

Efeitos da Composição da Frita Sobre o Desenvolvimento da Cor em Esmaltes de Monoporosa com Zircônio-Vanádio

David A. Earl¹ e David E. Clark²

¹ Escola de Engenharia Cerâmica e Ciência dos Materiais,
Universidade de Alfred, Alfred, New York, EUA

² Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia,
Universidade da Flórida, Gainesville, Flórida, EUA

Resumo: Foi realizado um estudo da influência da composição da frita sobre a estrutura e cor dos vidrados obtidos a partir de esmaltes cerâmicos de queima rápida com um pigmento azul de zircônio-vanádio (Zr-V). Foram desenvolvidos modelos empíricos estatísticos para possibilitar a quantificação dos efeitos relevantes de ZrO₂, ZnO, SrO e da relação Al₂O₃/alcalinos.

As fritas com ZrO₂ deram origem aos vidrados de maior intensidade e estabilidade de cor em altas temperaturas. A utilização de ZnO na frita potencializou a cristalização de zircônio a partir da frita e permitiu a obtenção de vidrados opacos muito estáveis. A substituição de ZnO por SrO nestas composições impediu a formação de zircônio e deu lugar a vidrados transparentes de cor intensa e relativamente estáveis. Foi obtida uma cor azul clara única, bastante intensa, ao se ajustar a proporção de ZnO e a relação Al₂O₃/alcalinos para provocar a precipitação de partículas esféricas de zircônio, cujo diâmetro se situava próximo ao comprimento de onda da luz azul.

Todas as fritas utilizadas em que não havia ZrO₂ apresentaram uma dissolução significativa de Zr-V e cristalização de silicatos de Ca durante a queima, gerando uma baixa intensidade e estabilidade de cor, assim como brilho e brancura reduzidos.

Palavras-chaves: esmaltes, fritas, corantes

Introdução

O controle de cores exerce um papel cada vez mais importante na produção industrial dos esmaltes cerâmicos. As diferenças de tonalidades entre produtos que são comercializados supostamente com o mesmo aspecto constituem atualmente a maior fonte de reclamações por parte dos clientes no mercado norte-americano de revestimentos. Por outro lado, a falta de uniformidade de tonalidades também prejudica a produção, tendo como efeitos uma maior porcentagem de rejeitos, diminuição da produtividade e aumento do estoque por apresentar várias tonalidades por modelo.

O controle de tonalidades se torna cada vez mais difícil, devido à complexidade dos novos produtos, que necessitam de várias camadas de cores. O esforço contínuo dedicado à reformulação de esmaltes com matérias-primas mais baratas também tem gerado problemas devido ao desconhecimento da influência da formulação no desen-

volvimento das cores. Por outro lado, a rápida evolução da tecnologia de queima dá lugar à variação de cores nos vidrados, uma vez que muitas fábricas queimam o mesmo produto com tipos de fornos e ciclos de queima diferentes ao longo das mudanças. Existe um grande interesse por parte da indústria cerâmica no desenvolvimento de formulações de esmaltes robustos, que permitam a obtenção de cores constantes em um amplo intervalo de condições de processamento.

As fritas com base em vidros de silicato de múltiplos óxidos são as principais matérias-primas das composições de esmaltes empregadas na fabricação de peças cerâmicas através da monoqueima rápida¹⁻³, sendo que os pigmentos dopados são os corantes mais acessíveis à indústria de revestimentos norte-americana. As fritas para esmaltes opacos contém zircônia (ZrO₂), que reage em altas temperaturas com SiO₂ resultando na precipitação de partículas opacificantes de zircônio^{4,5}. Na prática industrial habitual exclui-se ZrO₂ das fritas para esmaltes transparentes, bus-

cando evitar a cristalização de zircônio. De fato, a exclusão de ZrO_2 na formulação, ou sua restrição a níveis muito baixos ($< 2\%$), aumenta a solubilidade do pigmento de zircônio, gerando uma baixa estabilidade da cor. Apesar de as interações em altas temperaturas entre os óxidos da frita e os pigmentos de zircônio determinarem a cor após a queima, estas, todavia, são relativamente desconhecidas.

O objetivo principal deste trabalho foi a determinação da influência individual dos óxidos da frita sobre a intensidade e estabilidade da cor dos vidrados obtidos em altas temperaturas de esmaltes com pigmento de zircônio. Outros objetivos do estudo foram o desenvolvimento de modelos estatísticos empíricos que permitissem quantificar a influência dos óxidos importantes e relacionar a microestrutura da camada de esmalte queimada com a cor resultante. Foi dada atenção especial à comparação entre: (1) as composições com ZrO_2 e sem ZrO_2 ; (2) as composições com níveis alcalinos baixo e alto; e (3) as composições com SrO ou ZnO como fundente secundário.

Tendo em conta que o ZnO está classificado pela Agência de Proteção do Meio Ambiente (EPA) como material de uso regulamentado nos EUA, existe um interesse cada vez maior em sua substituição por outro óxido do grupo MO.

