

Vidrados Cerâmicos de Natureza Vitrocristalina: Parte I

Prof. Dr. Agustín Escardino Benlloch

Instituto de Tecnología Cerámica

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas

Universitat Jaume I. Castellón. España.

Resumo: O presente trabalho apresenta uma visão geral dos vidrados cerâmicos vitrocristalinos. São abordados temas como as propriedades peculiares a esse tipo de material assim como o desenvolvimento da sua microestrutura e os efeitos desta sobre suas propriedades. O trabalho também apresenta um modelo cinético para a cristalização. Os resultados experimentais obtidos confirmam a aplicabilidade do modelo.

Palavras-chaves: *esmaltes cerâmicos, vidrados, vidrados vitrocristalinos*

1. Fritas, Esmaltes e Vidrados

Fritas cerâmicas são vidros preparados a partir de matérias-primas de natureza cristalina, fundindo-as em temperaturas da ordem de 1500 °C e submetendo-as, em seguida, a um resfriamento brusco, em ar ou água, para que não ocorra a cristalização, mantendo, assim, a estrutura vítrea.

São utilizadas, sozinhas ou misturadas com outros componentes de natureza vítrea ou cristalina, para se obter o recobrimento vidrado das peças de pavimento ou revestimento cerâmico esmaltadas. Para isto, a mistura preparada, que de agora em diante será denominada esmalte, é aplicada sobre um suporte cerâmico (cru ou queimado), formando uma camada consolidada de partículas. Durante a queima, esta camada se funde, e experimenta certas transformações que a converte, depois de resfriada, no recobrimento vidrado da peça cerâmica.

A aplicação das partículas de esmalte sobre o suporte, antes da queima, pode ser realizada por dois métodos: via úmido, ou via seco. No primeiro método, o esmalte (fritas mais aditivos) é moído até um tamanho de partícula normalmente inferior a 40 µm, em um moinho de bolas, na presença de água. A suspensão resultante é aplicada sobre os suportes cerâmicos, previamente recobertos com um

engobe. Parte da água contida na suspensão se evapora, e parte é absorvida pelo suporte, resultando em uma camada consolidada de partículas sobre o mesmo. Pelo segundo método, a frita (em forma de partículas mais ou menos esféricas, em escamas ou grânulos constituídos por aglomerados de partículas) é aplicada sobre o suporte cerâmico, previamente recoberto por uma camada de engobe, sobre a qual se pode ainda adicionar uma outra camada de “esmalte base” que, em certos casos, é impregnada com um produto orgânico adesivo, destinado a reter as partículas ou grânulos de fritas que serão depositadas em cima.

O recobrimento vidrado é a superfície dos revestimentos cerâmicos que permanece visível após sua colocação, fator pelo qual deve possuir uma série de características técnicas e estéticas de acordo com o uso a que são destinadas. Os requisitos exigidos não são os mesmos para uma peça de pavimento, onde são mais importantes as características técnicas, e para uma peça de revestimento de paredes, onde o interesse é maior pelas características estéticas^{1-3,5,6}.

2. Recobrimentos Vidrados Opacos

Os recobrimentos opacos vidrados têm uma grande aceitação no mercado de pavimento e revestimento cerâmicos, em especial os de cor branca (brilhante ou mate), que

são utilizados preferencialmente para o recobrimento de paredes.

2.1 Causas da Opacidade dos Vidrados

A opacidade dos vidrados é devida à dispersão dos raios de luz quando, em sua trajetória ao longo da matriz vítrea, encontram microheterogeneidades capazes de dispersá-los. Como consequência desta dispersão, diminui a intensidade da luz transmitida através da camada de vidrado, provocando sua opacidade. As microheterogeneidades mencionadas podem ser fases cristalinas ou fases vítreas imiscíveis com a fase vítrea principal (por vezes podem ser também bolhas de gás aprisionado).

A opacidade está diretamente relacionada com o grau de dispersão da luz ao incidir sobre estas inclusões dispersas ao longo da matriz vítrea em seu trajeto. A dispersão depende do número e tamanho destas inclusões, de sua anisotropia ótica (birrefringência) e da diferença entre seus índices de refração²⁻⁴. De fato, quanto maior é o número de inclusões dispersas, e quanto maior a diferença entre os índices de refração das inclusões e da matriz, mais intensa é a opacidade do vidrado, a princípio, sempre que o tamanho destas inclusões for maior que o comprimento de onda da luz visível.

Na Figura 1 é apresentado um esquema do mecanismo responsável pela opacidade em vidrados cerâmicos.

2.2 Métodos Utilizados para Provocar a Opacidade em Vidrados Cerâmicos

Os procedimentos que são normalmente empregados na indústria de revestimentos cerâmicos esmaltados para a obtenção de vidrados opacos se baseiam em introduzir ou gerar microheterogeneidades sólidas ou vítreas (miscíveis e dispersas) no interior de uma fase vítrea principal (matriz), com índices de refração diferentes.

i) Opacidade produzida pela imiscibilidade de duas fases vítreas

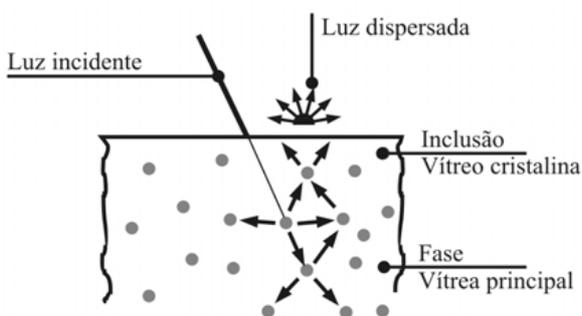


Figura 1. Mecanismo pelo qual é gerada a opacidade nos vidrados cerâmicos.

Quando se inicia a fusão de certas fritas, durante a fase de aquecimento do ciclo de queima, são produzidas mudanças localizadas de composição que podem dar origem a fenômenos de imiscibilidade na massa fundida, fazendo com que, das fases líquidas formadas, uma delas fique dispersa, sob forma de pequenas gotas, no interior da outra fase, mantendo esta situação após a etapa de resfriamento. As gotas dispersas, com índices de refração diferentes da fase vítrea principal, dão origem à opacidade do vidrado.

