

Estudo de Algumas das Variáveis que Influenciam o Brilho de Vidrados Obtidos a Partir de Misturas de Frita e Óxido de Tungstênio

**J.L. Rodrigo¹, F. Sanmiguel, A. Gozalbo²,
M.J. Ortiz², J.L. Amorós² e A. Belda²**

¹Torreced, S.A.

²Instituto de Tecnología Cerámica

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas

Universitat Jaume I. Castellón. Espanha

Resumo: Um dos efeitos decorativos que se obtém em peças de revestimento é denominado efeito nácar, que no produto acabado se manifesta como zonas de brilho muito elevado que modificam a reflexão da luz segundo um ângulo de incidência.

Partindo de uma pasta serigráfica utilizada na obtenção, por monoqueima, de azulejos para revestimento com efeito nácar, o presente trabalho foi realizado, visando determinar a natureza das camadas serigráficas queimadas e a influência que o conteúdo de WO₃ e o ciclo de queima da peça exercem sobre este efeito.

Foi comprovado que o efeito nácar deve-se a presença de cristais de scheelita (CaWO₄) e foi observado que a intensidade deste efeito aumenta com o conteúdo de WO₃ da pasta serigráfica e diminui ao aumentar-se a temperatura de queima da peça e o tempo de permanência a esta temperatura.

Palavras-chave: *revestimento, vidrados*

Introdução

Atualmente, mediante aplicações serigráficas, obtém-se múltiplos efeitos decorativos superficiais em peças de revestimento, como por exemplo o efeito nácar. No produto final manifestam-se zonas de brilho muito mais intensas que apresentam variações na reflexão da luz segundo o ângulo com que esta incide.

Para obter-se este efeito, uma mistura homogênea de um ligante orgânico, uma frita previamente moída e óxido de tungstênio de tamanho de partícula pequeno são aplicados por serigrafia.

Objetivo

Partindo de uma pasta serigráfica utilizada na obtenção, por monoqueima, de azulejos para revestimento com efeito nácar este trabalho experimental foi desenvolvido com vistas a cumprir os seguintes objetivos:

I. Determinar a natureza da película fina de vidrado decorrente da queima da serigrafia aplicada.

II. Estudar a influência da porcentagem de óxido de tungstênio da pasta serigráfica e do tratamento térmico a que se submetem as peças na intensidade do efeito decorativo em questão.

III. Procurar uma relação quantitativa entre as propriedades que determinam a intensidade deste efeito e as características microestruturais da superfície do vidrado.

Procedimento

Foram preparadas diferentes pastas serigráficas a partir de misturas de uma frita da empresa Torreced S.A. e de óxido de tungstênio. A porcentagem de óxido de tungstênio nestas misturas foi de 4, 6, 8 e 12%, expressos na razão de kg de WO₃ por kg de (WO₃ + frita). O ligante orgânico utilizado e sua proporção nas diferentes pastas serigráficas foi mantido constante.

Aplicou-se estas pastas mediante serigrafia sobre suportes crus de revestimentos, nos quais havia se aplicado previamente uma camada de engobe e outra de esmalte base. Como esmalte base, utilizou-se a mesma frita que se empregou na elaboração da pasta serigráfica. As peças foram submetidas a diferentes ciclos térmicos, modificando-se a temperatura máxima de queima (T_c) e o tempo de permanência a essa temperatura (t_c), em um forno elétrico de laboratório.

Nas peças queimadas mediu-se o brilho especular a 60°C ¹, nas superfícies serigrafadas (β_b), segundo norma ASTN C584-81².

A microestrutura dos vidrados foi observada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A superfície da zona serigrafada de cada uma das peças queimadas foi observada em microscópio ótico, determinando-se a fração da área total observada ocupada por fases cristalinas (A_w), mediante equipamento de análise de imagens^{3,4}.

Para determinar a natureza das fases cristalinas que se formaram durante a queima da pasta serigráfica, foram preparados corpos de prova cilíndricos por colagem a partir de uma suspensão aquosa de frita e óxido de tungstênio (12% de WO_3). Os corpos de prova secos foram tratados termicamente a uma velocidade de aquecimento de 10°C por minuto até alcançar as diferentes temperaturas máximas. Nos corpos queimados identificou-se as fases cristalinas presentes por difração de raios-X (DRX) e observou-se a microestrutura da superfície e do interior das mesmas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Resultados

Microestrutura da camada serigráfica queimada

Ao observar-se por MEV a superfície das áreas serigrafadas, em peças preparadas com diferentes conteúdos de WO_3 (Fig. 1) e queimadas segundo um mesmo tratamento térmico, detectou-se fases de tonalidades claras dispersas em uma matriz vítrea mais escura. Na superfície das peças que não haviam sido serigrafadas (vidrado base) não observou-se tais fases dispersas. Por microanálise (EDXA) comprovou-se que as fases dispersas continham fundamentalmente tungstênio e cálcio, enquanto a matriz vítrea estava isenta de W e apresentava menor proporção de cálcio.