Materiais e Métodos

Na Tabela 1 são apresentadas as composições das oito fritas estudadas.

As fritas foram selecionadas de forma a abranger o intervalo de óxidos utilizados habitualmente na produção de vidrados brilhantes para peças cerâmicas via queima rápida. As misturas foram fundidas em laboratório e o material resultante foi moído até um diâmetro médio de partícula de 20-28 μm em um moinho de bolas. Não foram detectadas fases cristalinas nos pós resultantes através da análise por difração de raios-x (DRX). As principais diferenças nas composições apresentadas na Tabela 1 são: as fritas A-D contém ZrO_2 ($\approx 8\%$ em peso), sendo que as fritas

E-H não contém ZrO_2 ; as fritas A, B, E e F contém ZnO e não contém SrO, sendo que nas fritas C, D, G e H o ZnO é substituído pelo SrO; as composições A, C, E e G têm um nível de alcalinos relativamente baixo, sendo que este nível é mais alto nas composições B, D, F e H.

As formulações dos esmaltes foram compostas com cerca de 95% de fritas, 2% de pigmento azul de zircônio-vanádio (Zr-V) (com um diâmetro médio de partícula $\approx 8,9 \mu m$) e 2,5% de bentonita (porcentagem em peso seco). Para se obter cada camada de esmalte, foi pulverizada uma mistura dos materiais e água, com um peso específico de $1,75 g/cm^3$, sobre um suporte de azulejo com dimensões de 2x6 polegadas, a um volume constante de $2,70 cm^3$. Os corpos de prova foram queimados em um forno piloto de rolos industrial, com uma taxa de aquecimento acima dos $700^\circ C$ de $43^\circ C/min$, com um patamar de 4 minutos na temperatura máxima e uma velocidade de resfriamento de aproximadamente $200^\circ C/min$. Foram utilizadas 3 temperaturas máximas diferentes - $1000^\circ C$, $1050^\circ C$ e $1100^\circ C$ - para determinar a estabilidade da cor para um intervalo de queima amplo. Os ciclos de queima empregados são apresentados na Figura 1.

A intensidade da cor do vidrado resultante foi quantificada mediante seu respectivo fator de absorção de pig-

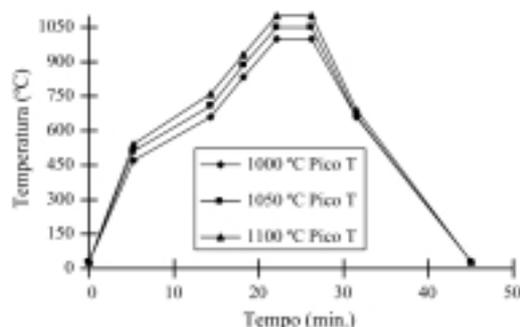


Figura 1. Ciclos de queima empregados.

Tabela 1. Composição das fritas estudadas.

Oxidos	Equivalências molares normalizadas para total de óxidos = 1.0							
	A	B	C	D	E	F	G	H
SiO ₂	0.613	0.556	0.618	0.569	0.586	0.541	0.599	0.555
ZrO ₂	0.044	0.043	0.044	0.044	0	0	0	0
ZnO	0.098	0.098	0	0	0.094	0.096	0	0
SrO	0	0	0.078	0.079	0	0	0.076	0.077
Al ₂ O ₃	0.026	0.026	0.026	0.027	0.050	0.051	0.051	0.052
* Álcali	0.043	0.088	0.045	0.090	0.044	0.083	0.042	0.084
** Outros MO	0.129	0.128	0.130	0.132	0.180	0.183	0.184	0.188
B ₂ O ₃	0.058	0.058	0.058	0.059	0.046	0.047	0.047	0.043
* = K ₂ O + Na ₂ O	** = CaO + MgO							

mento Kubelka-Munk (K/S), calculado a partir das curvas de refletância de espectrais⁶⁻⁸:

$$K / S = (1 - R_{\min})^2 / 2R_{\min} \quad (1)$$

onde K é a constante de absorção, S a constante de dispersão e R_{\min} a refletância espectral no comprimento de onda no qual se produz a refletância mínima ou a absorção máxima de luz pelo pigmento. Os valores de R_{\min} foram medidos com um espectrofotômetro com luminosidade de 10^3 cd/m^2 , luz D65, ângulo de 2° e exclusão do componente especular.

A estabilidade da cor, para uma determinada fórmula de esmalte, foi considerada como a inversa da diferença de cor (ΔE^*) produzida pelo aumento de 50°C da temperatura máxima de queima, desde a temperatura de 1050°C até 1100°C . Utilizando o sistema de cores CIE $L^*a^*b^*$, onde L^* = luminosidade, a^* = +roxo / -verde e b^* = +amarelo / -azul, a diferença de tonalidade se obtém mediante:

$$\Delta E^*_{(1050 \text{ a } 1100^\circ \text{C})} = [(L^*_{1100} - L^*_{1050})^2 + (a^*_{1100} - a^*_{1050})^2 + (b^*_{1100} - b^*_{1050})^2]^{0,5} \quad (2)$$

onde $\Delta E^* \geq 1$ é perceptível ao olho humano. Os valores de L^* , a^* e b^* foram obtidos a partir das curvas espectrais utilizadas para o cálculo dos valores de K/S.

