

**RESISTÊNCIA QUÍMICA DE VITRO-CERÂMICOS PERTENCENTES A SISTEMAS  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$  FRENTE AO TRATAMENTO COM SOLUÇÕES ÁCIDAS E BÁSICAS**

Silvia Denofre de Campos\*, Cláudio Espíndola e Cristian Berto da Silveira

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC

Élvio Antônio de Campos

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste, Toledo - PR

Recebido em 11/8/00; aceito em 29/8/01

CHEMICAL DURABILITY OF THE  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$  GLASS-CERAMIC TREATED WITH ACIDIC AND BASIC SOLUTION. The chemical durability of the  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$  system was examined by determination of the Vickers hardness. The dependence of hardness and of the chemical resistance with BaO addition was investigated. The experimental results indicate that the hardness increases with the BaO content. The samples surface's morphology submitted to the chemical treatment in acidic ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) and basic (KOH) solution was accompanied by scanning electron microscopy. The chemical durability of the materials with BaO showed better than the glass ceramic without this content. These materials treated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution showed a preferential attack to the silica rich sites.

Keywords: chemical durability; microhardness; morphology.

**INTRODUÇÃO**

Materiais vitro-cerâmicos são geralmente sólidos policristalinos que apresentam uma fase vítrea residual, que está sujeita à cristalização controlada, o que proporciona a obtenção desses sólidos com propriedades específicas<sup>1</sup>. Devido à elevada força mecânica, resistência química e resistência à abrasão, além do alto grau de dureza e do coeficiente de expansão térmica variáveis, esses materiais encontram grande aplicação, desde em distintas áreas de engenharia, como em alguns usos domésticos.

As propriedades de sistemas multicomponentes dependerão não apenas do método de preparação, mas também das propriedades das fases individuais, da proporção de cada uma das fases presentes e da microestrutura formada. Estudos constataram que a resistência à fratura, muitas vezes, envolve a introdução de elementos estruturais de dimensões maiores que o tamanho do grão intrínseco ao material original. Quando esses elementos estruturais diferem em propriedades mecânicas e térmicas, existe a oportunidade de se ajustar várias outras propriedades, selecionando e controlando a fração dos constituintes no material final<sup>2-6</sup>.

Geralmente, os vidros comuns têm sua matriz constituída por sílica,  $\text{SiO}_2$ . Este óxido é utilizado em grande escala pois, além do baixo custo, fornece ao material final propriedades diferenciadas quando dopado com outros óxidos. No entanto, a sílica atribui à mistura um ponto de fusão elevado, cerca de 1700 °C, o que encarece o processo de obtenção do vidro. A adição de óxidos alcalinos ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) causa uma diminuição na temperatura de fusão para aproximadamente 1000 °C, deixando o vidro com aspecto claro e facilitando sua obtenção<sup>1,7</sup>. As propriedades térmicas e mecânicas e a resistência química podem ser melhoradas pela utilização de óxidos que atuam como agentes nucleantes tais como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ . O zircônio fornece ao material uma resistência ao choque superior ao da cerâmica contendo mulita e alumina, com dureza Mohs aproximadamente 7,5, colocando-se entre o quartzo e o topázio<sup>1,7,8</sup>. Por sua

vez, a adição de óxidos alcalinos terrosos, principalmente o óxido de bário, facilita o processo de nucleação e diminui a temperatura de cristalização<sup>9</sup>.

A dureza em sólidos multicomponentes é aproximadamente igual à média das durezas dos materiais constituintes e está ainda relacionada com a fração da fase cristalina presente nesses materiais. Um dos fatores que pode afetar indiretamente a dureza desses sólidos, é o ambiente ao qual esses materiais são expostos<sup>3,10</sup>.

Sendo a dureza do material um fator decisivo para a aplicação do mesmo, torna-se interessante verificar como esta propriedade varia em função da composição em sólidos multicomponentes, e relacionar a microdureza com a resistência ao ataque químico. Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de vitro-cerâmicos baseados em sistemas  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$  tratados quimicamente com soluções ácidas e básicas e verificar o efeito deste tratamento na microdureza e morfologia das amostras.

