República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1101885-2 A2

* B R P I 1 1 0 1 8 8 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/04/2011
(43) Data da Publicação: 18/06/2013
(RPI 2215)

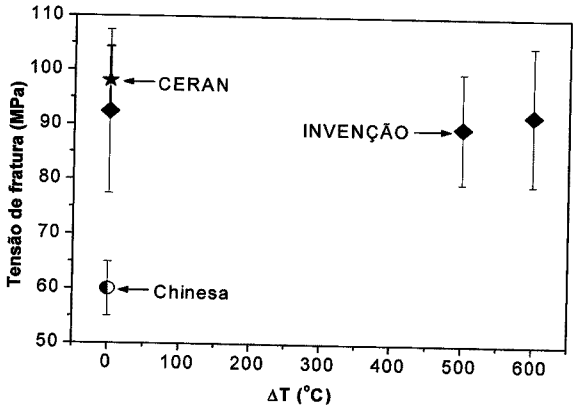
(51) Int.Cl.:
C03C 3/085
C03C 10/00
C03B 19/06
C03B 5/06

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE VIDROS LI20-AL203-SI02, PROCESSO DE OTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS A PARTIR DAS MESMAS, VITROCERÂMICAS OBTIDAS E USO DAS MESMAS

(73) Titular(es): Fundacao Universidade Federal de Sao Carlos - UFScar

(72) Inventor(es): Edgar Dutra Zanotto, Oscar Peitl Filho , Viviane Oliveira Sores

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE ViDROS Li_2O-Al_2O_3-SiO_2, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS A PARTIR DAS MESMAS, VITROCERÂMICAS OBTIDAS E USO DAS MESMAS. São descritas composições de vidros do sistema LAS ($L1_2O$-Al_2O_3- SiO_2) de baixo coeficiente de expansão térmica e elevada densidade compreendendo, em composição percentual em moi, entre 1,0 e 12,0 de Li_2O, entre 12,0 e 20,0 de Al_2O_3, entre 55,0 e 80,0 de SiO_2, entre 0,0 e 5,0 de MgO, entre 0,0 e 4,0 de ZnO, entre 0,0 e 5,0 de P_2O_5, entre 0,0 e 6,0 de B_2O_3, entre 0,0 e 4,0 de K_2O, entre 0,0 e 4,5 de SnO_2, entre 0,0 e 6,0 de BaO, entre 0,0 e 4,0 de As_2O_3 entre 0,0 e 1,0 de Fe_2O_3, entre 0,0 e 1,0 de CoO, entre 0,0 e 1,0 de V_2O_5, entre 0,0 e 1,0 de MnO, entre 0,0 e 1,0 de CuO e entre 0,0 e 1,0 de Ce_2O_3. As vitrocerâmicas são obtidas por processo de sinterização que envolve obter os vidros por fusão, verter em água, secar e submeter a moagem de alta energia, conformar as peças, sinterizar as mesmas sob condições controladas e recuperar o produto vitrocerâmico desejado. São também descritos as propriedades da vitrocerâmica obtida e o uso da mesma.



COMPOSIÇÕES DE VIDROS Li_2O–Al_2O_3–SiO_2, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS A PARTIR DAS MESMAS, VITROCERÂMICAS OBTIDAS E USO DAS MESMAS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo das vitrocerâmicas Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 (LAS) de baixo coeficiente de expansão térmica, mais especificamente, a um processo de obtenção de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica por sinterização.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Vitrocerâmicos ou vitrocerâmicas (*glass-ceramics*) são materiais inorgânicos obtidos pela cristalização controlada de vidros. Estes materiais podem conter uma quantidade variável (de 99 a 1%) de fase vítrea residual e uma ou mais fases cristalinas dispersas.

As vitrocerâmicas do sistema Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 (LAS) possuem elevado valor comercial e os produtos mais rentáveis são utensílios domésticos sujeitos a ciclos de choques térmicos como panelas e placas de aquecimento para fogões (cooktop). No entanto estes materiais possuem outras aplicações, tais como espelhos para telescópio, janelas térmicas para lareiras e componentes eletrônicos, vide Partridge, G. Overview of glass-ceramic. PT.1. Development and principal bulk applications. Glass Technology, v. 35, n. 3, p. 116-127, 1994.

As principais características destes materiais são: coeficiente de expansão térmica (CET) extremamente baixo e elevada durabilidade química. Assim, estes materiais podem sofrer choque térmico sem que sejam induzidas tensões térmicas que poderiam levá-lo à ruptura, vide Pinckney L. R. Glass Ceramics, in: Buschow, K. H. J. et al. **Encyclopaedia of Materials: Science and Technology**. Elsevier Science, p. 3535-3541, 2001.

A técnica mais empregada industrialmente para a produção de vitrocerâmicas consiste na fusão, conformação e posterior nucleação e crescimento de cristais no interior de peças monolíticas de vidros. Durante a fusão são adicionados à composição do vidro agentes nucleantes ou catalisadores (Zr_2O, TiO_2, Pt) que atuam como sítios para a nucleação heterogênea da fase cristalina desejada, podendo influenciar a formação de determinadas fases cristalinas, vide patente U.S. 5.179.045. O coeficiente de expansão térmica é controlado através da fase cristalina que se precipita (que geralmente possui um CET negativo) e da quantidade e composição da fase vítrea residual (cujo CET é sempre positivo). As temperaturas de tratamento térmico, utilizadas para cristalização, se localizam na faixa de 800°C e 900°C, visto que acima desta temperatura a peça pode sofrer deformações durante o tratamento ou podem ser formadas fases cristalinas com coeficiente de expansão térmica positivo, que são indesejáveis.

Ainda hoje estudos têm sido realizados com o intuito de determinar os parâmetros mais adequados de nucleação e crescimento para este processo, principalmente a fim de verificar o efeito da quantidade e do tipo de agente nucleante na fase cristalina formada e propriedades das vitrocerâmicas.

Uma rota alternativa para a obtenção de vitrocerâmicas é a sinterização de partículas vítreas. Este método foi proposto em 1965 por vide Sack, W. Chemie Ingeniur Technik, v. 37, p. 1154-1165, 1965 onde um vidro, com determinada composição, é obtido via fusão e em seguida é moído resultando em um pó que é conformado e sinterizado, vide Clark, T. J.; Reed, S. J. Kinetic Process Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 11, p. 837-846, 1986.

Atualmente a sinterização de vidros não é empregada industrialmente para a fabricação de vitrocerâmicas do sistema LAS que possam ser aplicadas como placa de aquecimento.

Um dos pontos mais importantes no processo de fabricação de vitrocerâmicas sinterizadas é o controle da porosidade. As superfícies preexistentes nas partículas vítreas originais agem como sítios de nucleação, e então cristais podem crescer a partir delas em direção ao centro, sem a necessidade de adicionar agentes nucleantes. Por outro lado, a cristalização superficial prematura das partículas inibe a sinterização por fluxo viscoso levando a um corpo poroso e parcialmente cristalizado, vide Prado, M.O.; Zanotto, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 11, p. 773-786, 2002.

Rabinovich, E. M. Cordierite Glass-Ceramics Produced by Sintering. In: Simmons, J. H; Uhlmann, D. R.; Beall, G. H. (Ed.). Nucleation and Crystallization in Glass. Columbus, OH: **American Ceramic Society**, 1982, p. 327-333 relatou e os presentes inventores comprovaram através de experimentos, que os melhores vidros para se obter peças sinterizadas com máxima densificação apresentam baixas taxas de nucleação e crescimento de cristais. Os vidros do sistema LAS apresentam elevada tendência à cristalização superficial e, por isso, a obtenção de peças vitrocerâmicas de alta densidade via sinterização torna-se particularmente difícil para este sistema. Além disso, as temperaturas elevadas necessárias ao processo de sinterização geralmente levam a formação de fases cristalinas cujo coeficiente de expansão térmica é positivo.

O Sistema $Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$ – fases cristalinas e composição

A propriedade mais importante das vitrocerâmicas do sistema LAS é o baixo CET. Este resulta da cristalização de fases que possuem expansão negativa dispersas numa matriz vítrea de CET positivo, vide

Pannhorst, W. Glass ceramics based on lithium-alumino-silicate solid solution crystals.In:____ Bach, H. (Ed.), Low Thermal Expansion Glass Ceramics, Springer, Berlin/Heidelberg/NewYork, p. 39-49, 1995.

As principais fases cristalinas que podem se formar no sistema LAS são: β-eucriptita ($Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$), β-spodumênio ($Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) e β-petalita ($Li_2O.Al_2O_3.8SiO_2$), vide Roy R., Osborn E. F. The system lithium metasilicate-spodumene-silica. **Journal of the American Chemical Society**. v.71, n. 6, p. 2086-2095, junho 1949. A partir da fase β-eucriptita podem se formar soluções sólidas ricas em sílica dando origem a uma família de cristais conhecida como solução sólida de β-quartzo (β-$quartzo_{ss}$), que possuem estrutura derivada do β-quartzo e geralmente apresentam um CET negativo, conforme Buerger, M. J. The stuffed derivatives of the silica structure. American Mineralogist, v. 39, p. 600-614, 1954.

As estruturas derivadas são formadas pela distorção de uma estrutura simples ou pela substituição de alguns de seus átomos por átomos de natureza química diferente. Neste caso, os íons Si^{4+} da estrutura β-quartzo são parcialmente substituídos pelos íons Al^{3+} e a compensação de carga é feita pela incorporação de íons como Li^+, Mg^{2+} ou Zn^{2+} em sítios intersticiais, o que pode ser expressado pela fórmula química $(Li_2.R)O.Al_2O_3.nSiO_2$ onde R representa os íons Mg^{2+} ou Zn^{2+} e n pode variar entre 2 e 10.

Os cristais de β-$quartzo_{ss}$ mantêm sua estrutura à temperatura ambiente, não apresentando a transformação de fase típica do β-quartzo em 573°C, que passa de β-quartzo para α-quartzo durante o resfriamento. Entretanto em altas temperaturas, geralmente acima de 900°C, a fase cristalina β-$quartzo_{SS}$ - cujo CET é negativo - tende a se transformar em β-espodumênio cujo CET vale 0,9 x 10^{-6} $°C^{-1}$, vide Guedes, M. et al.;

Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions. Journal of the European Ceramic Society, v. 21, n. 9, p. 1187-1194, 2001.

Esta transformação de fase deve ser evitada para a obtenção de vitrocerâmicas de baixo CET. A fase β-espodumênio tem uma estrutura tetragonal similar à keatita, uma forma sintética do quartzo, sendo composta de tetraedros de $Si-O_4$ e $Al-O_4$ com íons Li^+ ocupando posições intersticiais. Outros íons como Mg^{2+} e Zn^{2+} também podem ocupar estes interstícios, formando soluções sólidas que geralmente possuem um CET positivo, vide Wang, C.; Xu, W. Study of crystallization of the Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2 system glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 80, n. 1-3, p. 237-242, 1986.

Na confecção das vitrocerâmicas de LAS o teor de sílica geralmente é limitado ao intervalo de 60-72% em peso, sendo as composições mais estudadas próximas àquela do β-espodumênio. Isto porque quando o teor de SiO_2 é menor que 60% o coeficiente de expansão térmica aumenta excessivamente e a resistência mecânica da vitrocerâmica diminui, vide a patente U.S. 4.835.121. A restrição ao teor de sílica é feita em função dos demais componentes do vidro, principalmente alumina, uma vez que um baixo teor de sílica combinado a um alto teor de alumina aumenta a probabilidade de formação de mulita, vide a patente U.S. 5.173.453. Para composições com quantidades maiores que 72% de sílica, o processo de fusão torna-se muito difícil exigindo temperaturas acima de 1600°C e favorecendo a obtenção de vidros não homogêneos.