Foram aplicadas técnicas de regressão múltipla⁹ aos resultados experimentais obtidos para desenvolver os modelos empíricos estatísticos para prever a intensidade de cor (K/S) e sua estabilidade ($1/\Delta E^*$) a partir da composição em óxidos da frita.

Os vidrados obtidos foram analisados com técnicas de DRX ($\text{CuK}\alpha$, intervalos de $0,02^\circ$, 2 s/passos) para identificar de forma qualitativa as fases cristalizadas durante a queima e avaliar a quantidade de zircônio presente. A quantidade de zircônio foi determinada mediante a comparação da área sob o pico de reflexão ($2\theta = 53,5^\circ$) do zircônio [312] – via integral – com a curva de referência obtida de amostras amorfas com porcentagem em peso conhecidas de zircônio. Estudos prévios demonstram a validade do método utilizando o índice misto [312] para determinar a concentração de zircônio nos esmaltes^{8,10,11}. Nas composições A-D poderiam ser encontrados tanto os precipitados de zircônio da frita como os pigmentos de zircônio no esmalte queimado. Foi utilizado um método gráfico para estimar qual a proporção do zircônio que era relativa ao pigmento. Uma vez que $K/S \rightarrow 0$, já que o teor de Zr-V $\rightarrow 0$, as interseções positivas no eixo das abscissas nas representações gráficas de K/S, obtidas a partir das camadas queimadas em função do teor de Zr-V nas camadas sem queimar (eixo das abscissas), permitem uma estimativa das quantidades de Zr-V dissolvidas. Para esta análise foram preparadas formulações adicionais de esmalte, a partir das fritas A-D, com teores de 0,5%, 2,0% e

5% de Zr-V, que foram caracterizados de acordo com os métodos descritos anteriormente.

Foram obtidas micrografias com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para observar as fases cristalinas presentes. Foi utilizada espectroscopia de dispersão (EDS) para realizar uma análise semiquantitativa dos elementos presentes nas fases cristalinas que não eram de zircônio e que se mostraram de difícil identificação.

Resultados e Discussão

Curvas de Refletância Espectral

As curvas de refletância espectrais dos materiais antes da queima (Figura 2) mostram que o valor de R_{\min} para o pigmento de Zr-V se encontra a 640 nm . As amostras de frita antes da queima apresentam uma refletância uniforme ao longo do espectro visível, com um aspecto branco, ainda que o substrato de bentonita e do engobe reflitam uma luz de maior comprimento de onda e apresente um aspecto amarelado. A tonalidade amarelada do engobe poderia produzir uma redução da intensidade azul do Zr-V nos vidrados transparentes. A refletância média obtida a partir dos esmaltes antes da queima é um valor composto ponderado das matérias-primas individuais.

As curvas de refletância de cada esmalte queimado a 1000°C (Figura 3) e 1100°C (Figura 4) mostram as mudanças nas propriedades óticas causadas pelo aumento da temperatura máxima de queima.

A ordem das fritas nas legendas internas dos gráficos foi estabelecida em ordem crescente de intensidade de cor, sendo esta intensidade proporcional ao inverso da refletância para 640 nm . Para as duas temperaturas de queima, as fritas C e D, que continham tanto ZrO_2 como SrO , e não

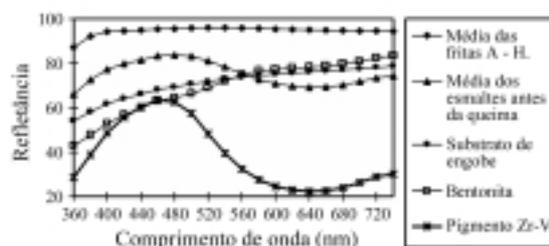


Figura 2. Curvas de refletância obtidas a partir das matérias-primas individuais antes da queima.

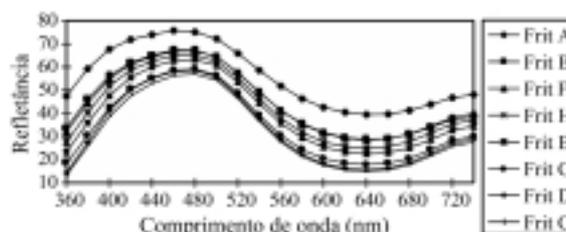


Figura 3. Curvas de refletância obtidas a partir dos esmaltes queimados a 1000°C .