O tamanho das gotas da fase vítrea está intimamente relacionado com o grau de opacidade do vidrado. Quando o tamanho das gotas dispersas atinge um valor limite, o vidrado perde sua transparência, adquirindo uma progressiva opacidade que se manifesta inicialmente na forma de cor azulada, passando logo ao branco, à medida que aumenta o volume destas gotas^{4,7-9}.

A opacidade produzida através da imiscibilidade de fases vítreas pode ser menos intensa que a originada pela presença de fases cristalinas dispersas em uma fase vítrea principal, tema tratado a seguir, por ser menor, no primeiro caso, a diferença existente entre os índices de refração das fases imiscíveis.

ii) Opacidade produzida pela presença de fases cristalinas dispersas na fase vítrea

Inicialmente é conveniente fazer uma distinção entre os vidrados cuja opacidade resulta, total ou parcialmente, da presença de partículas ou agregados cristalinos que não se fundiram completamente durante o ciclo de queima, e os vidrados cuja opacidade se deve unicamente à presença de fases cristalinas formadas pela devitrificação da frita durante a queima.

Para os primeiros, a opacidade é obtida operando de modo que, após a queima, remanesçam pequenas partículas de materiais cristalinos sem fundir dispersos ao longo da fase vítrea, com índices de refração diferentes desta. São obtidos a partir de misturas de fritas com agregados cristalinos, tais como alumina, zircônio, quartzo, rutilo, etc..., de tamanho de partícula apropriado. Este tipo de vidrado é utilizado normalmente como recobrimento de peças para pavimento, devido ao fato de que estas partículas cristalinas dispersas na matriz conferem ao revestimento boas propriedades mecânicas. Eventualmente, junto com as partículas cristalinas que não fundiram, coexiste alguma fase cristalina proveniente da devitrificação da frita.

Já no segundo caso, a opacidade é obtida provocando a formação de fases cristalinas por devitrificação da frita durante a etapa de queima. Os vidrados obtidos através deste procedimento são utilizados preferencialmente para recobrir peças de revestimento (parede) cerâmico, devido às suas características estéticas (brancura, textura superficial, brilho, etc...). Dentre eles, cabe citar, por

serem muito utilizados na indústria de revestimentos cerâmicos, os denominados “brancos de zircônio”, obtidos a partir de fritas que contém aproximadamente 14% (em peso) de zircônio, porcentagem máxima definida pelo limite de solubilidade do zircônio (utilizado como matéria-prima) na massa fundida dos fornos de fusão de fritas, nas temperaturas habituais de operação (da ordem de 1500 °C). Nestes vidrados, a fase cristalina responsável pela opacidade é o zircônio, tendo sido detectada também em alguns casos a existência de cristais de diopísídeo (silicato de cálcio e magnésio), devido a que as fritas de partida podem conter certa quantidade de MgO e CaO que, por reação ou reagrupamento com SiO₂ presente, podem produzir as unidades estruturais de MgSiO₄Ca que promovem a formação de cristais de diopísídeo¹⁰⁻¹⁷.

3. Idoneidade do Termo “Vidrocerâmicos” Para Qualificar os Vidrados cuja Opacidade Deriva da Presença de Fases Cristalinas Dispersas em uma Matriz Vítreo

Ultimamente, vem crescendo o emprego do termo “vidrocerâmico” para ressaltar as características de alguns vidrados heterogêneos cristalinos que são oferecidos como novidade no mercado de revestimentos cerâmicos esmaltados. Diante desta situação, acreditamos ser oportuno fazer algumas reflexões com a finalidade de estabelecer o nível de precisão ou rigor com que se vêm empregando este termo, e para ver se também seria aplicável a outros vidrados policristalinos freqüentemente utilizados, há muito tempo, na indústria cerâmica, que até agora não haviam sido merecedores de tal denominação.

Para isto será introduzido, inicialmente, o conceito de material vidrocerâmico, e a seguir, será apresentada uma comparação entre suas características (propriedades e processo de obtenção) com as características dos vidrados

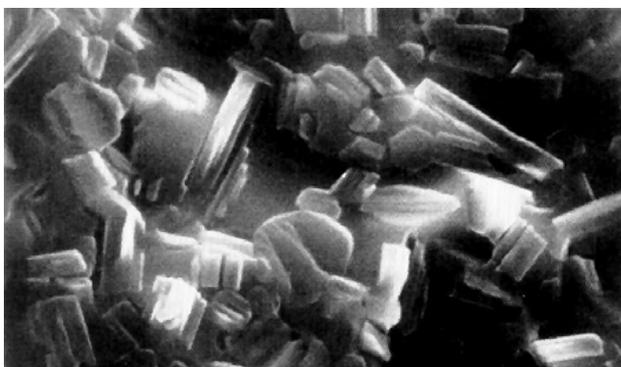


Figura 2. Legenda: Microestrutura do vidrocerâmico DICOR®.

cristalinos existentes no mercado, a fim de extrair da discussão as conclusões oportunas.

Kingery, Bowen e Uhlmann, em sua obra *Introduction to Ceramics*¹⁸, definem os vidrocerâmicos como sendo “materiais produzidos por cristalização controlada a partir de vidros adequados. São constituídos por uma porcentagem elevada (normalmente entre 95 e 98% em volume) de cristais de tamanho bastante reduzido, geralmente de tamanho inferior a 1 mm, e uma quantidade mínima de fase vítrea residual, constituindo um material composto isento de poros”.

Na bibliografia consultada foram encontradas também outras definições de “material vidrocerâmico”^{19,20}. Todas elas concordam com a anterior nos seguintes aspectos: a) são sólidos policristalinos preparados por cristalização controlada a partir de vidros; b) é conveniente que os cristais formados tenham tamanho uniforme; c) são sólidos isentos de poros; d) são conformados ou moldados em fase vítrea (fundido), antes que ocorra a devitrificação ou formação das fases cristalinas, que se desenvolvem posteriormente, durante o tratamento térmico.