A composição das vitrocerâmicas comerciais de baixo CET é elaborada preferencialmente a partir de 14 componentes: Li_2O, MgO, ZnO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, Na_2O, K_2O, CaO, BaO, TiO_2, ZrO_2, Sb_2O_3, As_2O_3, vide patentes U.S. 6.248.678 e 5.010.041.

A Tabela 1 mostra a faixa de composição típica das vitrocerâmicas comerciais do sistema LAS, vide artigo por Guedes citado acima. Os

componentes Li_2O, MgO, ZnO, Al_2O_3, SiO_2 e P_2O_5 contribuem para a formação do cristal β-quartzo$_{ss}$ ou solução sólida de β-espodumênio, vide Petzoldt, J.; Pannhorst, W. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications. **Journal of non-Crystalline solids**, v. 129, p. 191-198, 1991. Os átomos de Al, Si e P atuam como formadores da estrutura cristalina e os átomos de Li, Mg e Zn ocupam posições intersticiais atuando como compensadores de carga, assim como descrito no texto acima. O fósforo é incorporado na estrutura na forma de $AlPO_4$, vide Hu, A. M.; Li M.; Mao D. L. Preparation of whisker spodumene glass ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 358-360, 2006.

TABELA 1

Componente	% peso	Função principal
Li_2O	3-6	Formador de β-quartzo$_{ss}$
Al_2O_3	18-25	
SiO_2	60-75	
MgO	0-2	
ZnO	0-2	
P_2O_5	0-5	
TiO_2	1-6	Agente nucleante
ZrO_2	0-4	
Na_2O	0-2	fundente
K_2O	0-2	
BaO	0-3	
As_2O_3	0-2	Agente de refino
Sb_2O_3	0-2	
Metais de transição	0-2	Agente de coloração
Elementos terras raras	0-2	

As composições são escolhidas de forma que a quantidade molar de Al_2O_3 seja muito maior que a soma dos componentes compensadores de carga. Desta forma assume-se que estes são totalmente incorporados

dentro da fase cristalina depois da cristalização. A fase vítrea residual é formada a partir dos componentes Na_2O, K_2O, CaO, BaO, o excesso de Al_2O_3 e uma quantidade desconhecida de SiO_2. A quantidade de SiO_2 que contribui para a formação da fase cristalina depende das condições de cristalização, isto porque durante o tratamento térmico de crescimento ocorre uma mudança na composição química do cristal aumentando o teor de sílica como o aumento do tempo de tratamento térmico.

Os componentes TiO_2 e ZrO_2 são introduzidos como agentes de nucleação enquanto que Sb_2O_3 ou As_2O_3 são usados como agente de refino. Estes componentes têm menor importância na discussão da composição química do cristal. Também podem ser utilizados metais de transição ou elementos de terras raras para a produção de vitrocerâmicas coloridas.

A diferença mais significativa entre as composições elaboradas e testadas na presente invenção e as composições comerciais é a não incorporação de agentes de nucleação (TiO_2 e ZrO_2) e agentes de coloração. Também se deve ressaltar a não utilização de Na_2O como fundente.

Alguns autores têm estudado a sinterização de vidros do sistema LAS. Muitos deles partem de um vidro com composição estequiométrica do β-espodumênio (Li_2O-Al_2O_3-$4SiO_2$) e a partir daí realizam modificações na composição deste vidro buscando aumentar a densidade final da vitrocerâmica.

A maior dificuldade encontrada na literatura é a obtenção de peças que possuam as propriedades combinadas de elevada densidade e baixa expansão térmica, já que em geral as temperaturas elevadas usadas no processo de sinterização levam ao aparecimento de fases cristalinas que apresentam o Coeficiente de Expansão Térmica (CET) positivo.

Knickerbocker, S. et al., Sinterable β-spodumene glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 10, p. 1873-1879, 1989, verificaram que vidros com composição estequiométrica de β-espodumênio (Li_2O-Al_2O_3-$4SiO_2$) sinterizam apenas parcialmente. Isto ocorre porque a cristalização intensa da superfície das partículas logo no início do processo de sinterização impede a densificação por fluxo viscoso. Esses mesmos autores também avaliaram o efeito de modificações na composição do vidro, pela adição de outros óxidos, na densidade final da vitrocerâmica. Os resultados apontam que a redução do teor de lítio implica em maior sinterabilidade. Por outro lado os óxidos Na_2O e K_2O inibem a sinterização, sendo que a adição de Na_2O também contribui para o aumento do CET da vitrocerâmica. Segundo o artigo acima por Knickerbocker et al., os óxidos que mais contribuem para a densificação neste sistema são B_2O_3 e P_2O_5 Apesar disso foram obtidas peças com densidade relativa de apenas 90%. Foram utilizados tratamentos isotérmicos entre 2 a 5 horas a 830°C ou 965°C.

Sung, Y. M. Mechanical properties of α-cordierite and β-spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments. **Ceramics International**, v. 23, p. 401-407, 1997 obteve vitrocerâmicas do sistema LAS com densidades em torno de 93% da densidade teórica utilizando prensagem isostática a quente e alta taxa de aquecimento (30°C/min). As amostras foram aquecidas até 715°C e mantidas nesta temperatura por 4 horas, depois levadas a 865°C por 4 horas para promover a cristalização. Em seu trabalho Sung analisou a adição de B_2O_3 e TiO_2 em um vidro de composição estequiométrica de β-espodumênio. Os resultados mostraram que a composição contendo 2,8% em peso de B_2O_3 e 3,7% em peso de TiO_2 apresentou a mesma densidade final que a composição contendo apenas 3% em peso de B_2O_3. No entanto a presença de TiO_2 leva à segregação de rutilo no contorno de

grão e redução na tensão de fratura das amostras de 31,7 MPa para 25,4 MPa.

A utilização de aditivos de sinterização também é proposta como alternativa para obtenção de vitrocerâmicas de alta densidade do sistema LAS.

Wang, M.C. et al. Sintering $Li_2O–Al_2O_3–4SiO_2$ precursor powders with ultrafine TiO_2 additives **Materials. Chemistry and Physics**, v. 76, p. 162–170, 2002 utilizaram TiO_2 como aditivo de sinterização em um pó vítreo com composição estequiométrica de β-espodumênio, obtido via sol-gel. As partículas de TiO_2 finamente dispersas foram misturadas ao pó vítreo em quantidades de até 10% em peso. As amostras foram aquecidas a 4°C/min até temperaturas entre 950-1350°C e mantidas na máxima temperatura de sinterização de 5-10 horas. Foi observado que as partículas de TiO_2 favorecem a sinterização uma vez que, durante a sinterização, os cristais de β-espodumênio se formam em temperaturas mais elevadas. Para quantidades em até 5% em peso de TiO_2 foram obtidas amostras com 70% da densidade teórica, sinterizadas a 1350°C por 5 horas. Neste caso, também foi observado o coalescimento dos grãos da fase β-espodumênio e a segregação de rutilo no contorno destes grãos de até 20 μm.

Adylov, G. T et al. Glass ceramics based on spodumene glass produced in a solar furnace. **Glass and Ceramics**, v. 63, n. 3-4, p. 103-104, 2006 estudaram o efeito da adição de Si, TiO_2, ZrO_2 e B_2O_3 na sinterização de um vidro de β-espodumênio. Os tratamentos térmicos foram realizados de acordo com a seqüência: 600°C por 3h, 700°C por 1h, máxima temperatura de 1050, 1100, 1200 e 1300°C por 1h. Foram obtidas vitrocerâmicas com porosidade aberta de 0,6%, para amostras com adição de 1% em peso de Si e sinterizadas a 1300°C, as fases cristalinas principais obtidas foram β-espodumênio e mulita.

Suzdal'tseV, E.I. et al. Intensified sintering of lithium aluminosilicate ceramics. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 45, n. 2, p. 88-90, 2004 avaliaram o uso de Cr_2O_3 como agente de sinterização para aumentar a absorção de calor pela vitrocerâmica durante o tratamento térmico. Verificou-se que a adição de Cr_2O_3 ao pó do vidro precursor de LAS, em quantidades de 0,1 a 0,7% em peso, intensifica e acelera a sinterização. Neste caso foram obtidas amostras via colagem de barbotina, posteriormente sinterizadas a 1200°C por 1 hora com porosidade entre 0,1-0,2%. Em amostras sem adição de Cr_2O_3, um tempo de tratamento de 6 horas a 1200°C é necessário para se obter o mesmo grau de densificação acima. As fases cristalinas obtidas são β-espodumênio, titanato de alumínio (Al_2TiO_5), alumina e petalita ($Li_2O.Al_2O_3.8SiO_2$). Em ambos os casos o CET das amostras é superior a $0,5 \times 10^{-6}$ $°C^{-1}$, vide Suzdal'tseV, E.I. et al. Effect of temperature on the structuring and properties of glass and glass ceramic of lithium aluminosilicate composition. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 43, n. 3-4, p. 127-135, 2002.

A sinterabilidade de composições comerciais foi avaliada por Guedes, M. et al. Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 9, p. 1187-1194, 2001.

A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de 1100°C. Ele verificou que na sinterização dos vidros LAS de composição comercial Ceran® e Robax®, a densidade final alcançada foi muito baixa (aproximadamente 86% da densidade teórica para o Ceran® e 78% da densidade teórica para o Robax®). A composição Ceran® apresenta maior sinterabilidade devido à presença de agentes de coloração e menor quantidade de alumina, que diminuem a viscosidade e retardam a cristalização do vidro. Por outro lado ambas as composições

possuem grandes quantidades de agentes nucleantes, que dificultam a densificação. Desta forma a presença de agentes nucleantes deve ser evitada em composições candidatas ao processo de sinterização.

A sinterização por plasma ("spark plasma sintering") de pós preparados via sol-gel é relatada por Riello P. et al. Erbium-doped LAS glass ceramics prepared by spark plasma sintering (SPS). **Journal of the European Ceramic Society,** v.26, p. 3301-3306, 2006 para obtenção de vitrocerâmicas de LAS dopadas com érbio (Er^{3+}). A taxa de aquecimento adotada foi de 200°C/min até temperaturas entre 840-900°C, uma pressão uniaxial entre 35-53 MPa foi aplicada durante o processo de sinterização. Foram obtidas vitrocerâmicas com 96% de densidade relativa contendo 45% em peso de fração cristalizada de β-quartzo$_{SS}$.

Em trabalho anterior, os presentes inventores também abordaram a sinterização de vidros do sistema LAS, vide Soares, V. O. Vitrocerâmicas do sistema Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) via sinterização com cristalização concorrente. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2007. Foi avaliado o efeito do tamanho de partícula e do empacotamento na sinterização de uma dada composição. Verificou-se que a incorporação de partículas acima de 100 μm ao pó aumenta sensivelmente o empacotamento e a densidade relativa a verde sendo alcançados valores de 68% com a utilização apenas do método de prensagem uniaxial. No entanto estas partículas são extremamente nocivas para a sinterização sendo observada uma elevada porosidade em torno destas. Estes estudos levaram à obtenção de uma granulometria otimizada com diâmetro médio de 4μm. A partir desta granulometria foi obtida uma densidade relativa a verde de 62% e uma fração de poros de 4,0 ± 0,1% após a sinterização até 1100°C a

30°C/min. A elevada fração de poros obtida foi atribuída à cristalização excessiva na superfície das partículas.