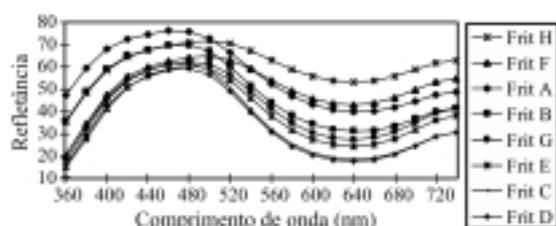


Figura 4. Curvas de refletância obtidas a partir dos esmaltes queimados a 1100 °C.

continham ZnO, desenvolveram a maior intensidade de cor. A menor alteração nos valores de refletância, e, portanto, a maior estabilidade de cor, foi obtida a partir das fritas A e B, que continham ZrO₂ e ZnO, mas não continham SrO. As maiores alterações nos valores de refletância, indícios de uma menor estabilidade cromática, foram obtidas para as fritas F e H, que não continham ZrO₂ e continham um nível relativamente alto de alcalinos. No intervalo entre 1000°C e 1100°C, os valores de refletância obtidos para as composições F e H se deslocaram até valores mais altos e comprimentos de onda maiores, indicando tanto a dissolução de Zr-V como a cristalização de outras fases.

Análise Estatística da Influência dos Óxidos da Frita nos Valores de Cor

A partir dos resultados experimentais foram desenvolvidos os seguintes modelos estatísticos para prever os valores de cor do vidrado resultante em função da composição da frita para os esmaltes preparados com 2% de Zr-V:

$$K/S = 1,9 - 1,4(ZrO_2) + 24,2(SrO) + 30,4(SrOx ZrO_2) - 22,7E^{-3}(SrOxT) - 3,6(Al_2O_3/\text{álcalis}) + 2,6(Al_2O_3/\text{álcalis})^2 \quad (3)$$

$$(R^2 = 0,95)$$

$$\Delta E^*_{1050 \text{ a } 1100 \text{ } ^\circ\text{C}} = 5,0 - 76,0(ZrO_2) + 15,7(SrO) - 49,3(SrOx ZrO_2) + 26,8(Al_2O_3/\text{álcalis}) - 22,5(Al_2O_3/\text{álcalis})^2 \quad (4)$$

$$(R^2 = 0,98)$$

onde os óxidos são expressos em equivalentes molares. Foi observado que apenas os óxidos mencionados nas equações (3) e (4) apresentavam significância estatística ($t > 2,0$ para 95% de precisão), dentro do intervalo estudado, ainda que há de se dizer que havia correlações entre os níveis de CaO e Al₂O₃ (+) e entre os níveis de alcalinos e SiO₂ (-).

Os efeitos dos óxidos, ajustados estatisticamente, são apresentados nas Figuras 5 e 6, com o desvio padrão do modelo nas barras de erro. Os dados para representação gráfica foram gerados através da introdução nos modelos descritos do intervalo de composições ensaiado para um determinado óxido, mantendo os demais constantes em

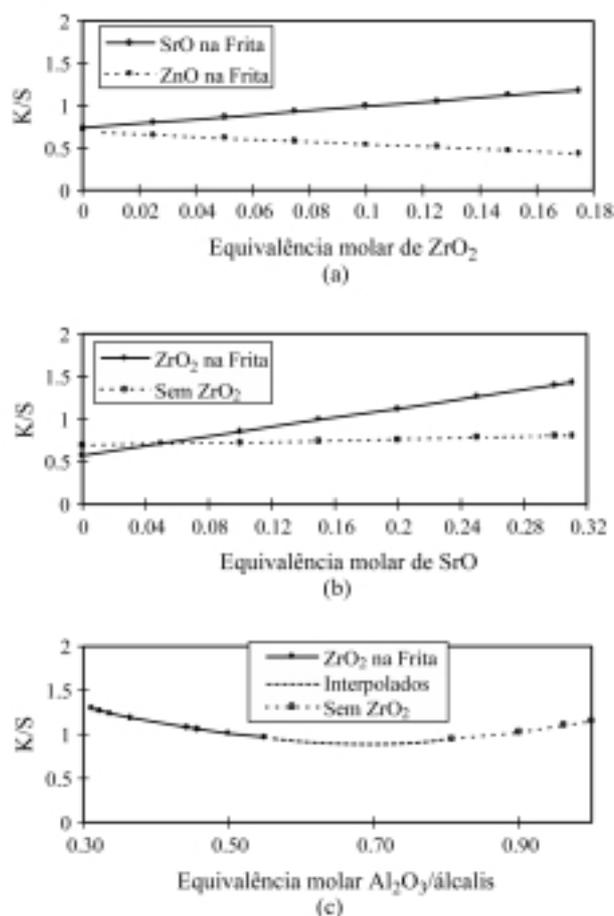


Figura 5. Efeitos ajustados estatisticamente de (a) ZrO₂, (b) SrO e (c) relação Al₂O₃/álcalis sobre a intensidade da cor do vidrado (K/S).

seus níveis médios. As curvas obtidas mostram os efeitos verdadeiros, sem distorções, de cada óxido, através da interpolação dos modelos.