Entre os vários autores existem algumas discrepâncias, tanto no que diz respeito à porcentagem mínima de volume total ocupado pela fase cristalina, que alguns rebaixam até valores da ordem de 40-50% (sendo o restante a fase vítrea), como no que diz respeito ao tamanho máximo dos cristais que, em um dos casos²⁰, é entendido como podendo chegar até 10 mm. Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas micrografias de diferentes produtos vidrocerâmicos, extraídas de algumas das obras consultadas^{19,20}. Nelas pode ser observada a estrutura policristalina compacta destes materiais, bem como o tamanho e uniformidade dos cristais, e ainda a baixa proporção de fase vítrea presente.

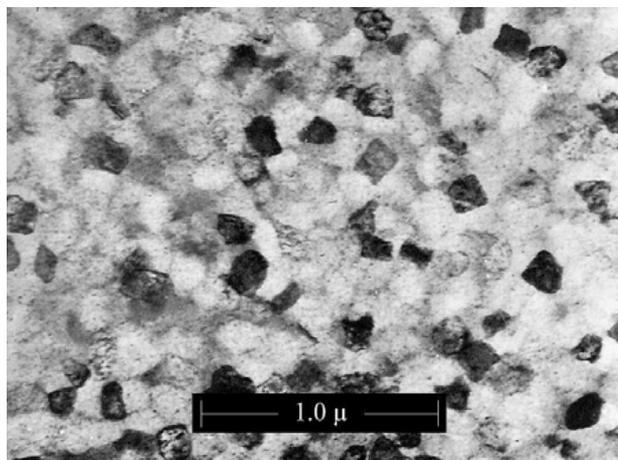


Figura 3. Legenda: Microestrutura de um vidrocerâmico de LiO₂-Al₂O₃-SiO₂.

No que diz respeito ao processo de formação de um vitrocerâmico, pode-se dizer que o mesmo é bastante complexo, desenvolvendo-se geralmente de acordo com uma seqüência de quatro etapas que são detalhadas na seqüência²¹⁻²⁴: a) partindo-se do vidro inicial, pode ser formada (ao resfriar ou aquecer) uma fase amorfa dispersa, normalmente muito instável e rica em um ou dois óxidos chave (p. ex. ZrO_2 ou TiO_2) que são estruturalmente incompatíveis com o restante da fase vítrea; b) são formados núcleos cristalinos primários, ou por nucleação heterogênea na interface entre as fases, ou por nucleação homogênea dentro da fase vítrea principal; c) uma fase cristalina metaestável é formada sobre os núcleos primários, por nucleação heterogênea, e começa a crescer, geralmente às custas da fase vítrea principal, dando origem a uma solução

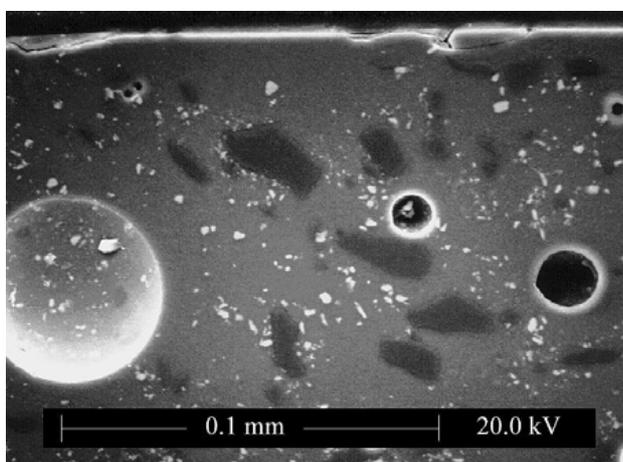


Figura 4. Legenda: Micrografia (MEV) da seção transversal de um vidro contendo partículas cristalinas (zircônio e alumina) não fundidas (peça de pavimento industrial).

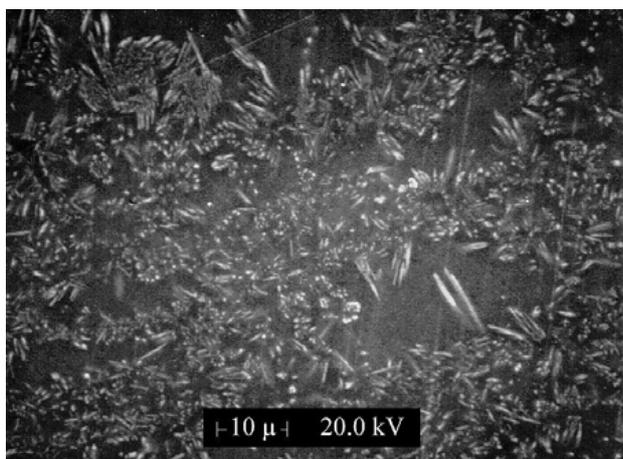


Figura 5. Legenda: Micrografia (MEV) da seção transversal de um vidro branco de zircônio (peça de revestimento).

sólida metaestável na forma de grânulos de tamanho muito pequenos; d) a fase sólida metaestável se transforma na estrutura cristalina estável definitiva (também no formato de grânulos), por meio de transformações isoquímicas de fase (transformações alotrópicas), por reação entre fases metaestáveis, ou por “exsolución” (saída de alguns elementos do interior dos grânulos da fase metaestável que passam à fase vítrea).

Diante do exposto, pode-se dizer que existe uma certa analogia estrutural entre os dois tipos de vidrados cuja opacidade resulta da presença de fases cristalinas dispersas na matriz vítrea (anteriormente definidos), e os materiais vitrocerâmicos, levando-se em conta que todos eles são sólidos vitro-cristalinos.

De fato, a proporção de fase cristalina presente no vidro pode ser sempre inferior ao limite mínimo de 40%, antes estabelecido para os materiais vitrocerâmicos. Nas Figuras 4 e 5 são apresentadas, respectivamente, micrografias de um vidro para pavimentos contendo partículas cristalinas não fundidas, e de um vidro branco de zircônio, em que os cristais de zircônio são formados por devitrificação da frita. Como se pode ver, a porcentagem de fase cristalina é da ordem de 20 a 30%, no máximo, para ambos os casos.

