0,155$ ). Microscopia ótica (MO), amostras polidas, sem ataque químico.

**Tabela 4.** Resultados dos ensaios para avaliação do desgaste abrasivo, das composições estudadas, por meio dos métodos PEI, da medida da quantidade de material perdido durante o desgaste (por meio de medidas de rugosidade) para  $N = 1500$  revoluções e da medida da reflexão de luz sobre superfícies não abradonadas,  $N = 0$  revoluções e abradonadas,  $N = 1500$  revoluções (reflexão relativa de luz).

Composição	Avaliação PEI	Perda de Material ( $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}$ )	Reflexão relativa de luz (%)
1 (Frita)	V	27,44	6,85
2 ( $d_{\beta} = 47,74 \mu\text{m}$ , $\lambda = 22,35 \mu\text{m}$ , $f_{v_{\beta}} = 0,273$ )	V	10,30	8,92
3 ( $d_{\beta} = 47,74 \mu\text{m}$ , $\lambda = 39,57 \mu\text{m}$ , $f_{v_{\beta}} = 0,134$ )	V	18,32	6,97
4 ( $d_{\beta} = 47,74$ , $\lambda = 60,33 \mu\text{m}$ , $f_{v_{\beta}} = 0,112$ )	V	20,18	5,93
5 ( $d_{\beta} = 83,00 \mu\text{m}$ , $\lambda = 47,16 \mu\text{m}$ , $f_{v_{\beta}} = 0,300$ )	IV	13,67	8,02
6 ( $d_{\beta} = 83,00 \mu\text{m}$ , $\lambda = 87,23 \mu\text{m}$ , $f_{v_{\beta}} = 0,234$ )	IV	17,48	6,59
7 ( $d_{\beta} = 83,00 \mu\text{m}$ , $\lambda = 105,32 \mu\text{m}$ , $f_{v_{\beta}} = 0,155$ )	V	22,41	6,41



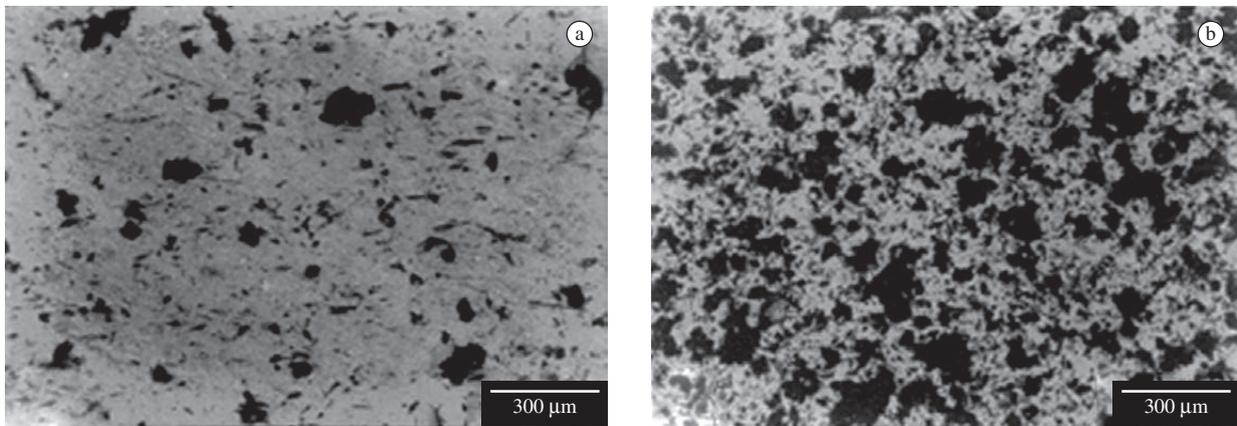
**Figura 2.** Micrografias da secção transversal de corpos-de-prova das composições estudadas mostrando partículas de silicato de zircônio (coloração clara) em matriz vítrea e poros. a) Composição 1 (frita); b) Composição 2; c) Composição 3; d) Composição 4; e) Composição 5; e f) Composição 6. Microscopia ótica (MO), amostras polidas, sem ataque químico.

rugosidade da superfície; módulo de elasticidade; tenacidade, além dos fatores microestruturais como: a presença de fases cristalinas e porosidade residual<sup>2,15</sup>. Apesar das inúmeras tentativas empíricas de investigação sobre a taxa de remoção de material e condições de desgaste abrasivo, o entendimento do mecanismo de desgaste ainda é pouco conhecido, apesar de ser o pré-requisito fundamental para o desenvolvimento de materiais com características microestruturais adequadas de resistência à abrasão.