Nas Figuras 5 e 6 pode ser observado que o aumento no teor de ZrO₂ aumenta a intensidade da cor (K/S) na presença de SrO, causando, por outro lado, uma redução de K/S quando substitui-se SrO por ZnO (5-a). Um aumento no teor de ZrO₂ melhora a estabilidade da cor (menor ΔE*) em todos os casos. Observa-se que o aumento de SrO produz um aumento significativo de K/S apenas na presença de ZrO₂, apresentando pouco efeito na ausência de ZrO₂ (5-b). Por outro lado, a estabilidade global da cor é reduzida com o aumento de SrO (6-b). O efeito não-linear da relação Al₂O₃/álcalis é de tal maneira que, para os valores mais altos da relação, produz-se uma diminuição da intensidade da cor (5-c) e de sua estabilidade (6-c) nas fritas com ZrO₂, entretanto, nas fritas sem ZrO₂ o efeito observado é justamente o contrário.

Com base nas medidas de cor, na análise estatística e na observação das peças queimadas, foi confirmado que a maior intensidade de cor foi desenvolvida com altos teores de ZrO₂ e SrO, nas fritas do sistema sem ZnO. A substi-

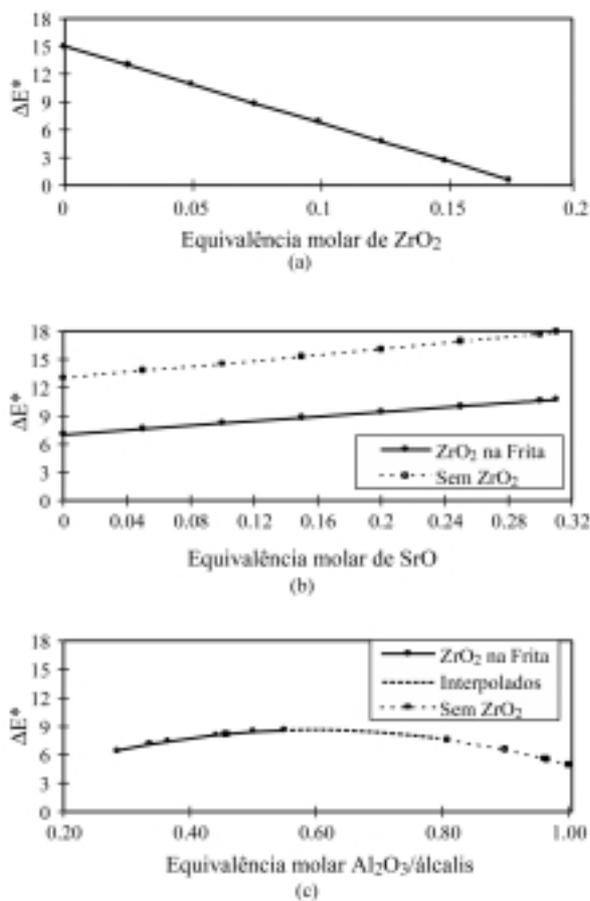


Figura 6. Efeitos ajustados estatisticamente de (a) ZrO_2 , (b) SrO e (c) relação Al_2O_3 /álcalis sobre a mudança de cor do vidro de 1050 °C para 1100 °C (ΔE^*).

tuição de SrO por ZnO nas mesmas composições deu lugar a uma baixa intensidade de cor, alta opacidade e melhor estabilidade. De uma forma geral, as fritas sem ZrO_2 desenvolveram uma baixa intensidade e estabilidade de cor, com tendência a apresentar uma ligeira melhora para níveis de Al_2O_3 /álcalis mais altos. Em seguida, buscamos encontrar uma justificativa física para os resultados obtidos.

Análise de estrutura das peças queimadas, DRX, MEV e EDS

A Figura 7 apresenta a porcentagem em peso de zircônio nos esmaltes preparados com as 8 fritas estudadas (A-H) e queimadas a 1000 °C e 1100 °C. Abaixo da referência de cada frita foram indicados os óxidos considerados de maior relevância com base na análise estatística. Para as fritas A-D, o zircônio poderia ainda precipitar a partir da frita, além dos 2% de pigmento Zr-V da composição do esmalte. Nas composições E-H, apenas os 2% de zircônio provenientes do pigmento poderiam ser detectados.

Na composição A, que apresentava ZrO_2 , ZnO e relação Al_2O_3 /álcalis de 0,6, quase todo o ZrO_2 da frita precipitou