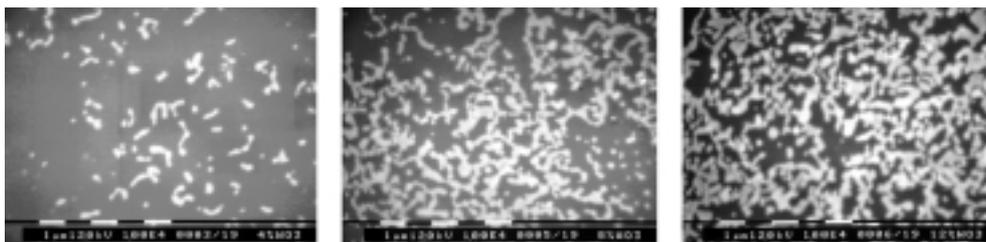


Figura 1. Efeito do conteúdo de WO_3 da pasta serigráfica sobre a microestrutura da superfície ($T_c = 1100^\circ\text{C}$; $t_c = 3$ min).

Para determinar-se a natureza destas fases dispersas, realizou-se ensaios de difração de raios X em corpos de provas conformados por colagem e queimados a 10°C por minuto até diferentes temperaturas máximas (1000, 1050, 1100 e 1150°C). Os difratogramas obtidos apresentaram unicamente os picos correspondentes a scheelita (CaWO_4).

Por outro lado, na Fig. 1 comprova-se que a superfície ocupada por agregados cristalinos aumenta com o conteúdo de WO_3 , sem que se altere apreciavelmente o tamanho destes agregados.

Em contrapartida, ao observar-se as fotomicrografias dessas superfícies serigrafadas, obtidas a partir de uma mesma composição ($\text{WO}_3 = 8\%$) e seguindo diferentes ciclos térmicos (Fig. 2), observou-se que a superfície ocupada por agregados cristalinos diminui e o tamanho destes aumenta conforme se incrementa a temperatura máxima e/ou o tempo de permanência destes a esta temperatura.

Influência do conteúdo de WO_3 na pasta serigráfica e do ciclo de queima da peça sobre algumas características da peça resultante

Efeito do conteúdo de WO_3

Para determinar o efeito desta variável sobre o brilho da superfície serigrafada (β_s) e sobre a fração desta superfície ocupada por cristais (A_w), foram preparadas quatro pastas serigrafáticas com conteúdos de WO_3 de 4, 6, 8 e 12 kg de $\text{WO}_3/100$ (kg de $\text{WO}_3 + \text{kg}$ de frita), que uma vez aplicadas foram queimadas a uma temperatura máxima de 1100°C , com um tempo de permanência a esta temperatura de 3 min.

Nas peças queimadas observou-se que o brilho na superfície serigrafada era tanto mais intenso quanto maior era a porcentagem de WO_3 que continha a serigrafia. Para quantificar este efeito, mediu-se os valores de brilho da superfície serigrafada (β_s) e da superfície do vidrado base que não continha WO_3 (β_b).

Ao representar-se os valores de β_s frente ao conteúdo de WO_3 das superfícies serigrafadas, obteve-se uma reta com coeficiente de inclinação positivo, cuja ordenada na origem coincide com o valor do brilho do vidrado base.

Estes resultados parecem indicar que um aumento no conteúdo de WO_3 na composição de partida aumenta em igual proporção a fração ocupada por cristais de CaWO_4

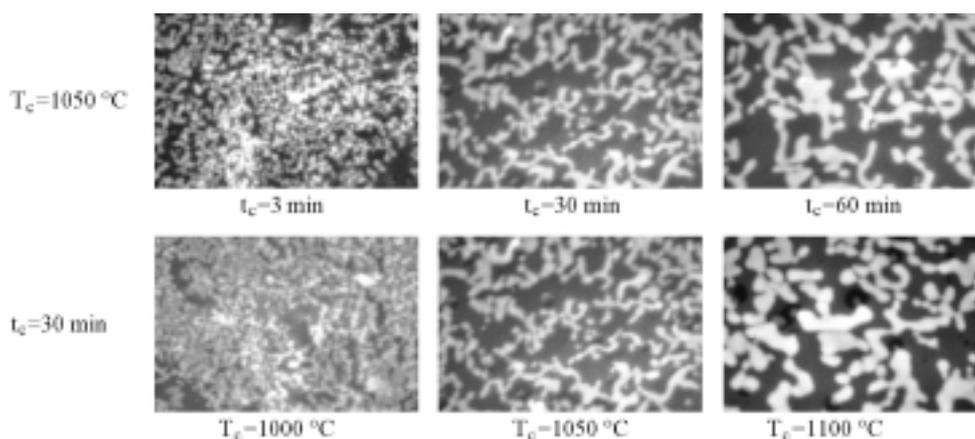


Figura 2. Influência da temperatura máxima de queima (T_c) e do tempo de permanência a esta temperatura (t_c) sobre a microestrutura da superfície serigrafada resultante. Conteúdo de $WO_3 = 8\%$.