Desta forma, foram realizadas modificações químicas na superfície das partículas via lixiviação e tratamentos de troca iônica, com o intuito de reduzir o teor de lítio da superfície das partículas e assim minimizar a cristalização superficial e favorecer a sinterização. A lixiviação das partículas vítreas foi realizada em água destilada a temperatura ambiente e não levou à redução significativa da fração de poros da vitrocerâmica após a sinterização.

O processo de troca iônica foi realizado imergindo as partículas vítreas em $NaNO_3$ e KNO_3 a 350°C por diferentes tempos. Verificou-se que este processo inibia fortemente a cristalização e possibilitava a redução da temperatura de sinterização de 1100°C para 1000°C. Para a troca iônica realizada por 6 minutos em $NaNO_3$ foi obtida uma fração de poros de 1,7 ± 0,1%, entretanto a amostra apresentou uma grande quantidade de fase vítrea comprometendo sua baixa expansão térmica. Para a troca iônica realizada com KNO_3 somente parte da granulometria foi submetida à troca iônica possibilitando a obtenção de uma fração cristalizada de 60%, uma fração de poros de 1,2 ± 0,1% e um CET de 1,6 x 10^{-6} $°C^{-1}$, valor similar ao da vitrocerâmica obtida sem troca iônica (1,2 x 10^{-6} $°C^{-1}$).

Foram realizadas também modificações na composição do vidro inicial buscando-se maior densificação da vitrocerâmica. Para a composição LAS-Pb foi incorporado 1,93% em mol de PbO ao vidro a fim de aumentar sua tensão superficial e favorecer a sinterização. Isto levou à redução da temperatura de sinterização para 850°C e a taxa de aquecimento determinada como a mais adequada foi de 30°C/min. Esta vitrocerâmica apresentou uma fração de poros de 1,5 ± 0,2% e um CET

de 2,1 x 10^{-6} $°C^{-1}$, valor bem superior ao obtido para a vitrocerâmica de composição inicial.

Para a segunda composição elaborada, denominada LAS-1Ba optou-se pela substituição do PbO por 1% em mol de BaO e pelo aumento de Al_2O_3, esta estratégia foi adotada buscando-se aumentar a tensão superficial do vidro sem empregar o componente PbO, que é altamente tóxico. A composição LAS-1Ba apresentou uma fração de poros de 1,4 ± 0,1% para a temperatura de 1000°C e taxa de aquecimento de 30°C/min, o CET foi de 0,5 x 10^{-6} $°C^{-1}$ valor similar ao da sílica vítrea.

A sinterização de vidros não é empregada industrialmente para a fabricação de vitrocerâmicas do sistema LAS. No entanto existem algumas patentes que relatam o uso desta técnica para obtenção de utensílios resistentes a ciclos de choque térmico.

A patente U.S 3.715.220 relata o processo de obtenção, via sinterização, de uma vitrocerâmica que possui um CET de 0 ± 1 x 10^{-7} $°C^{-1}$ no intervalo de temperatura de 5°C a 35°C, com porosidade aberta inferior a 1% e contendo cristais de β-espodumênio finamente dispersos numa matriz vítrea, podendo conter também as fases minoritárias mulita ($3Al_2O_32SiO_2$ ou $2Al_2O_3SiO_2$), cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) e rutilo (TiO_2). A peça é sinterizada a partir de partículas com distribuição abaixo de 4 mesh (< 4,8 mm), constituídas da mistura de igual proporção de dois vidros do sistema LAS com composições diferentes. Um destes vidros contém as seguintes proporções em peso: 70-74% SiO_2, 22-24% Al_2O_3, 4-6% Li_2O e 0-2% de outros óxidos. A faixa de composição para o segundo vidro utilizado é dada por: 68-72% SiO_2, 17-19% Al_2O_3, 4-6% TiO_2, 2-24% Li_2O, 2-4% MgO, 0-2% ZnO e 0-2% de outros óxidos. Durante a sinterização a peça é aquecida até temperaturas entre 1020°C a 1270°C e mantida nesta temperatura por no mínimo 30 minutos.

A patente U.S.5.922.271 descreve um processo para a fabricação de vitrocerâmicas via sinterização com densidade relativa superior a 96% e CET entre -0,5 e 1,8 x 10^{-6} $°C^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 20°C e 700°C. As fases cristalinas formadas são: β-quartzo$_{ss}$ para vitrocerâmicas sinterizadas até 900°C ou β-espodumênio para vitrocerâmicas sinterizadas até 1200°C. As peças são conformadas por colagem de barbotina, o pó usado para a formação da barbotina pode ser vítreo ou previamente cristalizado e é constituído da mistura de duas granulometrias: uma com partículas inferiores a 45 μm e a outra com partículas inferiores a 7 μm. Estas granulometrias são usadas na proporção de 2:1 até 4:1 a fim de que seja formada uma suspensão estável possuindo 85% de sólidos. A composição do vidro utilizado é dada a seguir em % em peso dos óxidos: 2-6 Li_2O; 0-4 Na_2O; 0-4 K_2O; 0-3 MgO; 0-4 ZnO; 0-1 CaO; 0-2 SrO; 0-3,5 BaO; 17-28 Al_2O_3; 50-75 SiO_2; 0-7 TiO_2; 0-3,5 ZrO_2; 0-2 SnO_2; 0-8 P_2O_5.

A patente U.S. 5.320.792 descreve o processo de sinterização de pós vítreos obtidos via sol-gel para a preparação de vitrocerâmicas do sistema LAS. Para a obtenção do pó vítreo é elaborada uma solução contendo a relação molar 1:1:2 para os íons Li^+, Al^{3+}, Si^{4+}, esta solução é gelificada após 70-90 minutos à temperatura ambiente, o gel é seco entre 40-50°C e moído. Nesse processo é utilizado LiF como aditivo de sinterização, adicionado ao pó na proporção de 0,5-5% em peso. O tratamento térmico de sinterização é realizado com uma taxa de aquecimento de 3°C/min mantendo a amostra em temperaturas entre 950-1250°C por 2,5-5 horas. É relatada a obtenção de peças com densidade relativa de 98% e CET em torno de 1 x 10^{-6} $°C^{-1}$.

A publicação internacional WO/2010/066929A1 relata a síntese do vidro precursor utilizando uma rota química (sol-gel) e sua posterior sinterização para a obtenção de vitrocerâmicas do sistema LAS. O

processo de preparação da peça vitrocerâmica compreende as seguintes etapas: a) síntese do precursor de aluminosilicato de lítio (LAS) a partir de uma suspensão de $LiCO_3$ e uma dissolução de SiO_2 e Al_2O_3; b) calcinação do pó obtido após a secagem da mistura obtida; c) moagem e secagem do pó; d) conformação; e) sinterização. Utiliza-se tetraetil ortossilicato (TEOS) como precursor de SiO_2, etóxido de alumínio como precursor de Al_2O_3 e a suspensão é preparada em álcool. A fase cristalina obtida após a calcinação é β-eucriptita. Durante a sinterização são utilizadas taxas de aquecimento entre 2 a 10°C/min (o que é muito baixo comparado a este invento) e também são utilizados tempos de patamar na máxima temperatura de sinterização de 1 a 4 horas. São relatadas temperaturas de sinterização entre 900-1500°C.

A patente U.S. 6.764.565 relata o uso do processo de calcinação dos componentes Li_2CO_3, Al_2O_3 e SiO_2 seguido de sinterização via estado sólido. São relatados tempos de sinterização entre 2-24 horas para uma faixa de temperatura entre 800-1400°C. Este processo se diferencia da presente invenção quanto à obtenção do precursor, uma vez que a etapa de calcinação leva à obtenção de um precursor cristalino (ausência da etapa de obtenção de um vidro, que neste invento é feita via fusão) e o uso de sinterização via estado sólido.

Embora em todas as patentes citadas acima seja relatado o uso do processo de sinterização para obtenção de vitrocerâmicas de LAS elas se diferenciam do processo proposto na presente invenção principalmente nos seguintes aspectos: composição do vidro utilizado, processo de obtenção do precursor a ser sinterizado, tratamento térmico de sinterização, fases cristalinas presentes na vitrocerâmica e valor do CET.

Seria, portanto, útil se a técnica dispusesse de um processo de obtenção de vitrocerâmicas sinterizadas para uso como placas para

cooktop, as vitrocerâmicas sendo de baixa expansão térmica e elevada densidade.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, as composições da invenção para a preparação de vitrocerâmicas sinterizadas de baixa expansão térmica e elevada densidade compreendem, em composição percentual em mol, entre 1,0 e 12,0 de Li_2O, entre 12,0 e 20,0 de Al_2O_3, entre 55,0 e 80,0 de SiO_2, entre 0,0 e 5,0 de MgO, entre 0,0 e 4,0 de ZnO, entre 0,0 e 5,0 de P_2O_5, entre 0,0 e 6,0 de B_2O_3, entre 0,0 e 4,0 de K_2O, entre 0,0 e 4,5 de SnO_2, entre 0,0 e 6,0 de BaO, entre 0,0 e 4,0 de As_2O_3, entre 0,0 e 1,0 de Fe_2O_3, entre 0,0 e 1,0 de CoO, entre 0,0 e 1,0 de V_2O_5, entre 0,0 e 1,0 de MnO, entre 0,0 e 1,0 de CuO e entre 0,0 e 1,0 de Ce_2O_3.

Já o processo de preparação das vitrocerâmicas sinterizadas conforme a invenção compreende:

a) a partir de quantidades molares adequadas dos reagentes Li_2CO_3 ou $LiNO_3$; Al_2O_3; SiO_2; K_2CO_3; MgO ou $MgCO_3$; ZnO; $BaCO_3$; P_2O_5; H_3BO_3 ou B_2O_3; SnO_2; As_2O_3 e Sb_2O_3 devidamente misturadas e homogeneizadas em moinho planetário, obter vidros em cadinho de platina por fusão em forno elétrico a temperaturas na faixa de 1200-1700°C por 2-5 horas de preferência 1600°C por 3 horas;

b) verter em água o vidro obtido em a) à temperatura ambiente obtendo pedaços de até 1,5 cm;

c) secar os grânulos de vidro de b) em estufa, na temperatura de 70-150°C (120°C pelos autores) por pelo menos 2 horas e à atmosfera ambiente (ar);

d) submeter os grânulos da etapa c) a moagem de alta energia a seco, obtendo partículas muito finas na faixa 0,1μm<Tamanho de partícula<100μm;

e) prensar no modo isostático as partículas da etapa d) sob condições de 100-250 MPa durante 30-120 segundos, obtendo compactos;

f) sinterizar os compactos obtidos em e) em forno, em duas etapas, a 1ª etapa compreendendo aquecimento entre 1-5°C/min no intervalo de temperatura entre 200-600°C sendo as amostras mantidas nesta temperatura entre 30-180 min e a 2ª etapa compreendendo aquecimento a uma taxa constante (20-80°C/min) até a temperatura de máxima sinterização (900-1100°C) e por fim no 3° estágio a amostra é resfriada livremente; e

g) recuperar a vitrocerâmica LAS de baixo coeficiente de expansão térmica (CET) e densidade relativa superior a 98,5%.