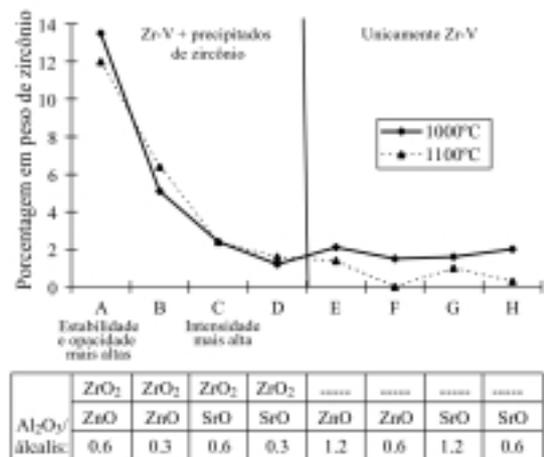
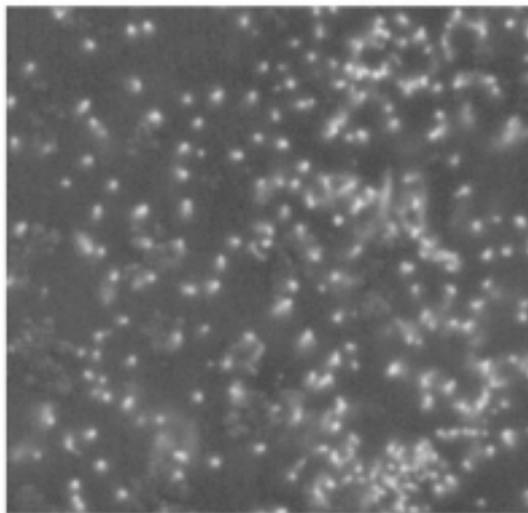


Figura 7. Teor de zircônio dos vidrados obtidos a partir dos esmaltes preparados com 2% em peso de Zr-V (as linhas que unem os pontos são apenas para facilitar a visualização).

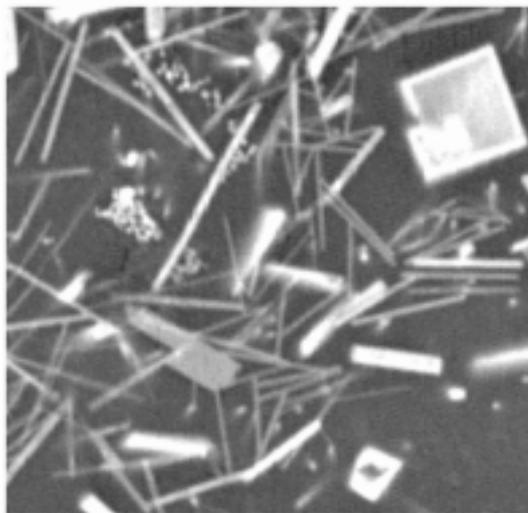
para formar zircônio. Esta frita resultou nos esmaltes mais opacos e estáveis. Na frita B, que tinha quase a mesma composição da frita A, com a diferença de apresentar uma relação Al_2O_3 /álcalis menor, obteve-se muito menos zircônio, apesar da menor viscosidade da massa fundida. A análise de raios-x indicou ainda que foram formadas fases cristalinas tetragonais e monoclinicas de ZrO_2 a 1000 °C na frita B, devido à menor viscosidade. Ainda que estas fases não foram detectadas nas amostras queimadas a 1100 °C, a formação de zircônio a partir de ZrO_2 cristalino em temperaturas inferiores seria mais lenta que a formação direta a partir da massa fundida. Portanto, no meio de maior viscosidade (frita A), produziu-se mais zircônio devido ao fato de que o ZrO_2 não se encontrava cristalizado a baixas temperaturas. Não foi encontrada nenhuma dissolução de Zr-V nas fritas A e B.

A relação Al_2O_3 /álcalis em A e B influenciou também na morfologia dos precipitados de zircônio. As micrografias obtidas por MEV, apresentadas na Figura 8, mostram a formação de pequenas partículas esféricas (8-a) no meio de alta viscosidade apresentado pela frita A, enquanto que em B, que apresentava um valor menor desta relação, e conseqüentemente viscosidade também mais baixa, as partículas formadas apresentaram morfologia fibrosa (8-b). O resultado foi uma maior dispersão de luz, opacificação e brancura dos vidrados obtidos com a frita A.

De uma forma geral, tanto na frita A como na B, as análises realizadas por DRX e MEV indicaram que a cristalização de zircônio se dá rapidamente abaixo de 1000 °C, se completando quase que totalmente nesta temperatura. Conseqüentemente, alterações na temperatura máxima influenciam pouco na formação dos cristais e nas propriedades óticas resultantes no vidro. Sendo assim, as fritas A e B desenvolvem as cores mais estáveis.



(a)



(b)

Figura 8. Precipitados de zircônio nos esmaltes preparados com (a) frit A, relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{álcalis} = 0,6$; e (b) frit B, relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{álcalis} = 0,3$. São apresentadas imagens dos esmaltes queimados a 1100°C . Aumento de $4000\times$ (MEV). Todas as partículas mostradas são de zircônio, que precipitou a partir da frit a durante a queima, com exceção da partícula grande quadrada em (b), que é o pigmento Zr-V com um comprimento lateral inferior a $4\ \mu\text{m}$.