(A_w) na superfície serigrafada queimada, o que conduz a um aumento em igual proporção do brilho da superfície (β_s). Para confirmar esta suposição, foram determinados os valores de A_w para cada uma das superfícies serigrafadas. Ao representar os valores de A_w frente aos valores correspondentes ao conteúdo de WO_3 , comprovou-se que existe uma proporção direta entre a fração da área da superfície serigrafada ocupada por $CaWO_4$, formada durante a queima, e o conteúdo de WO_3 da composição de partida. Assim mesmo, ao representar-se os valores de β_s frente A_w , comprova-se que o brilho da serigrafia (β_s) aumenta também proporcionalmente com A_w , tal como previsto (Fig. 3).

Influência do ciclo térmico

Nesta série de experimentos foi utilizada uma única pasta serigráfica com conteúdo de WO_3 de 8 kg de $WO_3/100$ (kg de frita + kg de WO_3). As peças uma vez esmaltadas e serigrafadas foram submetidas a diferentes ciclos térmicos modificando a temperatura máxima de queima (T_c) e o tempo de permanência a esta temperatura (t_c).

Nas peças queimadas, observou-se que o efeito nácar era tanto mais intenso quanto menor era T_c e/ou t_c . Assim mesmo, observou-se que as peças queimadas a 1000 °C durante 3 min apresentaram uma superfície rugosa com numerosos furos.

Na Fig. 4 estão representados os valores do brilho (β_s) e da fração de área superficial ocupada por agregados cristalinos de $CaWO_4$ (A_w), medidos na superfície da serigrafia, frente ao tempo de permanência na temperatura máxima, para valores desta última variável de 1000, 1050 e 1100 °C.

Observou-se que, exceto para a peça queimada para 1000 °C durante 3 min, os valores de β_s e A_w tendem a diminuir, seguindo a mesma tendência à medida que se aumenta T_c e/ou t_c . Estes resultados indicam que existe uma estreita relação entre A_w e β_s . O fato de o valor de β_s para

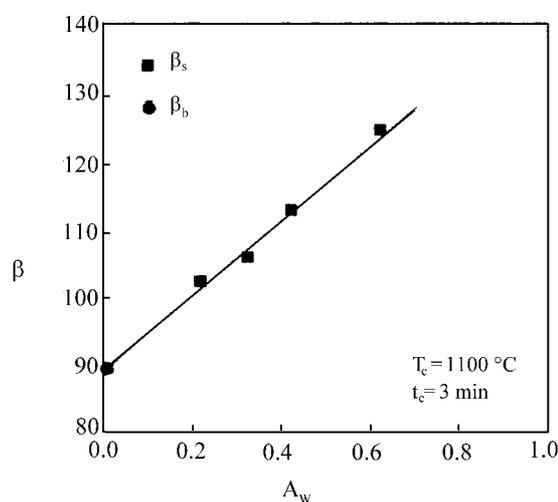


Figura 3. Relação entre o brilho da superfície serigrafada (β_s) e a fração de superfície ocupada por cristais (A_w). Brilho do vidro base: β_b .

a peça queimada a 1000 °C durante 3 min ser analogamente baixo, deve-se a uma excessiva rugosidade da superfície vidrada.

A diminuição dos valores de A_w com o aumento de T_c e/ou t_c deve-se a um crescimento dos cristais de $CaWO_4$ e/ou dos agregados cristalinos desta fase, o que tende a reduzir sua área superficial.

Relação entre o brilho da superfície serigrafada (β_s) e a fração de área ocupada por $CaWO_4$ (A_w)

Para se obter esta relação, foi suposto que o brilho da área serigrafada (β_s) é a soma de duas contribuições: devido à presença dos cristais superficiais de $CaWO_4$, que deve ser proporcional ao brilho destes agregados cristalinos (β_w) e à fração de área que ocupam (A_w), e à contribuição correspondente à matriz vítrea na qual estão dispersos estes cristais, que