Na etapa a) são opcionalmente adicionados os agentes de coloração Fe_2O_3, CoO, V_2O_5, MnO, CuO e Ce_2O_3.

Na etapa e) a prensagem isostática é em geral precedida de uma prensagem uniaxial sob pressão entre 40-80 MPa durante 15-30 segundos.

As vitrocerâmicas obtidas possuem fração de poros entre 0,4-5,6% e CET para o intervalo de temperatura de 40°C a 500°C entre -0,72 x 10^{-6}°C^{-1} a 0,5 x10^{-6}°C^{-1}.

As vitrocerâmicas são aplicadas em superfícies sujeitas a ciclos de choque térmico em temperaturas de até 600°C.

Portanto, a invenção provê composições de vidro LAS adequadas para a preparação de vitrocerâmicas sinterizadas de baixa expansão térmica e elevada densidade.

A invenção provê também o processo de obtenção das vitrocerâmicas a partir das composições propostas.

A invenção provê ainda vitrocerâmicas LAS.

A invenção provê também vitrocerâmicas LAS com propriedades físicas adequadas para o uso das mesmas em superfícies sujeitas a ciclos de choque térmico em temperaturas de até 600°C incluindo placas de fogões e de bancadas de laboratório.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1 anexa mostra uma curva de DSC típica de uma composição da invenção.

A FIGURA 2 anexa é um gráfico que mostra os diferentes estágios do tratamento térmico de sinterização que foi adotado para a queima dos compactos.

A FIGURA 3 anexa é um gráfico que mostra a fração de poros medida via análise de imagens em função da taxa de aquecimento para uma composição da invenção obtida por prensagem isostática.

A FIGURA 4 anexa é um gráfico que mostra o comportamento de expansão térmica de uma vitrocerâmica da invenção em comparação com o da vitrocerâmica comercial Ceran®.

A FIGURA 5 anexa é um gráfico que mostra a tensão de fratura em função da temperatura de choque térmico para uma vitrocerâmica da invenção e tensão de fratura da vitrocerâmica Ceran® e uma vitrocerâmica chinesa de marca desconhecida. A barra de erro corresponde ao desvio padrão para 6 corpos de prova ensaiados.

A FIGURA 6 anexa é um gráfico que mostra a transmitância em função do comprimento de onda para uma placa de vitrocerâmica da invenção com espessura de aproximadamente 1 mm.

A FIGURA 7 anexa é um gráfico que mostra valores de dureza em função da profundidade de contato para os recobrimentos de sílica (curva 1) e sílica/zircônia (curva 2) depositados sobre uma placa de vitrocerâmica da invenção e para uma placa da mesma vitrocerâmica sem recobrimento (curva 3).

A FIGURA 8 anexa é um gráfico que mostra o perfil do sulco na região central da trilha, considerando uma esfera de carbeto de tungstênio de 6 mm de diâmetro deslizando sobre a amostra sob uma carga aplicada de 5N em uma trilha de 20 mm de comprimento. Foram avaliadas as seguintes amostras: Na Figura 8A o perfil é para uma vitrocerâmica da invenção sem recobimento. Na Figura 8B o perfil do sulco é para uma vitrocerâmica da invenção com recobrimento de sílica/zircônia.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

As composições úteis para a obtenção das vitrocerâmicas LAS objeto da invenção estão listadas na Tabela 2 a seguir.

TABELA 2

Componentes	% em mol	Função principal
Li_2O	1 – 12	Formador de β-quartzo$_{ss}$
Al_2O_3	12 – 20	
SiO_2	55 – 80	
MgO	0 – 5	
ZnO	0 – 4	
P_2O_5	0 – 5	
B_2O_3	0 – 6	Fundentes e componentes do vidro residual
K_2O	0 – 4	
SnO_2	0 – 4,5	
BaO	0 – 6	
CaO	0 – 6	
Na_2O	0 – 6	
SrO	0 – 6	
Y_2O_3	0 – 3	
NbO_5	0 – 6	
Lu_2O_3	0 – 3	
As_2O_3	0 – 4	Agente de refino
Sb_3O_3	0 – 4	
Fe_2O_3	0 – 1	Agente de coloração
CoO	0 – 1	
V_2O_5	0 – 1	
MnO	0 – 1	
CuO	0 – 1	
Ce_2O_3	0 – 1	

Note-se que, em relação a composições de vitrocerâmicas do estado da técnica, nas presentes composições estão ausentes os componentes TiO_2 e ZrO_2, que são agentes nucleantes.

São igualmente aceitáveis percentuais em mol entre 3,0 e 10,0 de Li_2O, e entre 15,0 e 18,0 de Al_2O_3.

A Tabela 3 a seguir lista a composição molar de uma vitrocerâmica conforme a invenção. É evidente para os especialistas que tal composição não deve ser considerada limitativa, dado que muitas outras composições LAS são possíveis dentro do escopo da presente invenção.

TABELA 3

Componentes	%mol
Li_2O	8,41
Al_2O_3	16,12
SiO_2	67,37
MgO	0,84
ZnO	2,09
P_2O_5	2,01
B_2O_3	1,37
K_2O	0,43
BaO	1,02
As_2O_3	0,34

Os vidros cujas composições gerais são listadas na Tabela 2 são obtidos em cadinho de platina por fusão em forno elétrico CM – Bloomfield. N.J – *bottom load furnance*, (não limitado a este) empregando-se quantidades adequadas dos reagentes: Li_2CO_3 ou $LiNO_3$, Al_2O_3; SiO_2; K_2CO_3, MgO ou $MgCO_3$, ZnO, $BaCO_3$, P_2O_5, H_3BO_3 ou B_2O_3, SnO_2 e As_2O_3.

O vidro cuja composição é listada na Tabela 3 segue o mesmo procedimento.

Com o intuito de assegurar a melhor homogeneidade para o vidro formado, antes da fusão as matérias primas são devidamente misturadas e homogeneizadas em moinho planetário.

A fusão é realizada a 1200-1700°C por 2-5 horas, de preferência 1600°C por 3 horas e o vidro obtido é vertido em água à temperatura ambiente resultando em pequenos pedaços de no máximo 1,5 cm.

A secagem dos grânulos de vidro é feita em estufa, na temperatura de 120°C por no mínimo 2 horas e à atmosfera ambiente (ar).

Os pós vítreos são obtidos por moagem de alta energia, realizada a seco, utilizando-se um moinho planetário (Pulverisette 5 – Fritsch, sem estar limitado a este) e um jarro de ágata de 250 ml.

A moagem de alta energia possibilita a obtenção de partículas muito finas em curtos intervalos de tempo. De acordo com Muller, R. Sinterability of glass powders. Glastechnische Berichte – **Glass Science and Technology,** v.73 C1, p. 205-2012, 2000, a utilização de tempos curtos de moagem implica na obtenção de partículas com um menor número de defeitos por unidade de superfície (Ns), isto reduz a cristalização superficial e favorece a sinterização.

A granulometria usada para a sinterização é estipulada com base em resultados obtidos em diversos experimentos, onde diversas granulometrias de um vidro do sistema LAS são avaliadas, buscando maximizar o empacotamento de partículas e a densidade final alcançada após a sinterização.

O diâmetro médio de partículas é de 4,4 μm e é constituído pela mistura de dois pós obtidos por diferentes tempos de moagem em um moinho planetário de alta energia.

A faixa de granulometria aceitável situa-se no intervalo: 0,1μm<Tamanho de partícula<100μm.

A moagem em moinho de bolas produz tamanho de partículas de vidro bastante similar àquele obtido com moagem de alta energia. Porém, embora a distribuição de tamanho de partículas seja muito parecida, a fração de poros obtida para a vitrocerâmica confeccionada a partir do pó obtido por moagem em moinho de bolas é de 11 ± 2 %. Este valor é muito elevado quando comparado à fração de poros de uma vitrocerâmica da invenção confeccionada a partir do pó obtido por moagem de alta energia (1,4 ± 0,2 %) e sinterizada nas mesmas condições.

O elevado valor da fração de poros resultado dos longos tempos de moagem utilizando o moinho de bolas, justifica a baixa densidade final alcançada neste caso. Isto inviabiliza a utilização da moagem em moinho de bolas para a elaboração de vitrocerâmicas do sistema LAS.

Caracterização dos vidros

Após a moagem todas as composições são submetidas a análises de DSC para determinação das temperaturas características do vidro: Temperatura de transição vítrea (Tg); Temperatura de cristalização (Tc) e temperatura de fusão da fase cristalina (Tm).

A Tg para as composições da invenção situa-se no intervalo de temperatura de 650°C a 670°C, como pode ser visto na Figura 1 onde é mostrada a curva de DSC de uma composição exemplo cuja Tg vale 665°C. O intervalo de temperatura em que o processo de sinterização via fluxo viscoso é favorecido situa-se entre Tg e o primeiro pico exotérmico que representa a cristalização superficial do pó. Por isso, são desejáveis composições onde a cristalização ocorra em temperaturas mais elevadas. Isto é observado nesta composição onde Tc é de aproximadamente 890°C.

A fase cristalina que se forma no primeiro pico de cristalização é uma solução sólida de β-quartzo e foi identificada como virgilita (JCPDS 31-0707).

Um segundo pico de cristalização muito suave é observado em temperaturas acima de 1100°C, este corresponde à transformação da fase virgilita, que é metaestável, na fase β-espodumeno (JCPDS 35-0794). Esta transformação de fase é indesejável, uma vez que o CET da fase β-espodumeno é positivo, isto torna o uso de temperaturas de sinterização acima de 1100°C proibitivas.

Observa-se ainda pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.**Figura 1 que Tm ocorre acima de 1200°C não somente para a composição ilustrada nesta Figura como também para todas as composições ensaiadas e não representadas na dita Figura 1.

Conformação – Avaliação das condições de prensagem

A densificação de cada composição elaborada é avaliada sobre amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura.

A conformação das amostras é feita via prensagem uniaxial em molde de aço e sob uma pressão de 40-80 MPa e 15-30 segundos.

Nesta etapa utiliza-se de 1-8% em peso de ligante ou lubrificante misturado ao pó vítreo.

Os ligantes ou lubrificantes são selecionados dentre ácido oléico, dextrina, PVB (polivinil butiral), PVAL (polivinil álcool), látex, lignossulfonato, melaço, hidroxietilcelulose (HEC), carboximetilcelulose (CMC), fécula de mandioca, usados separadamente ou misturados em qualquer proporção.

A prensagem isostática é utilizada geralmente combinada com a prensagem uniaxial e com o intuito de aumentar a homogeneidade da peça confeccionada.

Neste tipo de prensagem o material cerâmico (pré-forma ou pó) é colocado num molde flexível (geralmente de borracha) dentro de uma câmara com um fluido hidráulico ao qual é aplicada uma pressão isostática. Na presente invenção para a prensagem isostática é usada

uma pré-forma (ou uma placa pré-conformada) feita via prensagem uniaxal, usando uma pressão ou carga de prensagem que pode variar de 40-80 MPa por 15-30 segundos. Geralmente, no processamento cerâmico a prensagem isostática é precedida da uniaxial.