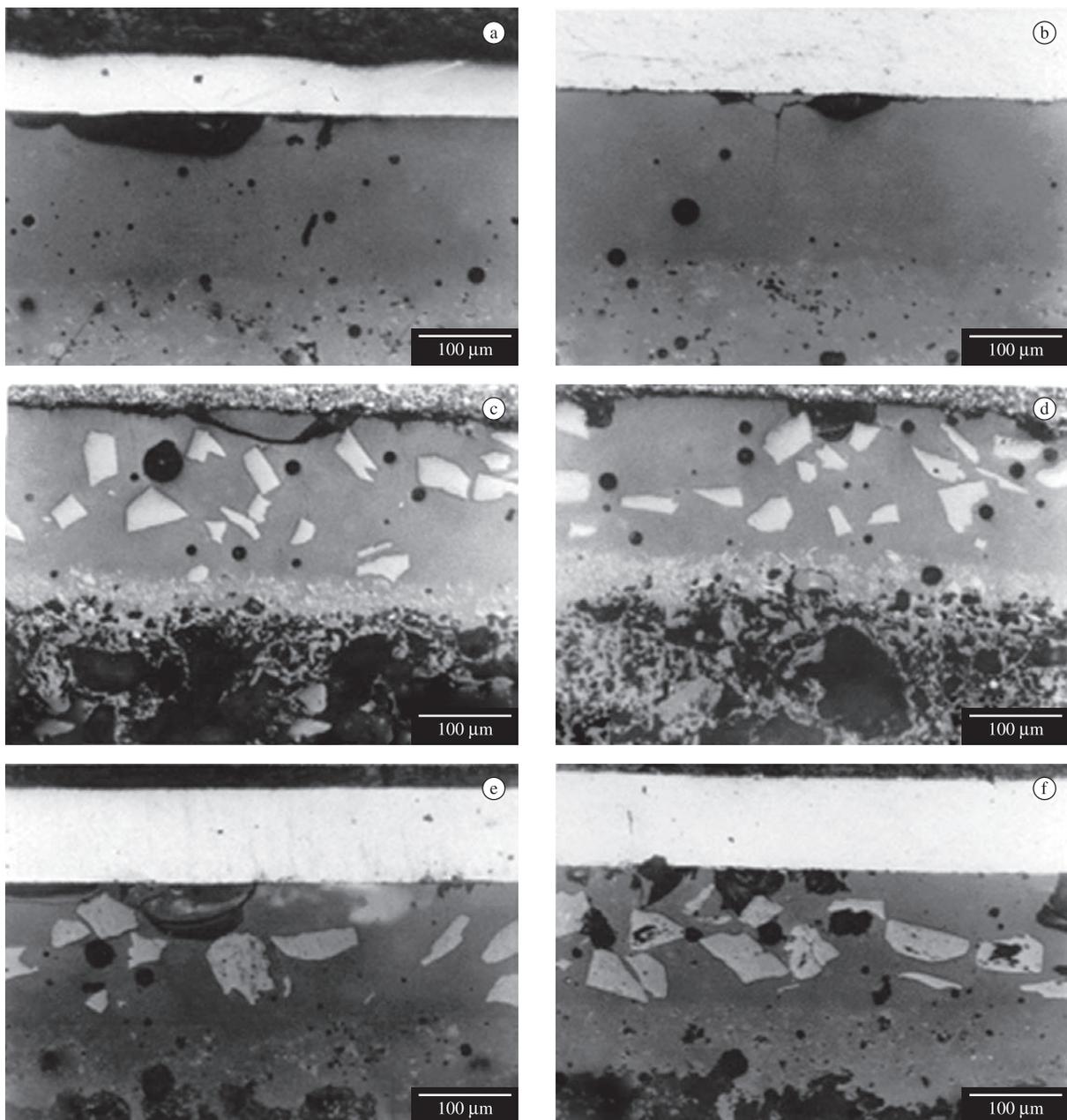
No caso particular de esmaltes cerâmicos submetidos ao desgaste abrasivo pelo método PEI, a remoção de material ocorre devido ao movimento de partículas mais duras que o material do esmalte, sob a ação de forças de natureza mecânica normais e paralelas a superfície, produzindo o riscamento e, posteriormente, o lascamento e remoção de material. A Figura 3 mostra o aspecto de superfícies abrasonadas em níveis crescentes de revoluções (N), indicando que a remoção de material ocorre pelo arrancamento, produzido por fissuras localizadas, de pequenas porções de material formando crateras com dimensões de aproximadamente 10 a 250 µm de extensão diametral.