O fato dos vidrados cristalinos empregados na indústria de revestimentos cerâmicos possuir uma baixa proporção de fases cristalinas é devido, em parte, ao procedimento de queima empregado na produção das peças esmaltadas, e, portanto, à formação dos vidrados. De fato, se a proporção da fase cristalina no vidro for maior que a indicada, poderá ocorrer um aumento excessivo da viscosidade do conjunto cristais-fase vítrea, durante o período de aquecimento do ciclo de queima, dificultando o desen-

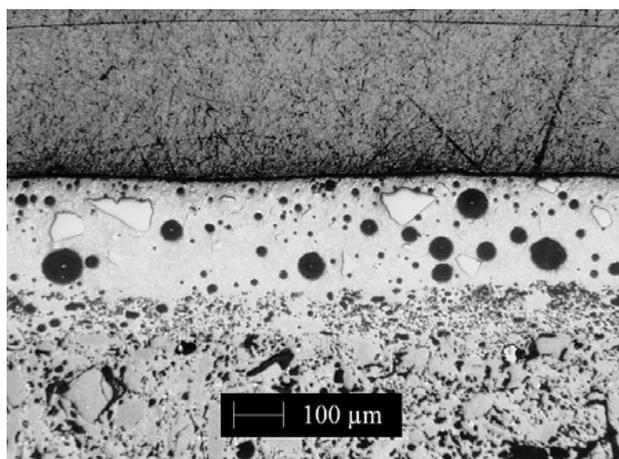


Figura 6. Legenda: Micrografia (microscópio óptico) da seção transversal de um vidro contendo partículas cristalinas que não se fundiram durante a queima (peça de pavimento industrial).

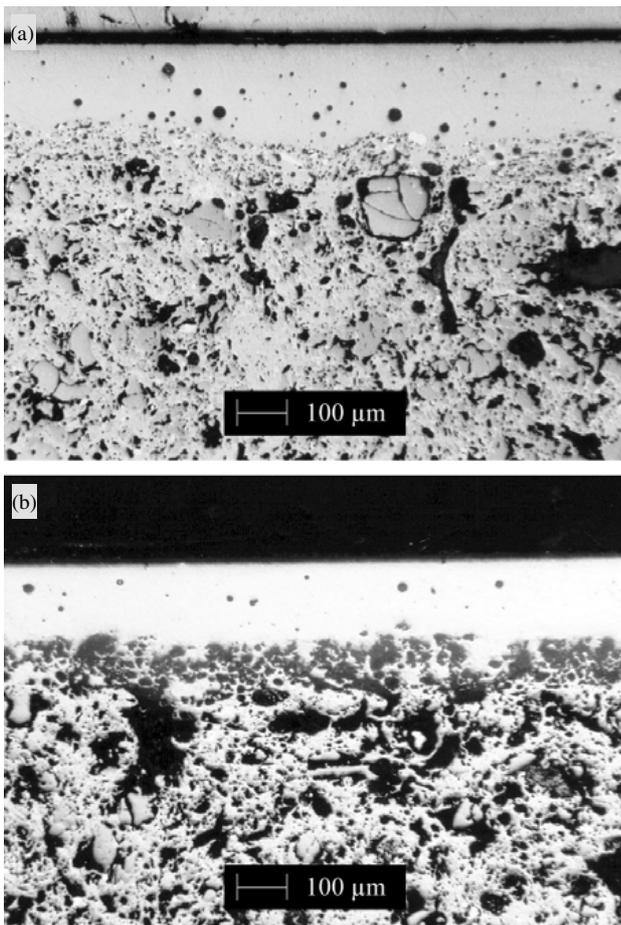


Figura 7. Legenda: Micrografia (microscópio ótico) da seção transversal de: a) CER-GLASS; b) vidro branco de zircônio.

volvimento do processo de sinterização que ocorre paralela ou secundariamente ao de devitrificação, como veremos adiante. Isto pode levar a vidrados de qualidade inaceitável no mercado, uma vez que apresentariam uma superfície mate e rugosa, com poros abertos.

Nos vidrados em que a opacidade resulta da presença de agregados cristalinos que não fundiram durante a queima da peça existem, ainda, outras diferenças importantes com respeito aos vitrocerâmicos: a) são materiais com porosidade interna da ordem de 8 a 16% (Figura 6); b) a maior parte (ou a totalidade) dos agregados cristalinos presentes não se formaram por devitrificação a partir de um vidro, sendo que são partículas de materiais cristalinos (zircônio, alumina ou quartzo) que foram misturadas com as fritas de partida e que não chegaram a se dissolver totalmente na fase vítrea formada durante a queima da placa cerâmica; c) alguns destes agregados cristalinos são de tamanho bastante superior a 10 mm (Figura 4). Por tudo isto, consideramos que não se pode aplicar o qualificativo

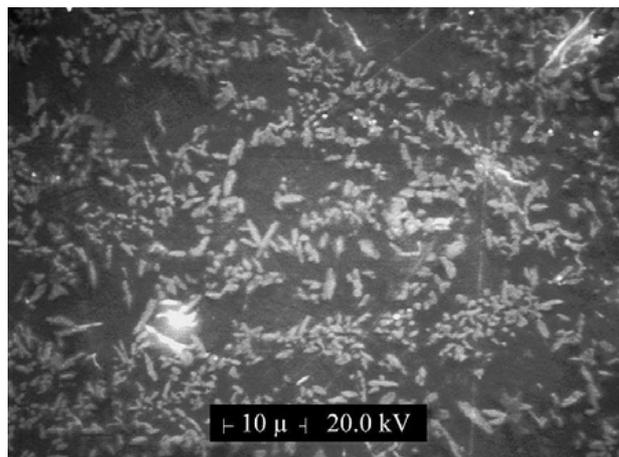


Figura 8. Legenda: Micrografia (MEV) da seção transversal de um vidro contendo cristais de diopsídio (de uma peça de tamanho industrial revestida com CER-GLASS).

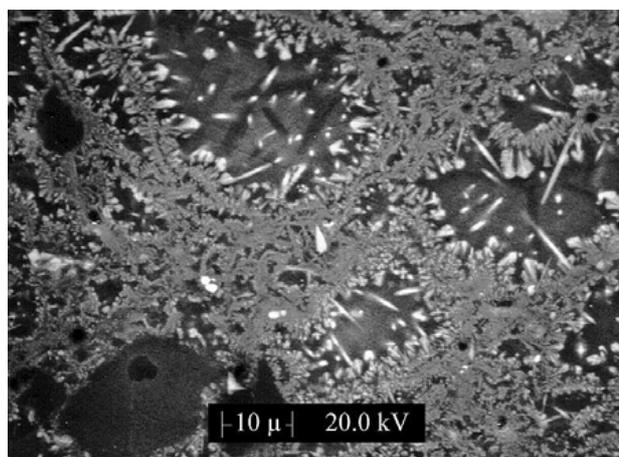


Figura 9. Legenda: Micrografia (MEV) da seção transversal de um vidro contendo cristais de ghanita (de uma peça para pavimento obtida em escala industrial).