Assim, na prensagem isostática, a peça é previamente conformada por prensagem uniaxial nas condições anteriormente citadas e em seguida prensada isostaticamente a uma pressão de 200 MPa, aplicada por 60 s. São confeccionadas amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura e amostras retangulares nas dimensões 50x10x4 mm^3 e 60x20x4 mm^3. É prevista igualmente a confecção de peças de dimensões que atingem 400x400x4 mm^3, estas dimensões sendo arbitrárias e variáveis, sendo apenas exemplos não limitativos das dimensões úteis para os testes das composições de vitrocerâmicas LAS da invenção.

Para a conformação de peças de dimensões 235x115x4mm^3 via prensagem uniaxial, o uso de látex como ligante em concentrações entre 2-5% em peso mostrou-se eficaz para garantir resistência a verde e manuseio das peças.

As vantagens principais da utilização da prensagem isostática consistem na obtenção de elevada densidade a verde na homogeneidade e reprodutibilidade da peça. Com a utilização da prensagem isostática é possível obter uma densidade relativa a verde de 68 ± 2% para os compactos, enquanto que para a prensagem uniaxial este valor é de apenas 62 ± 2%.

Embora uma densidade a verde elevada favoreça o processo de sinterização, a fração de poros residual determinada em amostras conformadas pelas técnicas foi de 1,4 ± 0,2%, considerando amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 4 mm de altura.

No entanto, para confecção de peças de maiores dimensões (60x20x4 mm^3) a prensagem isostática contribui para evitar gradientes de densidade na peça a verde e a conseqüente retração diferencial durante a sinterização.

Sinterização

A sinterização é realizada em forno elétrico circular que possibilita a utilização de taxas de aquecimento de até 120°C/min.

A Figura 2 mostra uma representação esquemática do tratamento térmico de sinterização adotado para a queima dos compactos.

No primeiro estágio do tratamento térmico ocorre a eliminação dos componentes orgânicos utilizados na etapa de conformação.

Neste estágio as amostras são aquecidas a uma taxa de 2°C/min até 500°C e mantidas nesta temperatura por 2 horas. A taxa de aquecimento do primeiro estágio de aquecimento pode variar de 1-5°C/min e o intervalo de temperatura aceitável para T1 varia entre 200-600°C sendo as amostras mantidas nesta temperatura entre 30-180 min (dependendo do ligante utilizado).

No segundo estágio a amostra é aquecida a uma taxa constante (20-80°C/min) até a temperatura de máxima sinterização (900-1100°C).

No terceiro estágio a amostra é resfriada livremente. Para o forno utilizado a taxa de resfriamento média era de 15°C/min.

Para cada composição elaborada é determinada a temperatura ótima de sinterização. Para isso é adotada uma taxa de aquecimento constante de 30°C/min para o segundo estágio do tratamento térmico de sinterização. As temperaturas avaliadas foram: 950°C; 1000°C e 1050°C. Algumas composições também foram sinterizadas a 1100°C.

Determinação da taxa de aquecimento ótima para a sinterização

Uma composição de vidro LAS da invenção é adotada para avaliar o efeito da taxa de aquecimento na densificação da peça durante o processo de sinterização.

A temperatura de máxima sinterização utilizada é de 1000°C e são avaliadas taxas de aquecimento de 10°C/min a 80°C/min.

A Figura 3 mostra a fração de poros medida via análise de imagens em função da taxa de aquecimento. Observa-se que para as taxas de aquecimento entre 20°C/min a 60°C/min a fração de poros obtida é inferior a 2,5% e dentro deste intervalo a taxa de aquecimento ótima é de 30°C/min. Para taxas inferiores a 20°C/min a elevada cristalização da superfície das partículas é responsável pela maior fração de poros.

Vitrocerâmicas obtidas

As vitrocerâmicas obtidas possuem fração de poros entre 0,4-5,6% e CET para o intervalo de temperatura de 40°C a 500°C entre -0,72 x 10^{-6}°C^{-1} a 0,5 x10^{-6}°C^{-1}.

As fases cristalinas formadas são virgilita e/ou β-espodumênio, podendo ser obtidas vitrocerâmicas contendo apenas virgilita.

Comparando-se o comportamento de expansão térmica da vitrocerâmica da invenção com a vitrocerâmica comercial Ceran®, observa-se pela Figura 4, que a vitrocerâmica sinterizada da invenção apresenta maior estabilidade dimensional até a temperatura de 600°C.

O CET da vitrocerâmica Ceran®, determinado no intervalo de temperatura de 40°C a 500°C, vale -0,3 x 10^{-6} °C^{-1}, enquanto este valor para a vitrocerâmica de invenção é 0,02 x 10^{-6} °C^{-1}. Isto mostra que a vitrocerâmica comercial Ceran® possui um CET 15 vezes superior ao CET da vitrocerâmica, considerando os valores em módulo.

Entretanto a vitrocerâmica comercial possui uma maior temperatura de uso, uma vez que o amolecimento da fase vítrea residual ocorre em

torno de 700°C, enquanto na vitrocerâmica sinterizada da invenção este ocorre a 650°C.

Desta forma pode-se dizer que a principal vantagem da vitrocerâmica da invenção frente à comercial é sua excelente estabilidade dimensional. Em contrapartida a vitrocerâmica sinterizada da invenção apresenta 1,4% de fração de poros e temperatura de uso abaixo do que é alcançado pela vitrocerâmica comercial.

Fase Cristalina e Fração Cristalizada

As vitrocerâmicas desenvolvidas apresentam a fase cristalina Virgilita ($Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$) como fase majoritária podendo também apresentar a fase β-espodumeno em uma fração em volume inferior a 20%.

O CET da fase virgilita, formada na vitrocerâmica sinterizada é determinado por difração de raios-X em alta temperatura, e o valor medido é de -1,3 $x10^{-6}$ $°C^{-1}$. Este valor, não documentado na literatura, é parte de um artigo pelos presentes inventores, vide Serbena, F. C. et al; Internal Residual Stresses in Sintered and Commercial Low Expansion Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) Glass-Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 2010. (Artigo publicado online - http://xa.yimg.com/kq/groups/12050308/1017991780/name/Res%20Stress%20LAS%20JACS2010.pdf)

Propriedades mecânicas e resistência ao choque térmico

A Dureza (H) e módulo elástico (E) são determinados pela técnica de indentação instrumentada para uma vitrocerâmica sinterizada da invenção e a comercial Ceran®.

O módulo elástico e o coeficiente de Poisson (ν) da vitrocerâmica desenvolvida também são determinados pelo método de pulso-eco, como mostra a Tabela 4 a seguir.

TABELA 4

	Indentação Instrumentada		Pulso-eco	
Amostra	H (GPa)	E (GPa)	E (GPa)	ν
Vitrocerâmica da invenção	7,2(1)	74,7(7)	81,51	0,26
Ceran®	8,4(2)	83,8(9)	-	

Os valores de dureza e módulo elástico são ligeiramente maiores para a vitrocerâmica comercial, representando uma diferença de 17% para a dureza e 10% para o módulo elástico tal como determinados por uma mesma técnica.

A resistência à fratura ou tensão de fratura é determinada por ensaio de flexão em 4 pontos. As medidas são realizadas considerando um conjunto de seis amostras.

São avaliadas uma vitrocerâmica sinterizada da invenção, a vitrocerâmica comercial Ceran® e uma vitrocerâmica comercial chinesa de marca desconhecida.

A resistência à fratura para a vitrocerâmica sinterizada da invenção é determinada antes e após ser submetida uma única vez ao choque térmico para as temperaturas de 600°C e 500°C.

O tratamento de choque térmico é realizado aquecendo-se a amostra em um forno elétrico na temperatura desejada por 15 min e em seguida resfriando-se em um recipiente contendo água e gelo a 0°C, sob constante agitação.

A tensão de fratura em função da temperatura de choque térmico é mostrada no gráfico da Figura 5.

A tensão de fratura obtida para a vitrocerâmica Ceran® é de 98 ± 6 MPa, o que está de acordo com a literatura onde é relatada uma tensão de fratura de 100 MPa para este material, vide Höland W. And Beall G.

Consumer Applications: β-spodumene solid solution glass-ceramic. In:_____ Glass-ceramic technology, **The American Ceramic Society**, *735* Ceramic Place, Westerville, Ohio, 2002. p. 247-253.

Observa-se que a vitrocerâmica da invenção apresenta uma tensão de fratura de 92 ± 15 MPa, valor muito próximo ao do Ceran®.

A vitrocerâmica comercial chinesa de marca desconhecida e que também se encontra disponível comercialmente apresenta a menor tensão de fratura dentre as avaliadas, 60 ± 5 MPa.

Observa-se também que a resistência mecânica da vitrocerâmica da invenção não é alterada após esta ser submetida a uma diferença de temperatura de até 600°C, indicando excelente resistência ao choque térmico para este material nas condições avaliadas.

Cor e transmitância na região do infravermelho

As vitrocerâmicas desenvolvidas são opacas.

A coloração das peças vitrocerâmicas obtidas conforme a invenção inclui desde a cor branca e adicionalmente uma variedade de colorações desejadas, que são obtidas a partir da adição das proporções necessárias para os efeitos desejados dos agentes de coloração listados na Tabela 2 acima.

Para ser aplicado como placa de aquecimento em fogões elétricos convencionais, onde o aquecimento é feito por uma resistência, é necessário que o material apresente alta transparência na região do infravermelho próximo (700-1000 nm).

As vitrocerâmicas comerciais, com uma espessura de 4 mm, apresentam cerca de 80% de transmitância nesta região do espectro. No entanto, como pode ser visto na Figura 6 a vitrocerâmica sinterizada apresenta uma transmitância aproximada de 12% quando avaliada uma espessura de apenas 1 mm. Isto impossibilita a aplicação das

vitrocerâmicas da invenção como placa de aquecimento em fogões elétricos convencionais.

Atualmente um novo modelo de fogão desenvolvido que conta com aquecimento por indução – fogão de indução – promove o aquecimento direto da panela, com isto não é necessário que a placa vitrocerâmica apresente transparência na região do infravermelho e não são atingidas temperaturas tão elevadas quanto no fogão elétrico. Além disso, a opacidade da placa na região do visível é importante para que os componentes elétricos do fogão não fiquem à mostra. Devido a estas características, os fogões de indução representam uma aplicação viável para a vitrocerâmica desenvolvida.

A principal vantagem no uso dos fogões de indução é que estes apresentam maior eficiência energética quando comparados aos fogões elétricos ou a gás, conforme os links http://www.induction-cooktop.com/icenergy.html e http://en.wikipedia.org/wiki/Induction_cooker#Economic_and_environmental_considerations.

Brilho, aumento da dureza e resistência ao desgaste da vitrocerâmica sinterizada via deposição de recobrimentos

A deposição de recobrimentos contendo sílica, zircônia ou alumina, obtidos via sol-gel, representa uma alternativa para minimizar irregularidades da superfície ou poros superficiais, garantir brilho e beleza estética, assim como melhorar as propriedades de superfície do material como: dureza, resistência ao desgaste.

São depositados recobrimentos de sílica e sílica/zircônia na vitrocerâmica sinterizada usando o método de imersão/extração ("*dip coating*").

Os recobrimentos são preparados pelo método sol-gel via catálise ácida. O método de preparação dos recobrimentos é conhecido e

divulgado anteriormente por outros autores, vide Aparicio, M.; Villegas, M. A.; Durán, A. Protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio,** v. 36, p. 119-122, 1997; Castro, Y. et al. Coatings produced by electrophoretic deposition from nano-particulate silica sol-gel suspensions. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, n. 2-3, p. 199-203, 2004.