**PARTE EXPERIMENTAL**

Vitro-cerâmicos de composição geral  $29 \text{Li}_2\text{O}: 1 \text{ZrO}_2: x \text{BaO}: (70-x)\text{SiO}_2$  onde  $x = 0, 2, 3, 5$  e  $6 \text{ mol } \%$  foram sintetizados conforme descrito anteriormente<sup>11</sup>.

Para a determinação da microdureza, as amostras foram embutidas em baquelite e posteriormente cortadas com auxílio de um disco de diamante. As amostras foram polidas com pó de alumina de granulometria de 1µm e a microdureza foi determinada utilizando-se um aparelho H.M.V. Shimadzu equipado com um indentador Vickers.

O efeito do tratamento químico na microdureza dos vitro-cerâmicos foi verificado mergulhando-se peças das amostras em banhos de soluções de KOH com concentrações iguais a 20 M (solução saturada), 13 M e 6,7 M, e de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com concentrações correspondentes a 18 M (concentrado), 7,2 M e 3,2 M. O tempo de permanência das amostras nos banhos foi de uma semana. Ao final do tratamento, as amostras foram devidamente lavadas com água destilada e a microdureza foi determinada.

Medidas de densidade foram obtidas utilizando-se um picnômetro, Antel (5,00 mL). Fez-se uma série de cinco medidas para

\*e-mail: denofre@qmc.ufsc.br

cada composição. Os cálculos de densidade ( $\rho$ ) e volume molar ( $V_M$ ) foram feitos utilizando-se do método de Appen<sup>12</sup>.

Para a verificação de possíveis mudanças na morfologia das amostras tratadas quimicamente, foram feitas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.). As micrografias foram obtidas após metalização das amostras com ouro, utilizando-se o equipamento Philips XL-30 com microsonda E.D.S, obtendo-se diagramas de fluorescência de raio-X para a faixa de 0 a 10,00 Kev.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microdureza Vickers de vidros constituídos de  $\text{SiO}_2$  é de aproximadamente 6,18 GPa<sup>13</sup>. Contudo, pesquisas verificaram que a adição de álcalis diminui este valor, devido a uma menor compactação da estrutura, atribuída ao aumento na coordenação do silício pela presença do íon alcali<sup>14-16</sup>.

Na Tabela 1 encontram-se os valores de microdureza Vickers das amostras de vidro-cerâmicos constituídos de  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$  com teores variáveis de BaO, antes e depois do tratamento químico.

Pelos dados apresentados na Tabela 1 observa-se que a dureza Vickers das amostras que não foram tratadas quimicamente encontra-se na faixa de 5,15 a 5,64 GPa. Estes valores são bastante próximos aos resultados reportados na literatura, onde valores de microdureza que variam de 5 GPa a 6 GPa são obtidos para materiais de constituição semelhante<sup>14</sup>. Verifica-se ainda que a microdureza assim como a densidade está relacionada com a quantidade de óxido de bário presente na amostra. Aumentando-se a concentração de BaO na mistura fundente, há um aumento da dureza e densidade dos materiais, sendo a composição de dureza máxima, a do sólido com 6% em mol de BaO. O óxido de bário é um agente nucleante, o que contribui para uma melhor agregação dos multicomponentes constituintes do vidro-cerâmico. Logo, o aumento na concentração de BaO propicia a formação de um sólido mais homogêneo<sup>10,11,14</sup>. Além disso, íons como  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$  são modificadores de rede, e podem deslocar íons  $\text{Si}^{4+}$ , alterando a coordenação e conseqüentemente, a compactação da rede<sup>7</sup>. A densidade é controlada pelo volume livre de vidro na rede e pela massa molar dos íons presentes<sup>15,16</sup>. Em geral, a adição de espécies que entram nos interstícios da rede do vidro tendem a aumentar a densidade por redução do volume livre. Observando os dados contidos na Tabela 1, verifica-se que a densidade aumenta com o aumento da quantidade de BaO nas amostras, en-