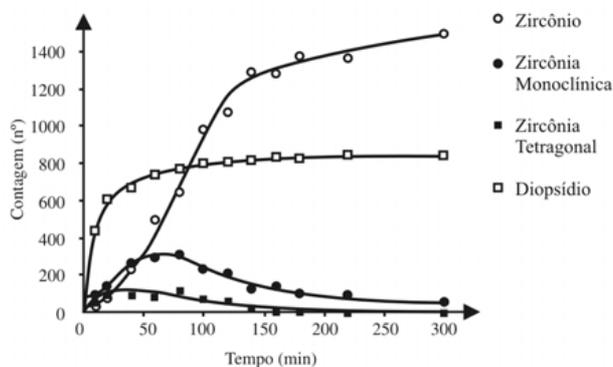


Figura 10. Variações do número de contagem do pico de maior intensidade, das fases cristalinas que devitrificam, em função do tempo de tratamento para $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (frita de zircônio).

vitrocerâmico aos vidrados que possuem estas características.

Por outro lado, os vidrados cuja opacidade se deve à presença de cristais formados pela devitrificação de um vidro homogêneo inicial (frita), como é o caso dos vidrados brancos de zircônio, que contém cristais de zircônio, ou o caso do vidrado conhecido comercialmente por CERGLASS, apresentado na CEVISAMA-1994²³, que contém cristais de diopsídio, apresentam vários aspectos em comum com os vitrocerâmicos, tais como: a) possuem uma porosidade interna muito baixa (entre 1,0 e 2,5%) que, conforme se pode observar na Figura 7 (imagens correspondentes a um vidrado branco de zircônio e ao CERGLASS), é bastante inferior à apresentada por outros tipos de vidrados (Figura 4); a maior parte dos cristais existentes são de tamanho inferior a 10 µm, como pode ser conferido nas Figuras 5 (branco de zircônio), 8 (cristais de diopsídio) e 9 (cristais de ghanita); c) o processo de formação das fases cristalinas é bastante parecido com o dos vitrocerâmicos.

No que diz respeito a este último aspecto de semelhança, ao estudar o processo de obtenção de vidrados opacos a partir de fritas de zircônio ou a partir de fritas baseadas em outros sistemas de óxidos diferentes, temos observado que são fielmente cumpridas as etapas (c) e (d), anteriormente descritas para os materiais vitrocerâmicos. De fato, de acordo com a etapa (c), são formadas fases cristalinas precursoras metaestáveis, tipo solução sólida, que crescem a partir de microheterogeneidades existentes na superfície das partículas da frita (nucleação heterogênea), que atuam como “centros ativos” ou núcleos de cristalização; e de acordo com a etapa (d), são formadas as

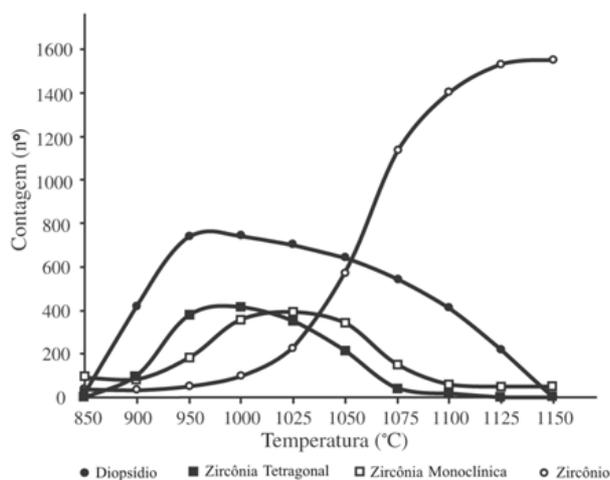


Figura 11. Variações do número de contagem do pico de maior intensidade, das fases cristalinas que devitrificam, em função da temperatura (velocidade de aquecimento de 5 °C/min, frita de zircônio).

estruturas cristalinas finais por transformação das fases metaestáveis precursoras, ou por reação destas entre si, ou com algum componente da fase vítrea.

Tomando como exemplo deste comportamento o processo de formação dos vidrados brancos de zircônio, podemos observar (Figura 10) que quando é aplicado um tratamento térmico, em condições isotérmicas, em corpos-de-prova obtidos com partículas de uma frita de zircônio de tamanho inferior a 40 µm, é formada, inicialmente, uma solução sólida metaestável, provavelmente um zirconato de cálcio, com estrutura cristalina da zircônia tetragonal, a qual se transforma (por *exsolução* do cálcio), em zircônia monoclinica. Paralelamente, são formados cristais de diopsídio (para certas temperaturas, quando existe Zn também tem sido detectada *petadunita*). Finalmente, estes cristais, através de reação com o SiO₂ da fase vítrea principal, se transformam em zircônio (silicato de zircônio)²⁶. Esta mesma seqüência de formação de fases cristalinas pode ser obtida ao se tratar termicamente os mesmos corpos-de-prova, em velocidades de aquecimento constantes, tratamento térmico que é mais parecido com o que a peça