Para as fritas C e D, onde o ZnO é substituído pelo SrO, mantendo-se inalterado o restante da formulação em relação à A e B, não foi verificada a cristalização de zircônio. A introdução de SrO em substituição a ZnO impediu completamente a precipitação de zircônio e deu origem a vidrados transparentes de maior intensidade cromática. Comparando-se com as fritas transparentes tradicionais, que não contém ZrO_2 , as fritas C e D também proporcionaram uma estabilidade relativamente boa, devido ao fato de que o ZrO_2 na frit a proporcionou uma diminuição da solubilidade do pigmento de zircônio. A justificativa física para o fato do SrO impedir a cristalização de zircônio pode

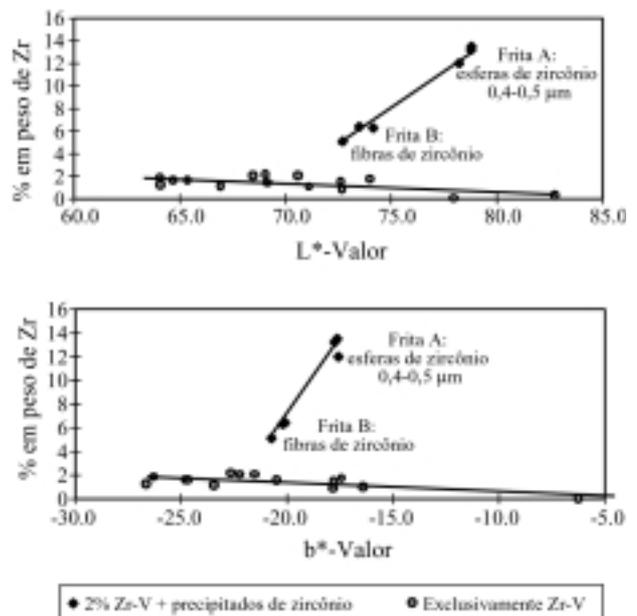


Figura 9. Porcentagem em peso de Zr-V e dos precipitados de zircônio em função da claridade (L^*) e da cor azul (b^*).

estar relacionada com seu efeito sobre a viscosidade da massa fundida. Ensaio posteriores indicam que quando SrO substitui ZnO aumenta a inclinação da curva de viscosidade em função da temperatura, sem que se produza uma alteração significativa na temperatura de amolecimento do vidro (T_r). Uma alta viscosidade próximo a T_r e uma viscosidade que aumenta rapidamente abaixo de T_r dariam lugar a menos pontos de nucleação de cristais e a uma menor cristalização. Este fato pode afetar em particular a formação de zircônio, que se cristaliza rapidamente em temperaturas relativamente baixas ($\approx 900-1000^\circ\text{C}$) durante o ciclo de queima.

Como se pode ver na Figura 7, todas as fritas sem ZrO_2 (E-H) apresentaram uma dissolução significativa do pigmento de zircônio durante a queima. A dissolução concomitante do pigmento com a cristalização de outras fases é mais acentuada para temperaturas de queima maiores e valores da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{álcalis}$ mais baixos. Nas fritas E e F, que continham ZnO e não continham SrO, cristalizaram diopsídio e hardstonita. Nas composições G e H, onde o SrO substituiu ZnO, formaram-se wollastonita e uma fase de $\text{SrCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. A evidente dissolução de Zr-V e a cristalização nestes esmaltes acarretaram em uma intensidade e estabilidade cromática muito baixa.

Influência da Morfologia dos Precipitados de Zircônio sobre a Cor do Vidrado

A Figura 9 apresenta a comparação da influência do teor de pigmento azul de Zr-V e dos precipitados de zircônio na cor do vidrado resultante. Os níveis mais altos de Zr-V

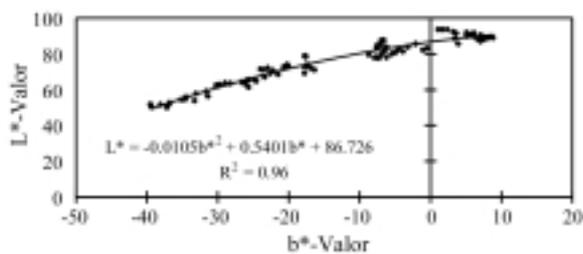


Figura 10. Relação entre a luminosidade (L^*) e a cor azul ($-b^*$) para 96 vidrados obtidos a partir dos esmaltes preparados com proporções entre 0 e 5% de pigmento azul de Zr-V no intervalo de composições estudado e temperatura de queimas empregadas.

causaram, de forma proporcional e simultânea, a redução da luminosidade (L^*), e o aumento do azul ($-b^*$). O comportamento linear se deu de forma semelhante no espaço de cores $L^*a^*b^*$ uniforme. Entretanto, a precipitação de zircônio a partir da fritas afetou os valores de L^* e b^* de forma diferente. As alterações do zircônio cristalino, desde um baixo número de fibras (frita B) até um alto número de esferas (frita A), afetou o azul em menor grau (inclinação mais alta no gráfico) que a luminosidade. Nos vidrados obtidos a partir da fritas A, grande parte dos cristais de morfologia esférica tinham diâmetros entre 0,4 e 0,5 μm . A dispersão da luz azul (comprimento de onda de 0,4-0,5 μm) foi favorecida com a presença de partículas esféricas deste tamanho, especialmente devido ao alto índice de refração do zircônio, o que compensaria parcialmente a perda de cor azul pelo efeito branqueador do zircônio.