quanto que o volume molar diminui. A diminuição do volume molar é devido ao fato do óxido de bário apresentar um volume molar menor que do óxido de silício, uma vez que nestes vidros preparados, a quantidade de BaO aumenta enquanto que a de  $\text{SiO}_2$  diminui. Além disso, íons  $\text{Ba}^{2+}$  podem ocupar os interstícios da rede de sílica, além de substituírem os íons  $\text{Si}^{4+}$ , o que contribui para reduzir o volume molar livre do vidro e aumentar a massa relativa, o que leva a um aumento dos valores de densidade<sup>16</sup>.

Praticamente não houve alteração nos valores de densidades obtidos para as amostras submetidas ao tratamento químico com relação àquelas sem tratamento. As amostras sem BaO tratadas tanto com base como com ácido apresentaram uma densidade média de 2,32  $\text{cm}^3/\text{g}$  enquanto que a amostra tratada contendo 6% em mol de BaO, apresentaram densidade próxima a 2,68  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Uma vez que o ataque químico ocorre na superfície do material, este não influencia diretamente na composição estrutural dos vidros, não alterando a densidade dos mesmos. No entanto, no que se refere à microdureza, percebe-se que os tratamentos químicos efetuados alteram essa propriedade, pois esta é uma medida que depende grandemente da composição superficial dos materiais.

Os resultados das medidas de microdureza Vickers das amostras tratadas quimicamente tanto em solução alcalina (KOH) quanto em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mostraram uma diminuição nos valores de microdureza se comparadas com a dureza observada para os materiais sem tratamento químico. A propriedade de dureza num sólido é uma medida que mescla a resistência à fratura e à deformação plástica /elástica desses materiais. Ambientes corrosivos podem alterar o grau de dureza desses sólidos.

Amostras de vidro-cerâmicos sem BaO e contendo 6% em mol de BaO foram tratadas quimicamente com soluções ácidas e básicas de concentrações variadas, e os valores de microdureza Vickers foram determinados. Estes dados encontram-se na Tabela 2.

Pelos resultados presentes na Tabela 2, verifica-se que para a amostra sem BaO (CG-0) há uma diminuição progressiva nos valores de microdureza Vickers dos materiais à medida em que as concentrações de ambas as soluções diminuem. No entanto, para a amostra com 6% em mol de BaO (CG-4) este efeito de diminuição na microdureza é menos acentuado. Medidas de microdureza fornecem valores para a superfície das amostras e são influenciadas pela presença de fases cristalinas bem como pelo tipo de fases existentes<sup>16</sup>. As amostras sem BaO apresentam padrão de cristalização de super-

**Tabela 1.** Microdureza Vickers, densidade e volume molar livre dos vidro-cerâmicos com teores variáveis de BaO

Amostra	Teor de BaO / % mol	$\rho_1$ / $\text{g.cm}^{-3}$	$\rho_2$ / $\text{g.cm}^{-3} \pm 0,02$	$V_M$ / $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	Microdureza Vickers / GPa [ $\pm 0,03$ ]		
					Sem tratamento	Com tratamento $\text{H}_2\text{SO}_4$ KOH	
CG -0	0	2,39	2,37	21,84	5,15	5,00	4,90
CG-1	2	2,49	2,47	21,62	5,45	5,00	4,90
CG-2	3	2,54	2,52	21,56	5,45	4,90	5,00
CG-3	5	2,62	2,59	21,38	5,60	4,81	5,47
CG-4	6	2,67	2,69	20,41	5,64	5,20	5,40

$\rho_1$ = densidade calculada,  $\rho_2$ = densidade experimental e  $V_M$ = volume molar