O processo de fratura frágil, o qual é observado na maioria dos materiais cerâmicos, é um processo no qual a fratura ocorre com pequena ou nenhuma deformação plástica. Materiais não cristalinos tais como o vidro, são sempre frágeis abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a aparência da superfície de fratura é denominada conchoidal<sup>15</sup>. A fratura frágil de um vidro ou esmalte cerâmico e a fratura por clivagem de um cristal requer duas etapas, primeiro a nucleação e, subsequentemente, a propagação de uma trinca até a fratura final.

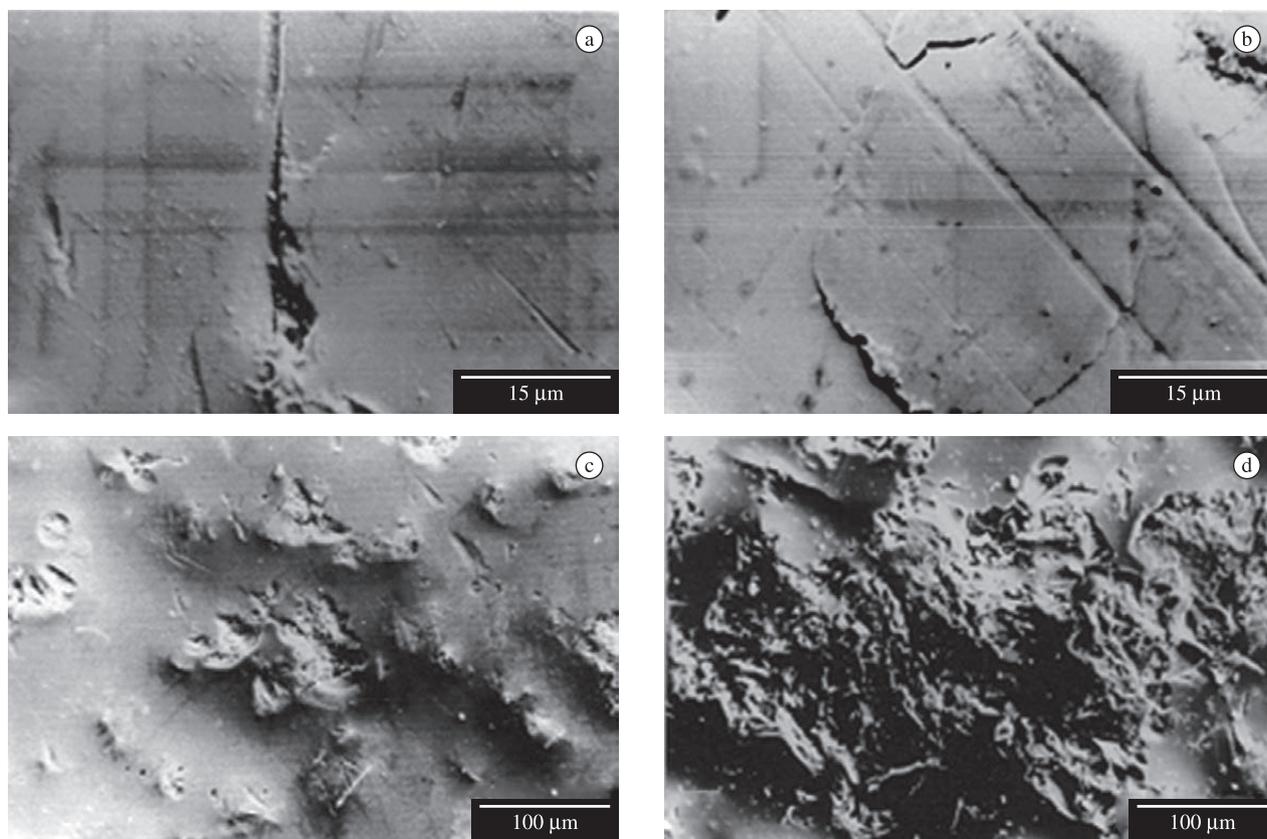
Baseado em uma série de estudos do mecanismo de fratura durante indentação estática e impacto localizado, tem crescido a convicção, por parte de muitos autores<sup>16-19</sup> que os métodos de análise do mecanismo de fratura por indentação podem ser aplicados para auxiliar no entendimento dos mecanismos de fratura de materiais vítreos. Um modelo do mecanismo de fratura com remoção de material, reconhecido por vários pesquisadores<sup>17,19</sup> é o da fratura lateral, a qual pode ser produzida pela aplicação de uma carga por meio de um indentador (pirâmide de diamante Vickers) à superfície