Portanto a composição e preparação dos recobrimentos não constituem objeto da presente invenção e sim o uso desses recobrimentos como reforço mecânico para a superfície da presente vitrocerâmica LAS.

Verifica-se que os recobrimentos depositados na vitrocerâmica sinterizada da invenção aumentam o brilho da superfície e reduzem a rugosidade superficial do material, considerando uma peça sem polimento.

Também é determinado o aumento da dureza e resistência ao desgaste da vitrocerâmica sinterizada da invenção, principalmente para os recobrimentos contendo zircônia.

A Figura 7 mostra a dureza dos recobrimentos e do substrato determinada pela técnica de indentação instrumentada. O recobrimento de sílica/zircônia possui uma espessura de 0,43 μm e para o recobrimento de sílica este valor é de 2,4 μm. Para que a propriedade medida seja atribuída ao recobrimento, deve-se considerar uma profundidade de penetração dez vezes inferior à espessura do filme. Pode-se dizer que os recobrimentos de sílica e sílica/zircônia apresentam maior dureza, sendo estes valores 8,2 GPa e 8,5 GPa respectivamente.

A resistência ao desgaste é determinada medindo-se o perfil deixado por uma esfera de carbeto de tungstênio (WC) deslizando sobre a superfície da vitrocerâmica com e sem recobrimento. Para tal é usado um tribômetro (CSM Instruments) com uma esfera de WC de 6,3 mm de

diâmetro e aplica-se uma carga de 5N sobre a esfera deslizando sobre a amostra numa velocidade de 1cm/s em uma trilha de comprimento de 2 mm.

A Figura 8 mostra em gráfico o perfil do sulco deixado pela esfera de WC considerando a região central da trilha. Os valores obtidos para a taxa de desgaste específica (na unidade 10^{-7} mm^3/ N.m) são: 3,97 para a vitrocerâmica da invenção sem recobrimento (Figura 8A) e 2,25 para a vitrocerâmica da invenção com o recobrimento de sílica/zircônia (Figura 8B).

Portanto, a deposição do recobrimento de sílica/zircônia possibilita um maior reforço da superfície da vitrocerâmica minimizando seu desgaste.

A vitrocerâmica sinterizada desenvolvida utilizando o processo da invenção apresenta baixa porosidade (<1,5%), alta estabilidade dimensional, temperatura de uso de até 630°C, excelente resistência ao choque térmico até a temperatura de 600°C e resistência mecânica comparável aos materiais disponíveis no mercado.

Uma possível aplicação para a vitrocerâmica da invenção seria como placa de aquecimento para fogões de indução, tampas de fornos, placas de aquecimento para laboratórios ou qualquer superfície sujeita a ciclos de choque térmico em temperaturas de até 600°C e onde a transparência na região do espectro visível ou do infravermelho não sejam requeridas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composições de vidros Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 (LAS) para a obtenção de vitrocerâmicas, caracterizadas por compreenderem, em composição percentual em mol, entre 1,0 e 12,0 de Li_2O, entre 12,0 e 20,0 de Al_2O_3, entre 55,0 e 80,0 de SiO_2, entre 0,0 e 5,0 de MgO, entre 0,0 e 4,0 de ZnO, entre 0,0 e 5,0 de P_2O_5, entre 0,0 e 6,0 de B_2O_3, entre 0,0 e 4,0 de K_2O, entre 0,0 e 4,5 de SnO_2, entre 0,0 e 6,0 de BaO, entre 0,0 e 4,0 de As_2O_3, entre 0,0 e 1,0 de Fe_2O_3, entre 0,0 e 1,0 de CoO, entre 0,0 e 1,0 de V_2O_5, entre 0,0 e 1,0 de MnO, entre 0,0 e 1,0 de CuO e entre 0,0 e 1,0 de Ce_2O_3.
2. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por serem isentas de agentes nucleantes incluindo TiO_2 e ZrO_2.
3. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por compreenderem entre 3,0 e 10,0 de Li_2O e entre 15,0 e 18,0 de Al_2O_3.
4. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por compreenderem, em composição porcentual em mol, 8,41 de Li_2O, 16,12 de Al_2O_3, 67,37 de SiO_2, 0,84 de MgO, 2,09 de ZnO, 2,01 de P_2O_5, 1,37 de B_2O_3, 0,43 de K_2O, 1,02 de BaO e 0,34 de As_2O_3.
5. Composições de acordo com a reivindicação 4, caracterizadas por conterem adicionalmente os agentes de

coloração Fe_2O_3, CoO, V_2O_5, MnO, CuO e Ce_2O_3 em percentual em mol entre 0,0 e 1,0.

6. Processo de obtenção de vitrocerâmicas LAS a partir das composições de acordo com a reivindicação 1, dito processo sendo caracterizado por compreender as etapas de:

a) a partir de quantidades molares adequadas dos reagentes Li_2CO_3 ou $LiNO_3$; Al_2O_3; SiO_2; K_2CO_3; MgO ou $MgCO_3$; ZnO; $BaCO_3$; P_2O_5; H_3BO_3 ou B_2O_3; SnO_2; As_2O_3 e Sb_2O_3 devidamente misturadas e homogeneizadas em moinho planetário, obter vidros em cadinho de platina por fusão em forno elétrico a temperaturas na faixa de 1200-1700°C por 2-5 horas, tipicamente 1600°C por 3 horas;

b) verter em água o vidro obtido em a) à temperatura ambiente obtendo pedaços de até 1,5 cm;

c) secar os grânulos de vidro de b) em estufa, na temperatura de 70-150°C (120°C pelos autores) por pelo menos 2 horas e à atmosfera ambiente (ar);

d) submeter os grânulos da etapa c) a moagem de alta energia a seco, obtendo partículas muito finas na faixa 0,1μm<Tamanho de partícula<100μm em curtos intervalos de tempo de modo a favorecer a sinterização;

e) prensar no modo isostático as partículas da etapa d) sob condições de pressão de 100-250 MPa durante 30-120 segundos, obtendo compactos;

f) sinterizar os compactos obtidos em e) em forno, em duas etapas, a 1ª etapa compreendendo aquecimento entre 1-5°C/min no intervalo de temperatura entre 200-600°C sendo as amostras mantidas nesta temperatura entre 30-180 min e a 2ª etapa compreendendo aquecimento a uma taxa constante (20-80°C/min) até a temperatura de máxima sinterização (900-1100°C) e no 3° estágio resfriar a amostra livremente; e

g) recuperar a vitrocerâmica LAS de baixo coeficiente de expansão térmica (CET) e densidade relativa superior a 98,5%.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por na etapa a) adicionar os agentes de coloração selecionados dentre Fe_2O_3, CoO, V_2O_5, MnO, CuO e Ce_2O_3.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por na etapa e) preceder a prensagem isostática de uma prensagem uniaxial sob pressão entre 40-80 MPa durante 15-30 segundos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por após a etapa g) depositar

recobrimentos de sílica e sílica/zircônia na vitrocerâmica sinterizada.

10. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o diâmetro médio de partículas obtidas na etapa d) ser de 4,4 μm.

11. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o valor do CET para o intervalo de temperatura de 40°C a 500°C estar entre $-0,72x10^{-6}°C^{-1}$ a $0,5 \times 10^{-6}°C^{-1}$ para as vitrocerâmicas.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o valor do CET da fase virgilita ser de $-1,3 \times 10^{-6} °C^{-1}$.

13. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a fração de poros das vitrocerâmicas confeccionadas a partir do pó obtido por moagem de alta energia estar entre 0,4 e 5,6%.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por a fração de poros ser de $1,4 \pm 0,2$ %.

15. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por após a prensagem da etapa e) a densidade relativa a verde dos compactos ser de 68 ± 2%.

16. Vitrocerâmicas LAS obtidas a partir das composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por

apresentarem a fase cristalina Virgilita ($Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$) como fase majoritária.

17. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, adicionalmente caracterizadas por apresentarem a fase β-espodumeno em uma fração em volume inferior a 20%.

18. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem valor do CET para o intervalo de temperatura de 40°C a 500°C entre -0,72 x 10^{-6}°C^{-1} a 0,5 x10^{-6}°C^{-1} para as vitrocerâmicas.

19. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por a fase virgilita apresentar valor do coeficiente de expansão térmica CET de -1,3 x10^{-6} °C^{-1}.

20. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem fração de poros entre 0,4 e 5,6%.

21. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 20, caracterizadas por apresentarem fração de poros de 1,4 ± 0,2 %.

22. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem valor da Dureza (H) de 7,2 (1).

23. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem valor do módulo elástico (E) de 74,7 (7).
24. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem valor do coeficiente de Poisson (ν) de 0,26.
25. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem valor da tensão de fratura de 92 $\pm$ 15 MPa, sendo este valor inalterado após a vitrocerâmica ser submetida a choque térmico de até 600°C.
26. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por receberem recobrimentos de sílica.
27. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 26, caracterizadas por apresentarem valor de dureza de 8,2 GPa para um recobrimento de sílica de 2,4 μm.
28. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por receberem recobrimentos de sílica/zircônia.
29. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 28, caracterizadas por apresentarem valor de dureza de 8,5 GPa para um recobrimento de sílica/zircônia de 0,43 μm de espessura.
30. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 28, caracterizadas por as vitrocerâmicas com

recobrimento de sílica/zircônia apresentarem taxa de desgaste específica (na unidade 10^{-7} mm^3/ N.m) de 2,25.

31. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por as vitrocerâmicas sem recobrimento apresentarem taxa de desgaste específica (na unidade 10^{-7} mm^3/ N.m) de 3,97.

32. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem temperatura de uso de até 630°C.

33. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem resistência ao choque térmico até a temperatura de 600°C.

34. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem cor branca.

35. Vitrocerâmicas LAS de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por apresentarem cores variadas conforme a adição de proporções de agentes colorantes selecionados dentre Fe_2O_3, CoO, V_2O_5, MnO, CuO e Ce_2O_3..

36. Uso das vitrocerâmicas de acordo com a reivindicação 16, caracterizadas por serem utilizadas em placas de aquecimento para fogões de indução.

37. Uso de acordo com a reivindicação 36, caracterizado por ditas vitrocerâmicas serem utilizadas em tampas de fornos.

38. Uso de acordo com a reivindicação 36, caracterizado por ditas vitrocerâmicas serem utilizadas em placas de aquecimento para laboratórios.

39. Uso de acordo com a reivindicação 36, caracterizado por ditas vitrocerâmicas serem utilizadas em qualquer superfície sujeita a ciclos de choque térmico em temperaturas de até 600°C.

40. Uso de acordo com a reivindicação 36, caracterizado por ditas vitrocerâmicas serem utilizadas em superfícies com ausência de requisito de transparência na região do espectro visível ou do infravermelho.