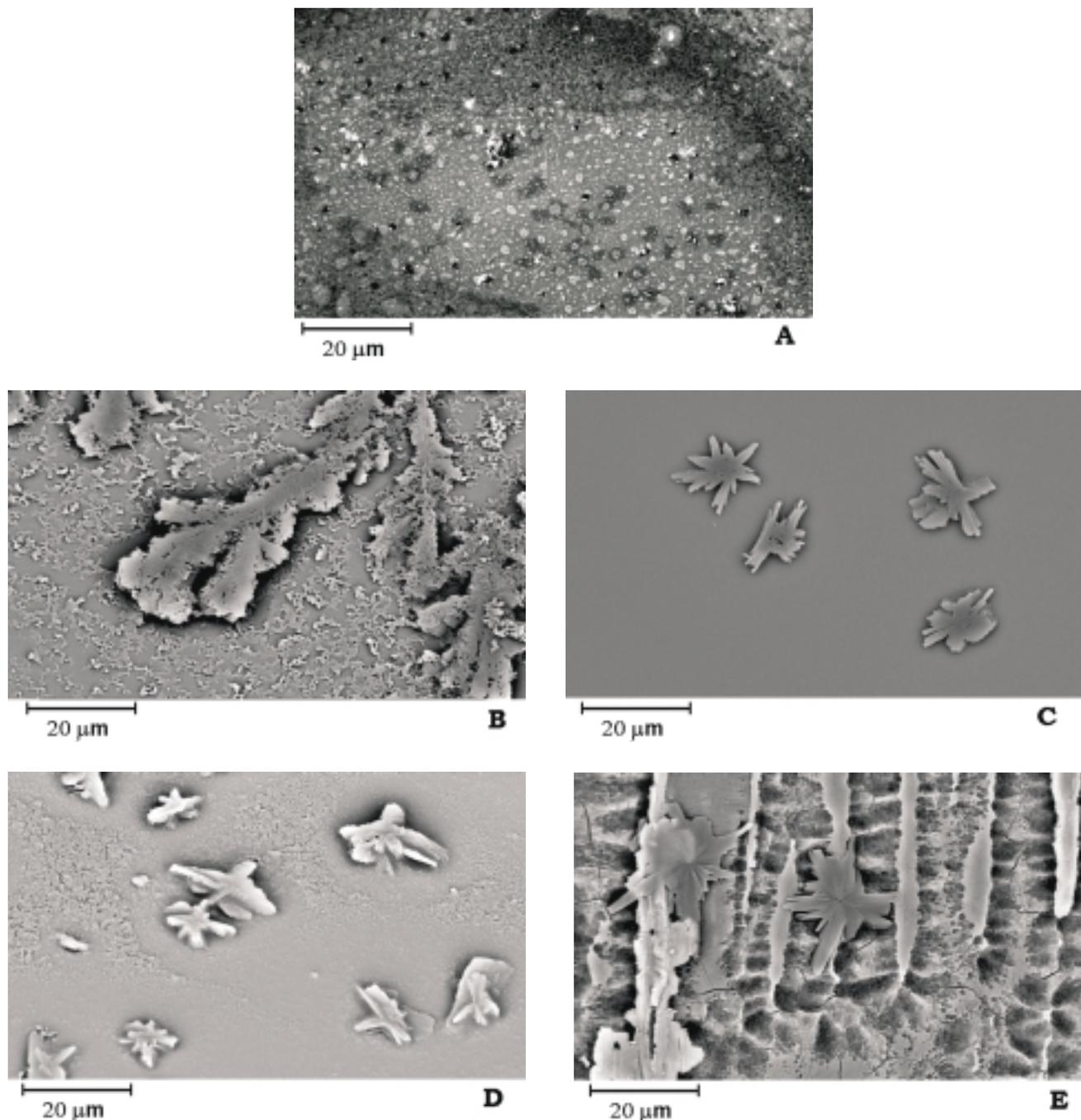
**Tabela 2.** Microdureza Vickers de vidro-cerâmicos após o tratamento químico

Amostra	Microdureza Vickers / (GPa) [ $\pm 0,03$ ]					
	18 M	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 7,2 M	3,6 M	20M	$[\text{KOH}]$ 13M	6,7M
CG-O	5,00	4,61	4,21	4,90	4,81	4,60
CG-4	5,20	4,90	4,90	5,40	5,40	5,40

fície, portanto, a camada superficial do material deverá apresentar maior grau de dureza do que as camadas mais internas. O tratamento químico das peças causa o desgaste desta camada superficial, expondo as camadas internas de menor dureza. Isso explica as diminuições observadas nos valores de microdureza.