**Figura 3.** Micrografias (MO) referentes à superfície (região abrasada, regiões escuras) de corpo-de-prova esmaltado com a frita (composição 1) após processo de desgaste por abrasão no equipamento de teste. a) N = 150 revoluções; e b) 1500 revoluções.



**Figura 4.** Micrografias (MO) da secção transversal de corpos-de-prova referentes a região abrasada para N = 150 revoluções. a, b) Composição 1 (frita); c, d, e, f) Composição 7. Amostras polidas, sem ataque químico.



**Figura 5.** Micrografias (MEV) de corpos-de-prova referentes à região abrasionada para  $N = 150$  revoluções. a) Composição 2 ( $d_p = 47,74 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 22,35 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_\beta} = 0,273$ ); b) Composição 1 (Frita); c) Composição 2; e d) Composição 5 ( $d_p = 83,00 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 47,16 \mu\text{m}$ ,  $f_{v_\beta} = 0,300$ ).

do material em estudo e pela análise posterior dos danos causados à esta mesma superfície através de microscopia.

A observação da secção transversal das amostras abrasionadas, através da microscopia ótica, conforme mostra a Figura 4, fornecem uma evidência clara da similaridade entre o modelo de fratura produzido por um indentador e o produzido no esmalte cerâmico abrasionado, o qual elucida o mecanismo de formação inicial de crateras pela propagação de trincas laterais. O desenvolvimento dessas trincas, portanto, vai depender das tensões residuais criadas pelas partículas abrasivas (ou do indentador) quando a partícula perde o contato com a superfície, ou seja, quando surgem às tensões tratativas na subsuperfície do esmalte, devido à remoção da carga. A fratura ocorre se a tensão local ultrapassar certo valor crítico. Sua extensão vai depender conseqüentemente, da força normal aplicada pela partícula abrasiva sobre a superfície do esmalte, do tamanho da partícula abrasiva e ainda da microestrutura do material. Neste caso particular, o parâmetro microestrutural mais importante é o livre caminho médio entre as partículas de reforço microestrutural. As evidências microestruturais da Figura 5, mostram sequencialmente, as etapas envolvidas no processo de remoção de material: riscamento, formação de trinca lateral e formação de crateras. As Figuras 5c, d mostram o efeito do livre caminho médio e do diâmetro das partículas de reforço no mecanismo de remoção de material. Constata-se uma diminuição do tamanho médio das crateras com a diminuição do tamanho de partículas de reforço e do livre caminho médio.