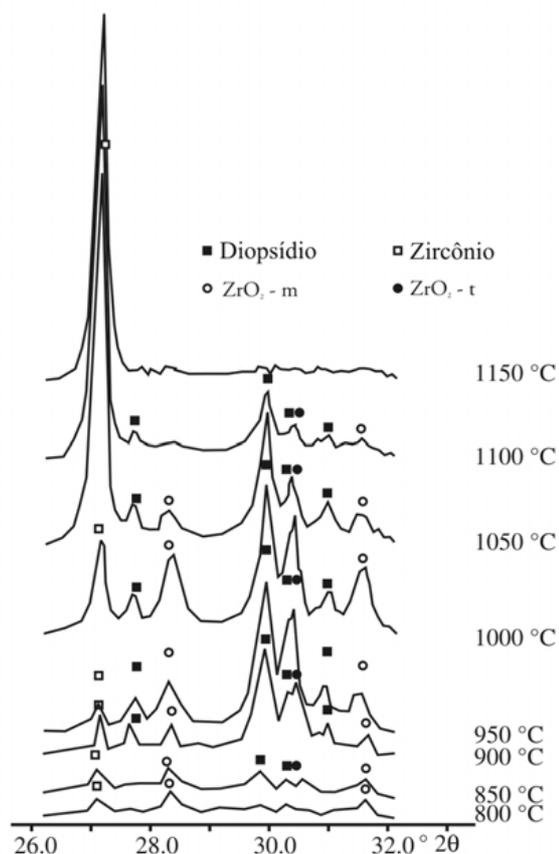


Figura 12. Fases cristalinas identificadas em diferentes temperaturas máximas de queima. Velocidade de aquecimento de 5 °C/min. Frita de zircônio.

é submetida durante a fase de aquecimento do ciclo de queima de revestimentos cerâmicos. Como pode ser observado na Figura 11, à medida que a temperatura aumenta, a zircônia monoclínica e a zircônia tetragonal que se formam inicialmente vão sendo eliminadas, transformando-se progressivamente em zircônio, que é a única fase cristalina que permanece no intervalo de temperaturas máximas dos ciclos de queima habitualmente empregados na indústria de pavimentos e revestimentos cerâmicos (da ordem de 1100 a 1140 °C). De fato, para corpos-de-prova obtidos a partir de partículas de frita de tamanho inferior a 40 µm (intervalo de tamanho normalmente empregado quando a aplicação é feita por via úmida, em forma de barbotina ou suspensão aquosa), observa-se¹⁰ que as únicas fases cristalinas que permanecem entre 1100 e 1140 °C são o zircônio e algum dióxido de silício, como pode ser analisado nos diagramas de DRX apresentados na Figura 12.

Diante do exposto pode-se deduzir que existem somente duas diferenças, dignas de serem citadas, entre os vidrados opacos obtidos por devitrificação de fases cristalinas a partir de uma frita e os materiais vitrocerâmicos: a porcentagem de fase cristalina que contém (inferior a 40%) e sua porosidade (de 1,0 a 2,5%). Por outro lado, existe uma grande analogia no que diz respeito ao processo de obtenção de ambas, ou seja, nos procedimentos pelos quais se desenvolvem as diferentes etapas que conduzem à formação do sólido policristalino final, a partir de um vidro, através de um tratamento térmico.

Por tudo isto, nos resta a dúvida acerca de qual é o qualificativo correto a ser empregado para classificar os vidrados obtidos por devitrificação de fritas. São vitrocerâmicos ou simplesmente vidrados de natureza vitrocristalina? Diante desta dúvida, optamos por utilizar a segunda qualificação no título do trabalho, e ao longo deste estudo, à espera de que se chegue a uma conclusão definitiva a respeito do tema.

Finalmente, para completar as reflexões apresentadas neste tópico, cremos ser importante salientar que dentre todos os recobrimentos vidrados heterogêneos de uso freqüente na indústria de revestimentos cerâmicos, os brancos de zircônio são os que mais se aproximam do conceito de vitrocerâmicos, uma vez que possuem uma porosidade interna muito baixa (1,5 a 2% em volume) e são sólidos policristalinos em que as fases cristalinas presentes (de tamanho normalmente inferior a 10 µm) são formadas por devitrificação da frita de partida, durante a queima da peça, que, conforme apresentado anteriormente, são etapas características do processo de obtenção dos materiais vitrocerâmicos.

4. Fatores que Exercem Influência sobre a Qualidade dos Recobrimentos Vidrados de Natureza Vitrocristalina

A qualidade de um vidrado é definida pelas suas propriedades estéticas e técnicas, que estão condicionadas pelo uso a que se destina o revestimento esmaltado: para revestimento de paredes, ou para recobrimento do solo (pavimento).

As propriedades estéticas de maior interesse são o índice de brancura ou a cor, o brilho e a textura superficial (lisa ou rugosa).

Para as propriedades técnicas, é necessária uma distinção entre propriedades mecânicas e propriedades químicas. As propriedades mecânicas de maior relevância em um vidrado são: a resistência ao desgaste, a resistência ao risco, a microdureza, a resistência ao impacto e a tenacidade. Dentre as propriedades químicas, cabe mencionar: a resistência ao ataque químico (ácido e alcalino) e a resistência ao manchamento.

Na seqüência, são considerados alguns fatores que podem afetar a qualidade dos vidrados de natureza vitrocristalina, fazendo-se referência às propriedades dos mesmos sobre as quais se pode influir.

1) Composição e distribuição granulométrica da frita de partida

A composição da frita de partida define a natureza das fases cristalinas que serão formadas durante a devitrificação. Por isso, deve ser escolhida em função das características estéticas e técnicas que se deseja obter nos vidrados resultantes, buscando um coeficiente de expansão térmica linear da ordem de $65 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, para que seja suficientemente próximo ao dos suportes (de queima clara

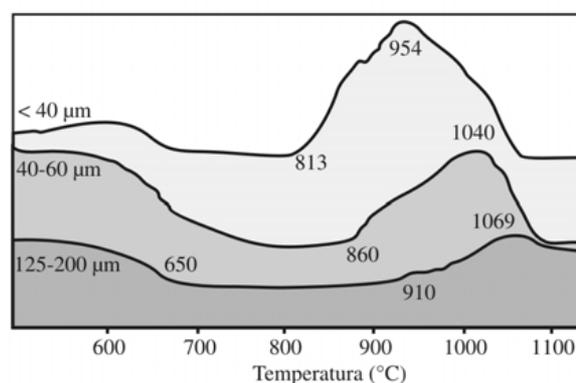


Figura 13. Curvas de ATD correspondentes a diferentes frações granulométricas de uma frita de zircônio. Velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