A dissolução das camadas mais externas do vitro-cerâmico sem BaO é confirmada pela análise por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 1 são mostradas as micrografias das amostras de vitro-cerâmico, sem óxido de bário antes e depois do tratamento químico. A superfície deste material antes de qualquer tratamento químico, Figura 1A, apresenta-se bastante irregular, com grânulos distintos de dimensões variadas. O tratamento químico tanto com soluções ácidas,

Figuras 1B e 1C, quanto com soluções básicas, Figuras 1D e 1E, altera a morfologia da superfície. O tratamento das peças com soluções ácidas provoca o desgaste de toda a superfície do vitro-cerâmico sem distinguir uma fase ou outra<sup>17</sup>. Nota-se que, quanto mais diluída a solução do ácido maior o desgaste provocado (Figura 1C). Entretanto, para as amostras submetidas ao tratamento com soluções básicas, uma nítida dissolução preferencial de uma das fases do material é constatada, através do surgimento de sulcos na superfície do vitro-cerâmico. Novamente, o processo de dissolução das peças é acentuado para solução da base mais diluída (Figura 1E). Este efeito erosivo pode ser atribuído à hidrólise de fases do material com altos teores de SiO<sub>2</sub>, envolvendo quebras de ligações silício - oxigênio no esqueleto ví-