Portanto, a redução do livre caminho médio dificulta o processo de abrasão de duas maneiras. Por um lado, estatisticamente, as partículas abrasivas terão menor contato com a matriz vítrea inibindo o desenvolvimento do processo abrasivo, ou seja, dificultando o aparecimento de tensões residuais críticas a ponto de produzir a nucleação e a propagação de trincas laterais. Por outro lado, as

partículas de reforço estando mais próximas umas das outras, podem mais facilmente atuarem como barreira a propagação de trincas produzindo, conseqüentemente, crateras de menor tamanho. As evidências experimentais não permitem um entendimento claro do efeito do tamanho médio das partículas sobre a resistência à abrasão, já que seu efeito pode ser confundido com o do livre caminho médio. No entanto, como as partículas de menor tamanho fornecem resistências maiores do que as de maior tamanho, as mesmas devem atenuar o processo de desgaste abrasivo, já que é razoável supor que as partículas de reforço participam do mecanismo de desgaste abrasivo, seja interagindo com a trinca principal ou nucleando trincas secundárias.

É importante, no entanto, quando do projeto de esmaltes cerâmicos para pavimentos, recordar que os produtos esmaltados são avaliados de acordo com o método PEI o qual considera propriedades intrínsecas do material como a dureza e fatores estéticos como a distribuição e/ou combinação de cores e brilho e, sobretudo, de maneira indireta, a porosidade que tem influência nesta medida já que define a classe de manchamento ou de limpabilidade. De fato, cores claras, especialmente o branco, e brilhantes originam produtos com classes altas (PEI) de resistência à abrasão, mas não são necessariamente mais resistentes ao desgaste (maior ou menor taxa de remoção de material). A porosidade dos esmaltes apesar de fechada, se torna aberta à medida que a superfície se desgasta, ocasionando uma perda de aspecto por retenção de detritos. Assim, a porosidade no interior da camada de esmalte tem uma importância decisiva na qualidade final de produtos de pavimentos esmaltados. Tão importante quanto a porosidade total do esmalte e o tamanho dos poros é a sua distância da superfície. Quanto mais próximo situa-se o poro fechado da superfície, o que acontece geralmente com o poro de maior tamanho, maior a facilidade de se converter em poro aberto

suscetível à retenção de detritos. Foi comprovado em trabalhos realizados<sup>2</sup> que a perda de aspecto da superfície esmaltada, durante o seu uso, é mais acentuada quando o tamanho dos poros abertos for grande (superior a 60 µm), já que estes poros podem ser visualizados a olho nu. Todavia, a sujeira, neste caso, pode ser facilmente removida com processos usuais de limpeza. Os poros menores, quando sujos ou impregnados com sujeiras, conduzem a um obscurecimento uniforme e gradual, sendo menos perceptível a degradação causada pela abrasão. No entanto, poros muito pequenos devem ser bem distribuídos, para não formarem pontos de alta densidade de poros (o que resulta em diferenças de tonalidades). Esmaltes ou produtos cerâmicos contendo poros abertos de pequenas dimensões, em contra partida, são mais difíceis de limpeza efetiva, já que a sujeira impregnada é difícil de ser removida.

Além da porosidade, a microrugosidade da superfície esmaltada desgastada também retém detritos. Em consequência, superfícies esmaltadas sem porosidade aberta apreciável, podem apresentar perdas de aspecto importantes se sua superfície for muito rugosa.

Assim é necessário estabelecer uma relação entre o tamanho dos poros residuais na camada esmalta com a capacidade de limpeza ou resistência ao manchamento para a obtenção de pavimentos cerâmicos esmaltados com resistência à abrasão apropriada para uma aplicação específica.

#### 4. Conclusões

A porosidade da camada dos esmaltes estudados aumenta com o aumento da fração volumétrica de silicato de zircônio particularmente para as composições com maiores tamanhos de partículas de ZrSiO<sub>4</sub>, embora o livre caminho médio tenha sido maior para uma mesma fração volumétrica.

A obtenção de baixa porosidade é um fator que contribui para o aumento da resistência à abrasão pelo método de avaliação visual, PEI, já que o teste de manchamento está diretamente relacionado com este fator.

A resistência à abrasão (perda de material) medida por meio do rugosímetro aumenta com o aumento da fração volumétrica e com a diminuição do tamanho de partículas de silicato de zircônio e do livre caminho médio.

A análise do mecanismo de desgaste abrasivo baseado no mecanismo de fratura por indentação mostra-se adequado para auxiliar no entendimento do mecanismo de fratura com remoção de material de materiais vítreos.