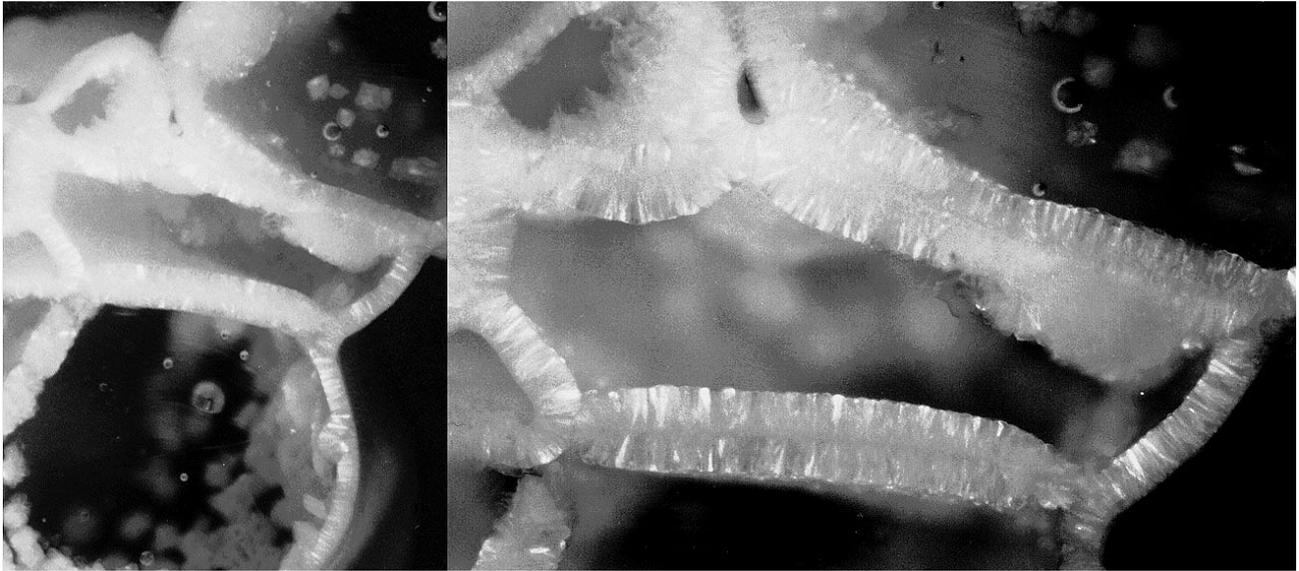


Figura 14. Crescimento de cristais de diopside da superfície das partículas da frita para seu interior.

ou escura) que são empregados habitualmente nas indústrias, a fim de evitar deformações nas peças devido a um inadequado acoplamento entre o esmalte e o suporte.

Por outro lado, uma vez selecionado o conjunto de óxidos que irão constituir a frita, bem como a proporção dos mesmos para que esta cumpra os requisitos enumerados no parágrafo anterior, será necessário um ajuste de sua composição, que se faz com pequenos retoques, para conseguir uma curva de sinterização adequada (Parte II, Tópico 5) ao suporte específico que irá ser utilizado (de queima clara ou escura), ao procedimento de queima que será empregado (monoqueima ou biqueima) e ao tipo de produto que se deseja obter (pavimento ou revestimento). Por exemplo, para o caso de um revestimento poroso fabricado por monoqueima, a temperatura de selamento do esmalte fundido (temperatura em que a camada se torna impermeável) deve ser superior a 960 °C e 980 °C, para suportes de cor escura ou clara, respectivamente. Caso o mesmo produto (revestimento poroso) for processado por biqueima, este requisito se torna dispensável, uma vez que ao aplicar a camada de esmalte sobre o produto queimado (primeira queima), podem ser utilizadas fritas ou esmaltes com temperaturas de selamento muito mais baixas para a segunda queima. No Tópico 5 (Parte II) se justificará a necessidade de que a curva de sinterização da frita seja adequada de modo a se obter uma devitrificação idônea (causa da opacidade) e a textura superficial desejada, quando se atinge o intervalo de temperaturas máximas de queima habitual na indústria de revestimentos (1110 – 1150 °C).

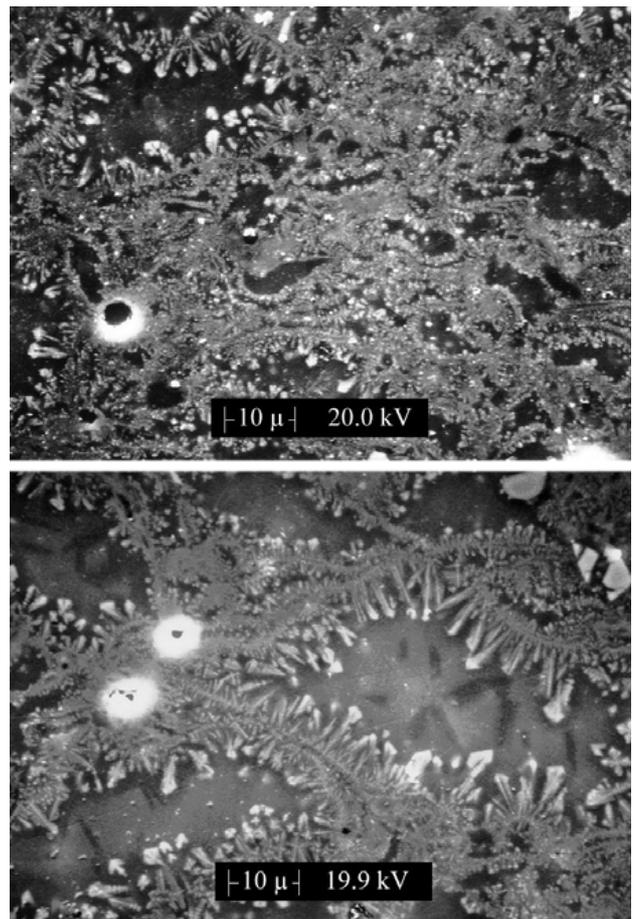


Figura 15. Influência do tamanho das partículas de uma frita que devitrifica ghanita sobre a densidade de cristais obtida.

A distribuição granulométrica das partículas da frita de partida é muito importante, uma vez que ao aumentar o tamanho médio de partícula da frita, o intervalo de temperatura em que ocorrerá a devitrificação se desloca até temperaturas mais elevadas¹⁰ e, ainda, diminui a intensidade da cristalização, como pode ser observado na Figura 13, onde se apresentam resultados de ATD correspondentes a amostras de uma frita industrial de zircônio com diferentes distribuições granulométricas.