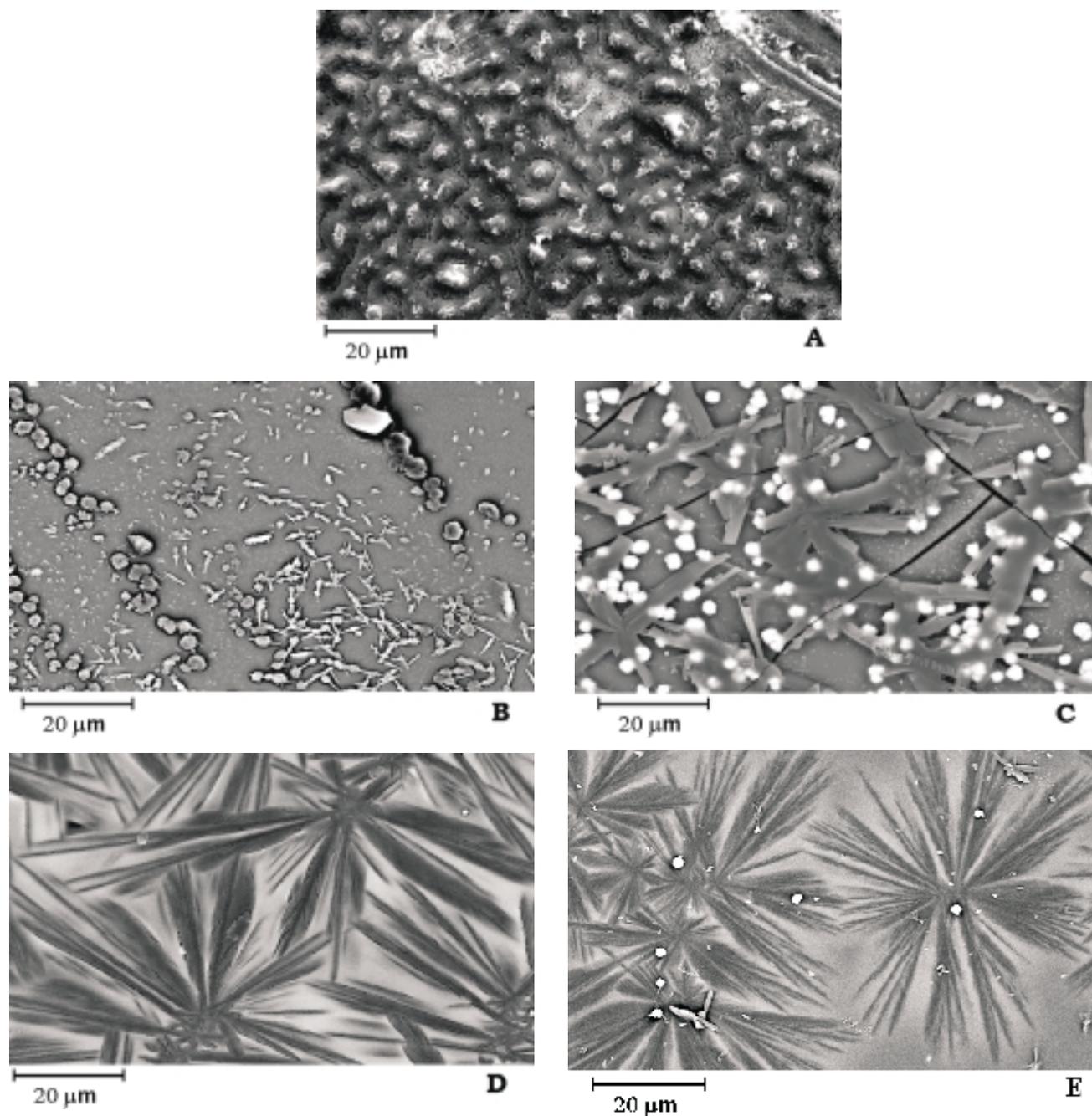


**Figura 1.** Imagens BSE (1000X) dos vitro-cerâmicos sem BaO: Antes do tratamento químico (A); tratadas com  $H_2SO_4$  18 mol.L<sup>-1</sup> (B); tratadas com  $H_2SO_4$  3,6 mol.L<sup>-1</sup> (C); tratadas com KOH 20 mol.L<sup>-1</sup> (D); e tratadas com KOH 6,7 mol.L<sup>-1</sup> (E)

treo<sup>17,18</sup>. Esta hidrólise é favorecida em meio alcalino. Em meio ácido este efeito é menos significativo, uma vez que a sílica sendo um óxido ácido, é mais resistente à hidrólise ácida.

As micrografias da Figura 2 são das amostras com 6 mol % de BaO. Na Figura 2A, referente ao material sem qualquer tratamento químico, uma superfície bastante homogênea pode ser observada, o que é justificável pela atuação do BaO como agente nucleante. As micrografias apresentadas nas Figuras 2B e 2C correspondem às amostras tratadas com soluções ácidas concentrada (18 M) e diluída (3,6 M), respectivamente. Nota-se que a exposição da amostra ao meio ácido causa uma dissolução parcial do material. O desgaste da superfície destes vitro-cerâmicos está preferencialmente direcionado aos sítios ricos em silício, expondo os sítios com alto conteúdo de

bário. Isto é confirmado pelos diagramas E.D.S. apresentados na Figura 3. O pico observado em 1,85 eV é atribuído à emissão da linha  $K_{\alpha}$  do silício. Este apresenta-se bastante intenso tanto no espectro do material sem tratamento químico (Figura 3A) como no espectro do material tratado com KOH (Figura 3C). O espectro do material tratado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no entanto, apresenta este pico com uma intensidade muito pequena, indicando a perda de silício com este tratamento. Além disso, as linhas características do bário (4,5 eV para a linha  $L_{\alpha}$  e 4,9 eV para a linha  $L_{\beta}$ ) são muito mais intensas no espectro do material tratado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 3B) que nos demais espectros. Este comportamento confirma que a hidrólise ácida causa a dissolução preferencial de sítios com altos teores de silício, nos materiais com BaO.