A utilização da técnica de luz refletida desenvolvida neste trabalho para a quantificação dos efeitos oriundos da análise visual do desgaste abrasivo é uma ferramenta complementar ao diagnóstico de avaliação do desgaste abrasivo de esmaltes cerâmicos.

Finalizando, é importante salientar que de um ponto de vista prático, o conceito de projeto microestrutural pode auxiliar na seleção de esmaltes que requerem elevada resistência ao desgaste abrasivo. Neste caso, o tamanho, a fração volumétrica e o livre caminho médio da fase de reforço podem ser adequadamente dimensionados em relação ao tamanho das partículas abrasivas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem os Engenheiros Francisco Guimarães da Rosa e José F. Marana Feijão e o Prof. Milton A. Zaro pelas importantes colaborações e contribuições ao trabalho na ocasião. Agradecem igualmente o CNPq e a CAPES e todas as empresas que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

#### Referências

1. LORICI, L. Analisis practica de la influencia de la Resistencia al desgaste de los materiales cerámicos em relacion a su destinacion de uso. In: CONGRESSO MUNDIAL DE CERÂMICA - QUALICER, 1990, Castellon, Espanha. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 1990. v. 1, p. 391- 402.
2. FILIU, C. et al. Factors degrading tile glazes through abrasion. In: CONGRESSO MUNDIAL DE CERÂMICA - QUALICER, 1990, Castellon, Espanha. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 1990. v. 1, p. 345- 356.
3. ROSSINI, M. A. **Resistência à abrasão de vidrados utilizados para revestimentos de pisos cerâmicos**. 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1992.
4. ESCARDINO, A. et al. Empleo del rugosímetro para el estudio cuantitativo de la degradacion, por abrasion, de vidriados ceramicos. In: CONGRESSO MUNDIAL DE CERÂMICA - QUALICER, 1992, Castellon, Espanha. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 1992. v. 1, p. 229-253.
5. NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. **Efeito da fração volumétrica e do tamanho de partícula na porosidade e no comportamento ao desgaste abrasivo de uma frita transparente reforçada com silicato de zircônio**. 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1993.
6. NOVAES DE OLIVEIRA, A. P., ROSA, F. G., ALARCON, O. E. Effect of the volumetric fraction and particle size on the abrasive mechanism in ceramic glazes. In: CONGRESSO MUNDIAL DE CERÂMICA - QUALICER, 1994, Castellon, Espanha. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 1994. v. 2, p. 163-175.
7. NOVAES DE OLIVEIRA, A. P., ALARCON, O. E., ROSA, F. G. Effect of the volumetric fraction and particle size on the abrasive wear mechanism in ceramic glazes. **International Ceramics Journal**, v. 13, p.11-17, 1995.
8. MONTEDO, O. R. K.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato esmaltado. **Cerâmica Industrial**, v. 12, p. 14-21, 2007.
9. PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985.
10. NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. Madrid: Ed. C.S.I.C., 1984.
11. UHLMANN, D. R.; KREID, N. J. **Glass: Science and technology**. Acad. Press, 1983. v. 1.
12. BANSAL, N. P.; DOREMUS, R. H. **Handbook of glass properties**. Acad. Press Inc., 1986.
13. MAGRINI, F.; FERRARI, R.; BRUNETTI, P. Ruolo della viscosità e della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine smalti ceramici. **Ceramica Informazione**, n. 171, p. 391-398, 1979.
14. PAGANELLI, M. Understanding the behaviour of glazes. New test possibilities using the automatic hot stage microscope "Misura". **Industrial Ceramics**, v. 17, n. 2, p. 69-73, 1997.
15. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. 2th ed. Wiley Interscience, 1975.
16. LAWN, B. R.; SWAIN, M. V. Microfracture beneath point indentations in brittle solids. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 1, p. 113-122, 1975. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00541038>
17. LAWN, B. R.; WILSHAN, R. Review indentation fracture: Principles and applications. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 6, p. 1049-1081, 1975. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00823224>
18. HARANO, T. et al. Crack evolution in Vickers indentation for soda-lime-silica glass. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 5, p. 1493-1500, 1982. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00752265>
19. EVANS, A. G.; MARSHALL, D. B. **Fundamentals of friction and wear of materials**. ASM, 1980.