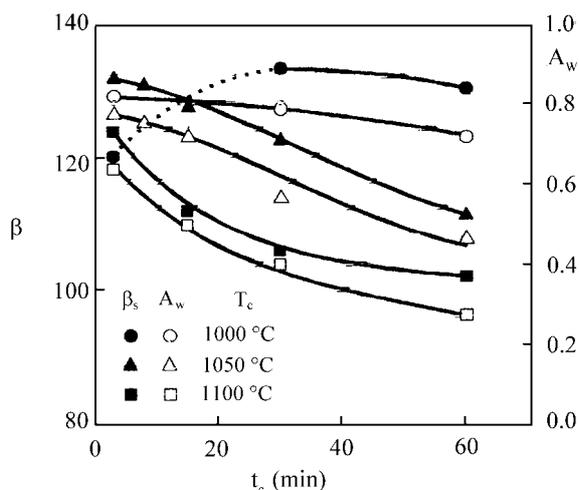


Figura 4. Influência de T_c e t_c sobre o brilho das superfícies serigrafadas (β_s) e a fração ocupada por cristais (A_w). Conteúdo de $WO_3 = 8\%$.

também deve ser proporcional ao brilho desta matriz vítrea (β_m) e à fração da área que ocupa ($1-A_w$). Desta forma,

$$\beta_s = \beta_w \cdot A_w + \beta_m \cdot (1 - A_w) \quad (1)$$

Uma vez que a matriz vítrea tem a mesma composição que o vidro base, deve-se admitir que o brilho correspondente a ambas as superfícies é o mesmo ($\beta_m = \beta_b$), sendo que a Eq. 1 converte-se em:

$$\beta_s = \beta_w \cdot A_w + \beta_b \cdot (1 - A_w) \quad (2)$$

$$\beta_w \cdot A_w = \beta_s - \beta_b \cdot (1 - A_w) \quad (3)$$

Segundo a Eq. 3, a contribuição ao brilho da superfície serigrafada, devido à presença de agregados cristalinos de $CaWO_4$ (A_w , β_w), pode ser calculada a partir dos valores de β_s , β_b e A_w , facilmente mensuráveis. Além disso, se as hipóteses formuladas são corretas, ao se representar os valores do parâmetro $\beta_s - \beta_b(1-A_w)$ frente aos valores de A_w , determinados experimentalmente, deve-se obter uma reta de inclinação β_w .

A partir dos valores do brilho da superfície do vidro base (β_b), determinados experimentalmente nas peças queimadas com diferentes ciclos, e dos valores de β_s e de A_w , calculou-se os valores de $\beta_s - \beta_b(1-A_w)$. Ao representar-se os valores deste parâmetro frente aos correspondentes valores de A_w (Fig. 5), obteve-se uma única reta que passa pela origem, o que confirma as hipóteses admitidas.

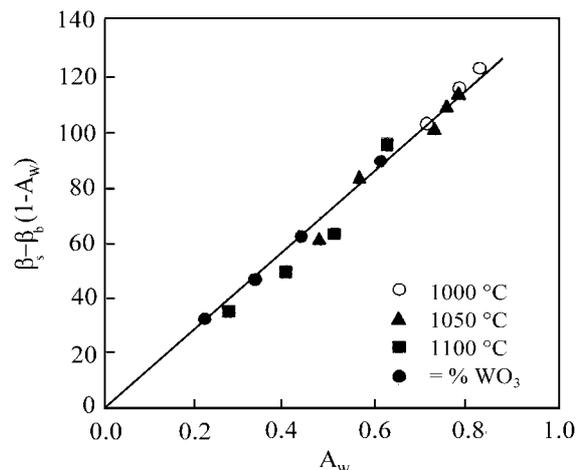


Figura 5. Valores do parâmetro $\beta_s - \beta_b(1-A_w)$ frente à fração ocupada por cristais (A_w).

Conclusões

Comprovou-se que o brilho nacarado observado nas finas camadas de vidro obtidas a partir de uma pasta serigráfica que contém WO_3 deve-se à presença de cristais superficiais de scheelita ($CaWO_4$), formados pela reação entre o WO_3 e o CaO da fritada.

Comprovou-se que os valores de brilho da serigrafia dependem exclusivamente dos valores da fração superficial ocupada por agregados cristalinos de $CaWO_4$ e do brilho do vidro base. Esta relação é independente das variáveis de operação utilizadas (conteúdo em WO_3 , temperatura e tempo de queima).

O brilho da superfície serigrafada e a intensidade do efeito nácar aumentam com o conteúdo de WO_3 da pasta serigráfica e diminuem com o aumento da temperatura de queima e/ou do tempo de permanência a esta temperatura.

Bibliografia

- Hunter, R.S.; Harold, R.W. In *The Measurement of Appearance*; John Wiley & Sons, New York, 1987.
- ASTM C 584-81: R 1988. "Standard Test Method for Specular Gloss of Glazed Ceramic Whitewares and Related Products".
- Chermant, J.L. "Characterization of the Microstructure of Ceramic by Image Analysis", *Ceram. Inter.* **1986**, 12, 67-80.
- Hefter, J.; Hecker, A.; Mahoney, F.M.; Harris, J.H. "Microstructural Characterization of Structural Ceramics using Image Processing and Analysis", *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76(6), 1551-57.