**Figura 2.** Imagens BSE (1000X) dos vitro-cerâmicos com 20% em mol de BaO: Antes do tratamento químico (A); tratadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 mol.L<sup>-1</sup> (B); tratadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,6 mol.L<sup>-1</sup> (C); tratadas com KOH 20 mol.L<sup>-1</sup> (D); e tratadas com KOH 6,7 mol.L<sup>-1</sup> (E)

Nas amostras com BaO tratadas em meio básico, Figuras 2D e 2E, o desgaste da superfície é menos acentuado quando comparado ao sofrido pela amostra sem BaO (Figuras 1D e 1E). Contudo, o desgaste homogêneo da superfície expõe as camadas internas do material revelando o padrão de cristalização de volume<sup>19</sup>.

Normalmente, sistemas vítreos que apresentam bário em sua composição demonstram uma baixa durabilidade química em virtude de uma menor força de ligação dos íons Ba<sup>2+</sup> com o oxigênio. Entretanto, um aumento na durabilidade química desses vidros é conseguido pela introdução de óxidos de elementos com alto poten-

cial iônico como BeO, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub><sup>20-21</sup>. Em sistemas vítreos deste tipo a solubilidade ocorre, preferencialmente, pela extração do SiO<sub>2</sub> seguida pelos óxidos alcalis como Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O e uma pequena quantidade de BaO. O óxido de bário solubiliza-se em soluções fortemente alcalinas apenas em temperaturas elevadas, quando ocorre uma destruição total da rede cristalina. Esta solubilização é diminuída ainda mais pela presença do óxido de zircônio, que fornece ao material uma elevada resistência química ao ataque ácido pela água e, principalmente, em soluções alcalinas onde os íons Zr<sup>4+</sup> são fortemente adsorvidos na superfície do vidro gerando, provavelmente, silicatos de zircônio que inibem o efeito corrosivo desta solução<sup>22</sup>.

## CONCLUSÃO

Vidros constituídos por Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> têm sua dureza regulada pela quantidade de BaO presente na mistura. Em meio alcalino o grau de dureza das amostras é menos afetado que em meio ácido, provavelmente pela formação de silicato de zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>). Para ambas as soluções, quanto menor a concentração mais efetivo é o ataque químico às amostras. Para materiais com 6 mol % de BaO o ataque ácido ocorre, preferencialmente, em sítios ricos em sílica.

## AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

- de Oliveira, A. P. N.; Barbieri, L.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; Pellacani, G. C.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1092.
- Jewell, J. M.; Spess, M. S.; Ortolano, R. L.; Shelby, J. E.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 92.
- Roesky, R.; Vaner, J. R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 112.
- Cuevas, R. F.; Barbosa, L. C.; de Paula, A. M.; Liu, Y.; Reynoso, V. C. S.; Alves, O. L.; Aranha, N.; Cesar, C. L.; *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *191*, 107.
- Inoue, S.; Shimizugawa, Y.; Nukui, A.; Maeseto, T.; *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *191*, 36.
- Choi, S-Y.; Frischat, G. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *129*, 133.
- de Oliveira, A. P. N.; Corradi, A. B.; Barbieri, L.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; *Thermochim. Acta* **1996**, *286*, 375.
- Siligard, C.; Arrigo, M. C.; Leonelli, C.; Pellacani, G. C.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1001.
- Tahan, D. M.; Safari, A.; Klein, L. C.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1593.
- Mumm, D. R.; Marshall, D. B.; Griffin, A.; Griffin, C. W.; Tumer, C. S.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1416.
- da Silveira, C. B.; de Campos, S. D.; de Castro, S. C.; Kawano, Y.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 1661.
- Volf, M. B. Em *Mathematical Approach to Glass, Glass Science and Technology*; Elsevier: New York, 1999.
- Varshneya, A. K. Em *Fundamentals of Inorganic Glasses*; Academic Press: New York, 1994.
- de Oliveira, A. P. N.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; Pellacani, G. C.; *Phys. Chem. Glasses* **1998**, *39*, 213.
- Em *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*; ASM International, Cleveland, Ohio, USA, 1991.
- Volf, M. B.; *Chemical, Approach to Glass: Glass Science and Technology 7; Part I*; Elsevier: New York, 1984, p. 132.
- Omar, A. A.; EL-Shennawi, A. W. A.; Ghannam, A. R.; *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 6049.
- Delaye, J-M.; Ghaleb, D.; *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *195*, 239.
- Wu, H-F.; Lin, C-C.; Shen, P.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *209*, 76.
- Hsu, J-Y.; Speyer, R. F.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 3585.
- de Oliveira, A. P. N.; Alarcon, O. E.; Manfredini, T.; Pellacani, G. C.; Siligardi, C.; *Phys. Chem. Glasses* **2000**, *41*, 100.
- Volf, M. B. Em *Chemical, Approach to Glass: Glass Science and Technology 7; Part II*; Elsevier: New York, 1984.