FIG. 1

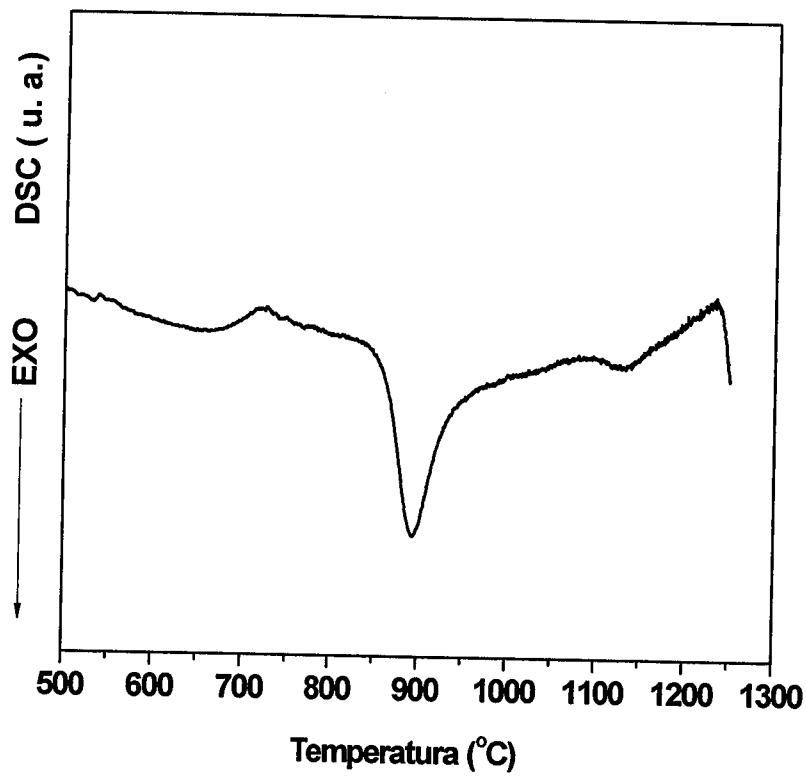

DSC (u. a.)
EXO
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
Temperatura (°C)

FIG. 2

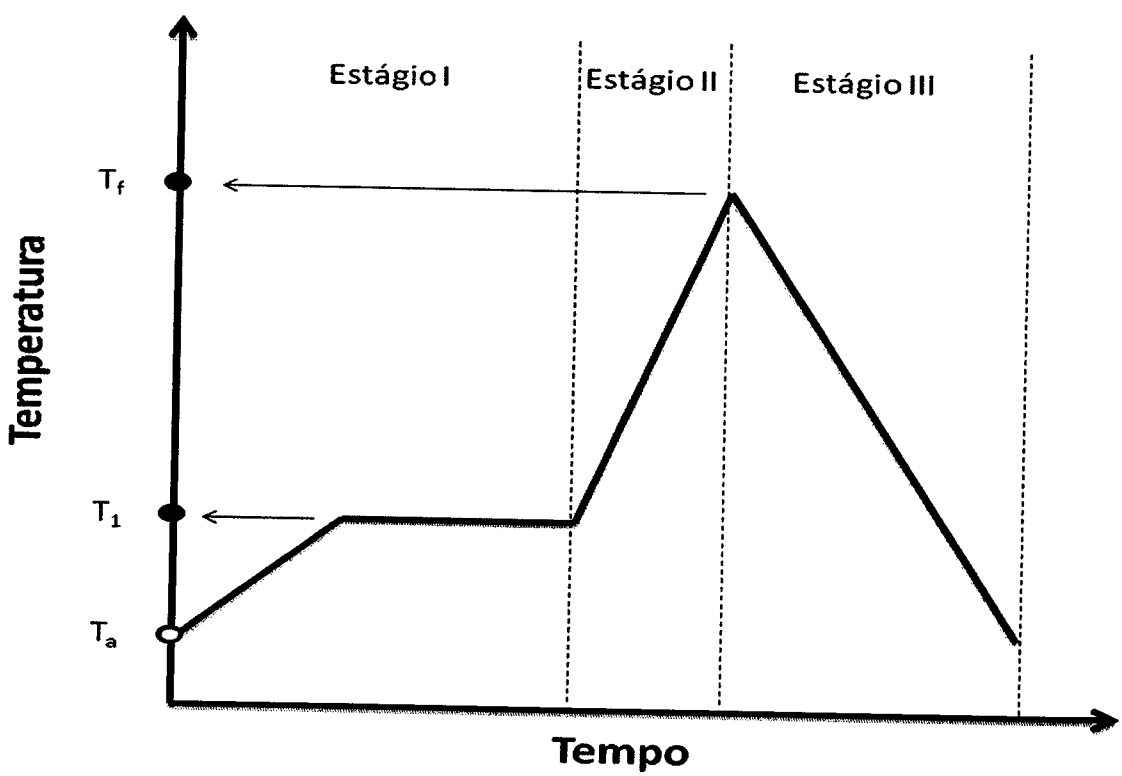

Estágio I
Estágio II
Estágio III
T_f
T_1
T_a
Temperatura
Tempo

FIG. 3

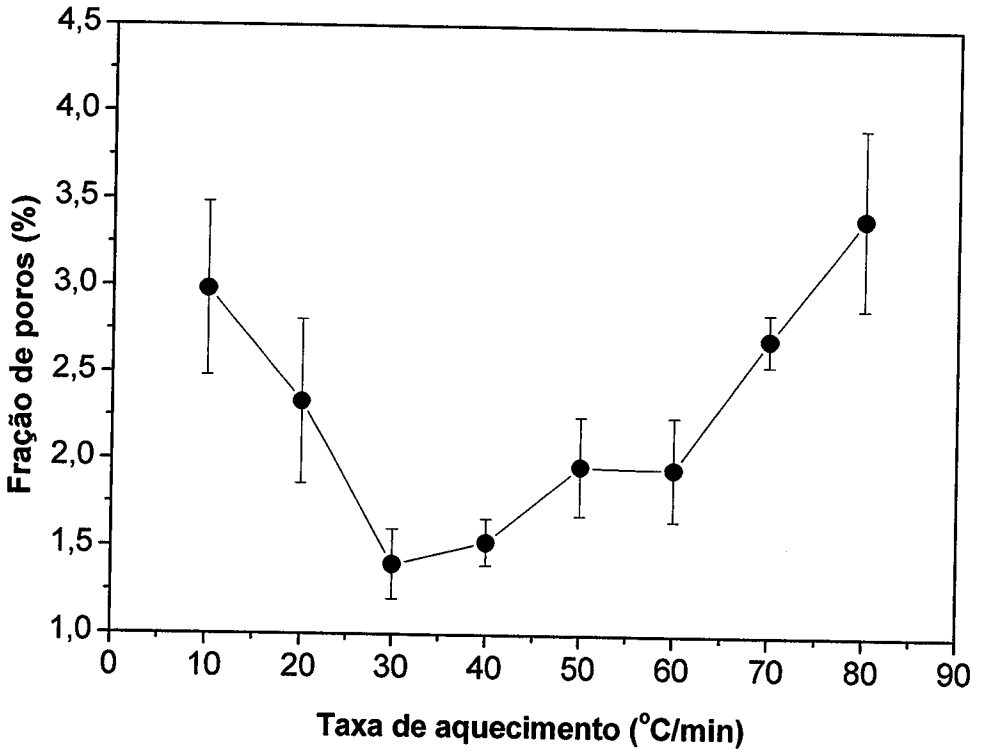

Fração de poros (%)
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Taxa de aquecimento (°C/min)

FIG. 4

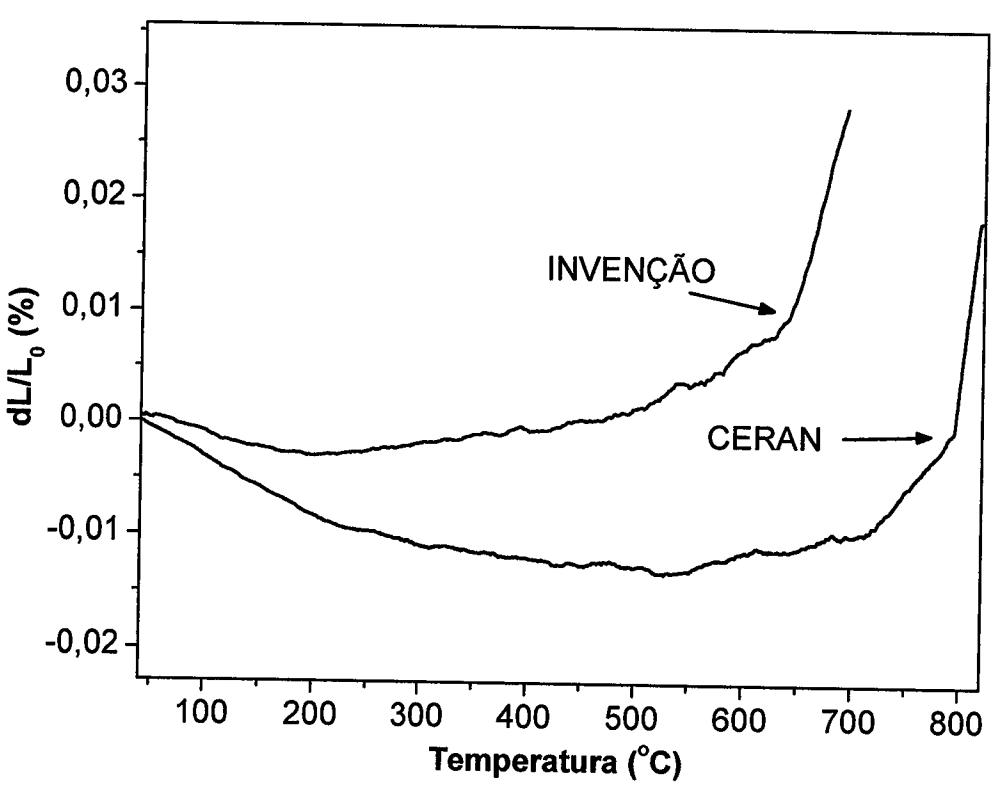

dL/L0 (%)
0,03
0,02
0,01
0,00
-0,01
-0,02
INVENÇÃO
CERAN
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperatura (°C)

FIG. 5

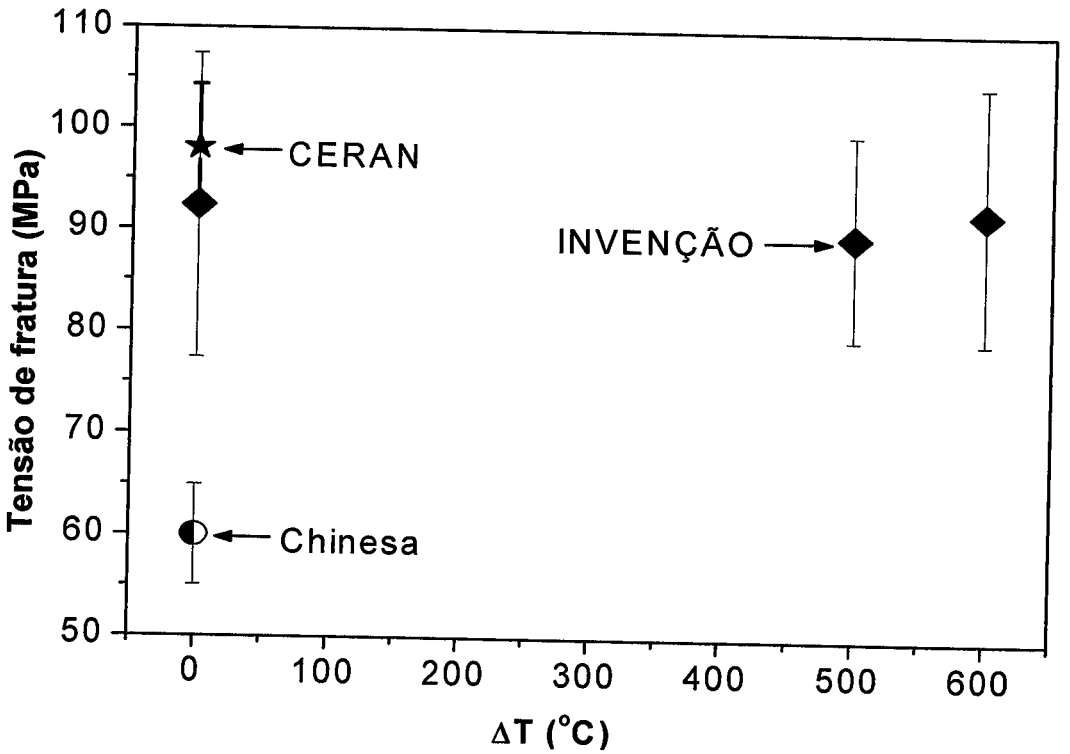

110
100
90
80
70
60
50
Tensão de fratura (MPa)
CERAN
INVENÇÃO
Chinesa
0
100
200
300
400
500
600
ΔT (°C)