A Figura 10 apresenta a relação entre L^* e b^* para 96 vidrados obtidos a partir dos esmaltes preparados com proporções entre 0% e 5% de Zr-V no intervalo de composições das fritas estudadas e nas temperaturas de queimas empregadas anteriormente. Os pontos experimentais situados acima da curva de regressão polinomial de segunda ordem traçada representam os vidrados com um valor de luminosidade (L^*) superior ao esperado para um dado valor de azul. Estes pontos experimentais foram obtidos a partir de esmaltes que precipitaram zircônio esférico com um tamanho entre 0,4 e 0,5 μm , e que apresentaram uma tendência a conservarem a cor azul ($-b^*$) mesmo para altos valores de L^* .

Conclusões e trabalhos futuros

Foram obtidas intensidade e estabilidade de cor excelentes, tanto para os vidrados obtidos a partir dos esmaltes opacos como para os transparentes preparados com as fritas de alto teor de ZrO_2 . A quantidade, tamanho e morfologia do zircônio opacificante que precipitou a partir da fritas durante a queima depende principalmente dos teores de ZrO_2 , ZnO , SrO e da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{álcalis}$.

As fritas com ZrO_2 deram origem a uma microestrutura, cor e brilho constantes no intervalo de 100 $^\circ\text{C}$ das temperaturas máximas estudadas. Estas fritas proporcionaram uma

baixa solubilidade do pigmento de zircônio, e uma rápida cristalização em baixas temperaturas exclusivamente de espécies a base de zircônio. O ZnO potencializou a cristalização de zircônio e apresentou uma tendência a desenvolver vidrados bastante opacos, ainda que a substituição de ZnO por SrO nas mesmas fritas impediu a precipitação de zircônio e deu lugar a vidrados transparentes relativamente estáveis. Os vidrados obtidos com SrO apresentaram as maiores intensidades de cor; isto vai contra a prática industrial habitual de excluir o ZrO_2 da fritas para os esmaltes transparentes. Ainda que o aumento do valor da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{álcalis}$ aumente a viscosidade da massa fundida, isto resulta em uma maior cristalização de zircônio, precipitados mais esféricos e em um vidrado mais opaco. Foi obtida uma cor azul clara única, intensa, com o pigmento Zr-V através da cristalização de partículas de zircônio com tamanhos entre 0,4-0,5 μm no vidrado resultante, através do controle dos teores de ZnO e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{álcalis}$. As partículas deste tamanho e com este índice de refração tendem a favorecer a dispersão da luz azul (400 – 500 nm) e a aumentar a claridade.

De uma forma geral, as fritas sem ZrO_2 apresentaram cristalização de silicatos de Ca e uma dissolução do pigmento Zr-V significativas; ambos os fenômenos se acentuaram com o aumento da temperatura de queima (1000 – 1100 $^\circ\text{C}$) e provocaram a redução da estabilidade da cor e do brilho. O aumento do valor da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{álcalis}$ melhorou um pouco a estabilidade de cor para estas fritas.

Trabalhos futuros deverão ser realizados em um intervalo maior de composição dos óxidos das fritas e temperaturas de queima. Devem incluir também outros pigmentos de zircônio e esmaltes mate. Da mesma forma, devem incluir ensaios para determinar os efeitos do SrO e de outros óxidos na viscosidade da massa fundida e na quantidade e morfologia dos precipitados de zircônio resultantes.

Referências Bibliográficas

1. SACMI LABS, *From Technology Through Machinery to Kilns for Sacmi Tile*, Sacmi R&D Lab Publication, Imola, Italy (1986).
2. R. Tozzi, *Glazes for Fast-Firing*, Assiceram Italian Ceramic Society, Rimini, Italy (1986).
3. J. Enrique, J. Amoros e A. Moreno, *Evolution of Ceramic Tile Glazes*, pp. 357-370 in *Science of Whitewares*. Edited by V. Henges, G. Onoda and B. Carty, American Ceramic Society, Westerville, OH (1996).
4. T. Barson, *Frit: the Engineered Material*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 18[2] 28-36 (1997).
5. K. Meinssen, "Ceramic Glaze Materials: The Top Ten List", Ceram. Eng. Sci. Proc., 18 [2] 308-319 (1997).
6. D. Eppler e R. Eppler, *Analysing the Color of Reddish Glazes*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 17[1] 77-87 (1996).

7. D. Eppler e R. Eppler, *The Relative Stability of Ceramic Pigments*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 18[2] 139-149 (1997).
8. R. Blonski, *The Effect of Zircon Dissolution and Reprecipitation on the Color Development of Glazes*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 14[1-2] 176-189 (1993).
9. D. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 4th Ed., Chpt. 13, John Wiley & Sons, New York (1997).
10. R. Blonski, *Higher-Chroma Zircon Colors for Glaze Applications*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 15[1] 266-280 (1994).
11. R. Blonski, *The Effect of Zircon Dissolution on the Color Stability of Glazes*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 15[1] 249-265 (1994).