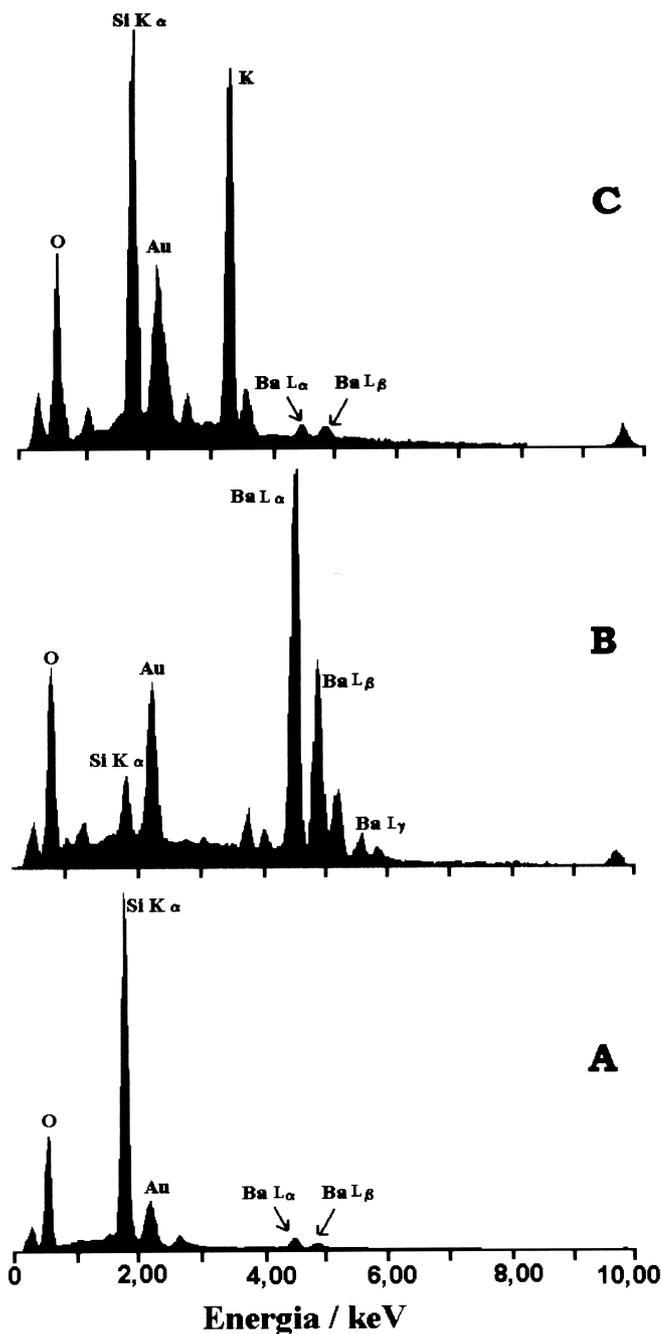


Figura 3. Diagrama de fluorescência de raio-X do mapeamento EDS dos vitro-cerâmicos com 20% em mol de BaO: Sem tratamento químico (A); tratadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B); tratadas com KOH (C)