FIG. 6

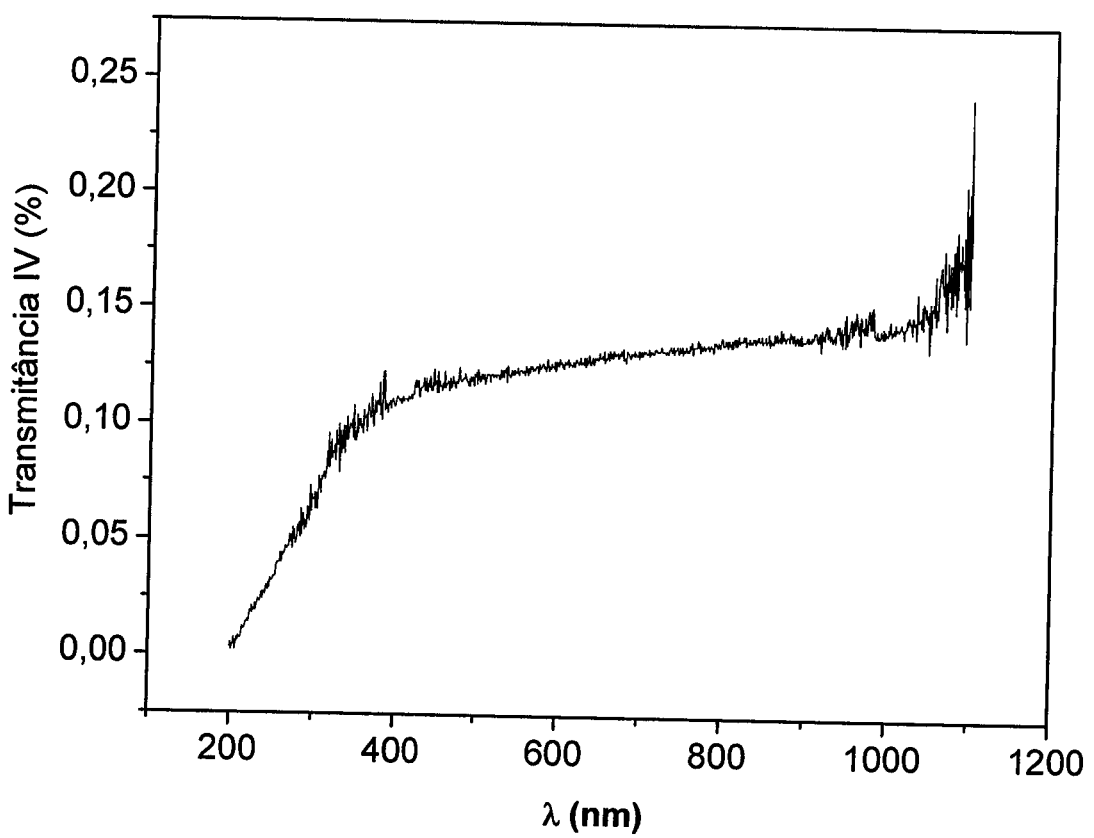

0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
Transmitância IV (%)
200
400
600
800
1000
1200
λ (nm)

FIG. 7

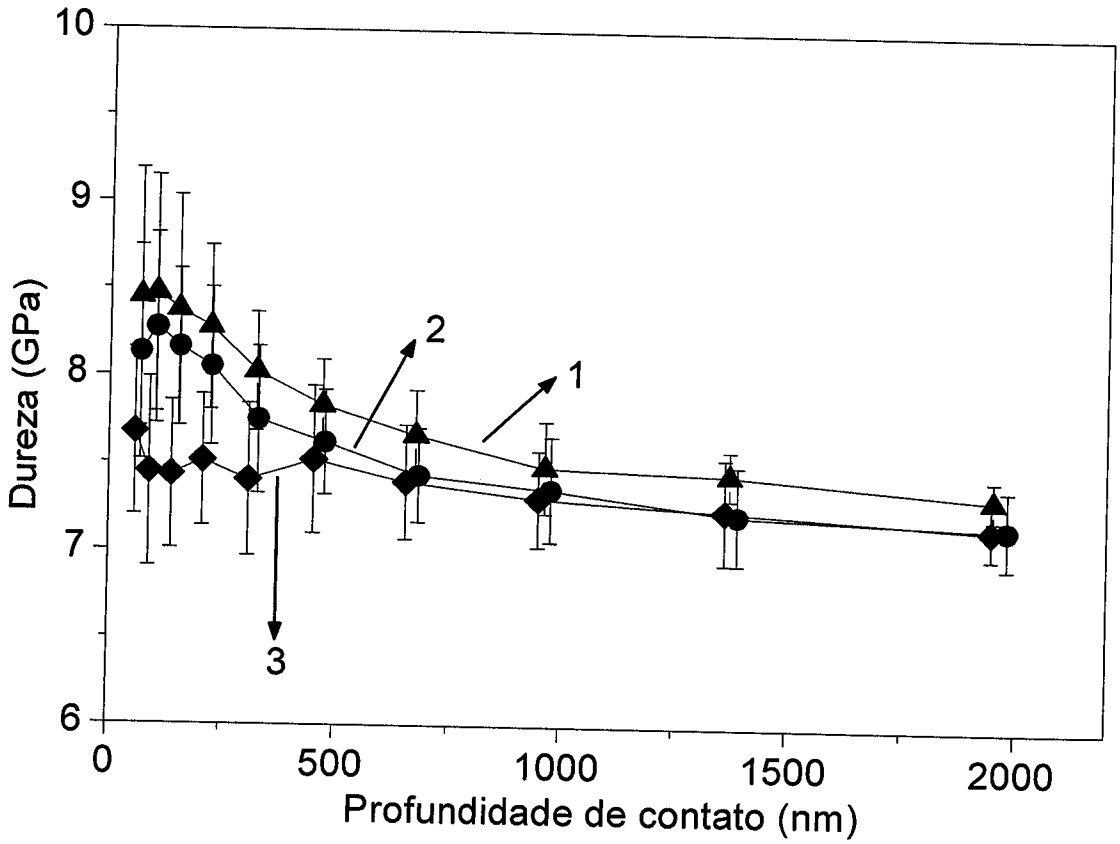
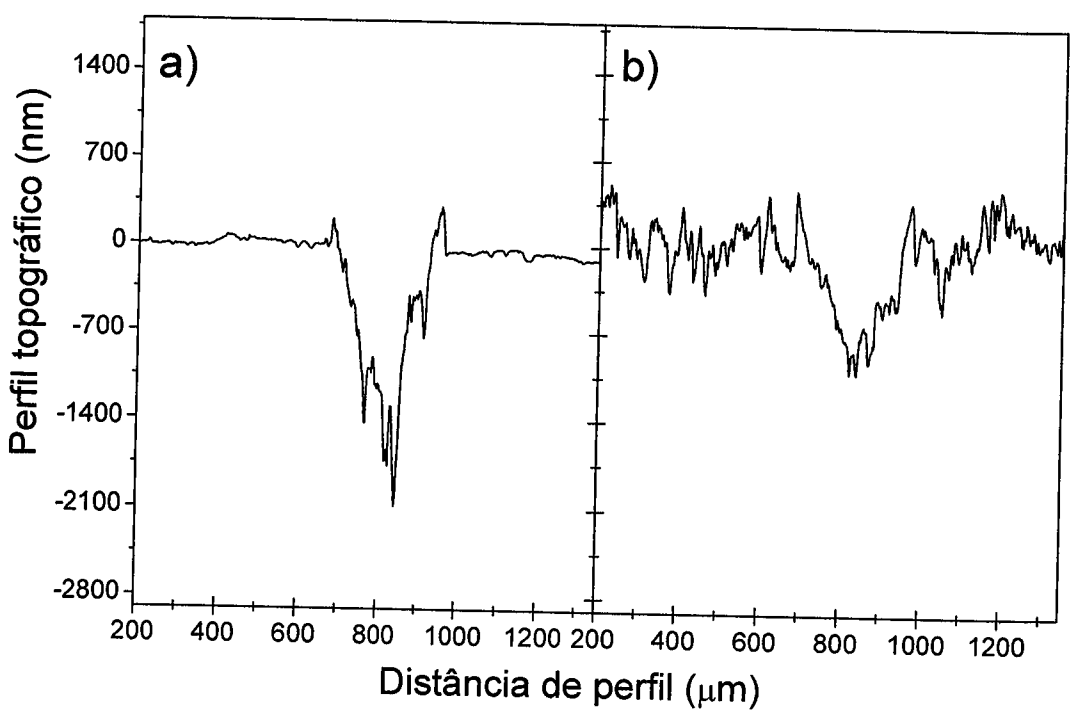


FIG. 8A

FIG. 8B



RESUMO

COMPOSIÇÕES DE VIDROS Li_2O–Al_2O_3–SiO_2, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS A PARTIR DAS MESMAS, VITROCERÂMICAS OBTIDAS E USO DAS MESMAS

São descritas composições de vidros do sistema LAS (Li_2O–Al_2O_3–SiO_2) de baixo coeficiente de expansão térmica e elevada densidade compreendendo, em composição percentual em mol, entre 1,0 e 12,0 de Li_2O, entre 12,0 e 20,0 de Al_2O_3, entre 55,0 e 80,0 de SiO_2, entre 0,0 e 5,0 de MgO, entre 0,0 e 4,0 de ZnO, entre 0,0 e 5,0 de P_2O_5, entre 0,0 e 6,0 de B_2O_3, entre 0,0 e 4,0 de K_2O, entre 0,0 e 4,5 de SnO_2, entre 0,0 e 6,0 de BaO, entre 0,0 e 4,0 de As_2O_3, entre 0,0 e 1,0 de Fe_2O_3, entre 0,0 e 1,0 de CoO, entre 0,0 e 1,0 de V_2O_5, entre 0,0 e 1,0 de MnO, entre 0,0 e 1,0 de CuO e entre 0,0 e 1,0 de Ce_2O_3.

As vitrocerâmicas são obtidas por processo de sinterização que envolve obter os vidros por fusão, verter em água, secar e submeter a moagem de alta energia, conformar as peças, sinterizar as mesmas sob condições controladas e recuperar o produto vitrocerâmico desejado.

São também descritos as propriedades da vitrocerâmica obtida e o uso da mesma.