Este resultado pode ser explicado partindo-se da suposição de que, quando as partículas da frita são tratadas termicamente, a nucleação é heterogênea e superficial, de forma a que os cristais crescem da superfície das partículas em direção a seu interior, conforme é apresentado na Figura 14, que corresponde a partículas de uma frita que devitrifica diopsídio. Como consequência, quanto menor é o tamanho de partícula da frita de partida, maior é a densidade de cristais que são obtidos no vidrado final, fato que pode ser apreciado nas imagens da Figura 15, em que são comparados resultados obtidos ao se submeter ao mesmo ciclo térmico corpos-de-prova obtidos com partículas de diferentes tamanhos, correspondentes a uma frita que devitrifica ghanita. Este fenômeno é observado também na prática industrial. De fato, quando aplica-se granilha de fritas de zircônio (partículas de tamanhos da ordem de 1 a 3 mm) se obtém vidrados com um índice de brancura muito menor que quando a mesma frita é aplicada (via úmida) com um tamanho de partícula inferior a 40 μm , sendo ambas submetidas ao mesmo ciclo de queima. Isto se deve a que a

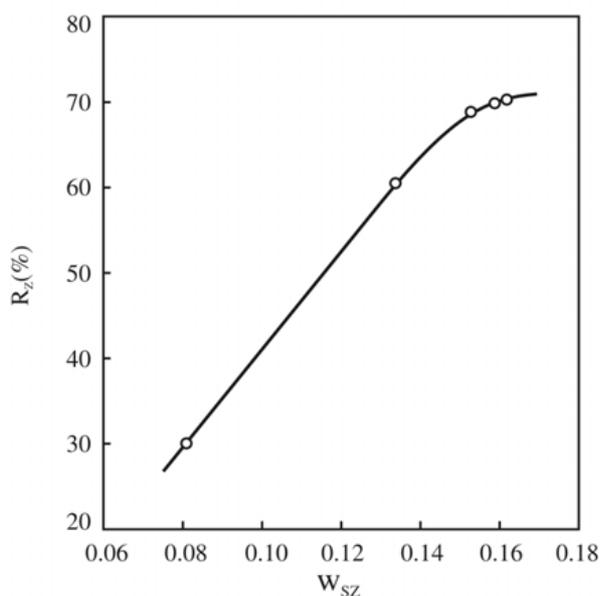


Figura 16. Variação do grau de brancura (R_z) com a fração (em massa) de cristais de zircônio. Vidrados brancos de zircônio.

densidade de cristais resultante no vidrado é bastante menor no primeiro caso, quando comparada ao segundo.

Por outro lado, a distribuição granulométrica das partículas da frita está intimamente relacionada com o fenômeno de sinterização que ocorre durante a queima, simultaneamente (em paralelo ou em série) com o de formação de fases cristalinas e que, como veremos adiante, é necessário que ocorra no momento adequado para que se obtenha um vidrado brilhante ou mate, de superfície lisa e isenta de poros abertos.

ii) Técnica de aplicação do esmalte

O método de aplicação do esmalte, via seca ou via úmida, pode influenciar a opacidade do vidrado resultante na medida que, conforme indicado, influencia no tamanho das partículas da frita. De fato, o tamanho médio das partículas, quando a aplicação se faz pelo método via seca, é bastante maior do que quando se utiliza o método via úmido, em suspensão aquosa (neste caso, tipicamente tamanhos menores que 40 μm).

Quando o esmalte é aplicado via úmido, a textura superficial do vidrado pode ser alterada, conforme a aplicação se faça por cortina ou pulverização. Neste segundo caso (aplicação com disco ou aerógrafo), quando os vidrados são sistemas de alta viscosidade quando fundidos, como é o caso dos de natureza vitrocristalina, podem resultar superfícies não muito lisas, circunstância que pode afetar o seu brilho. Por outro lado, se a suspensão ou barbotina é aplicada por cortina (campana, filera), podem ser obtidos vidrados de superfície plana e lisa, realçando ainda mais seu brilho.

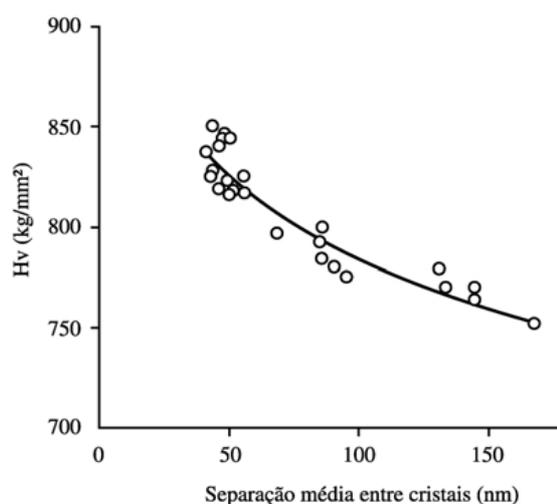


Figura 17. Relação entre a microdureza Vickers e o espaçamento médio entre cristais em um vidrado que devitrifica ghanita.

iii) Natureza, tamanho e proximidade dos cristais que devitrificam durante a queima da peça esmaltada

Estes fatores determinam a opacidade do vidrado, seu coeficiente de expansão térmica, sua dureza (Mohs e Vickers) e sua resistência à abrasão.

a) Opacidade

A opacidade do vidrado depende da diferença entre o índice de refração dos cristais presentes e o da fase vítrea residual, logo, será fortemente influenciada pelo índice de refração das fases que devitrificam, que depende de sua natureza, pois o índice de refração da fase vítrea residual varia muito pouco com sua composição (entre 1,5 e 1,6).

Nos vidrados brancos de zircônio, têm-se observado²⁶ que o índice de brancura, intimamente relacionado com a opacidade, aumenta com o incremento do volume de cristais de zircônio, tendendo a um valor máximo que se obtém quando a fração (em massa) destes cristais no vidrado é de 16% (Figura 16).

Por outro lado, existem indícios de que a opacidade atinge seu valor máximo quando o tamanho médio dos cristais dispersos na fase vítrea apresenta a mesma magnitude do comprimento de onda da luz incidente.

b) Coeficiente de expansão térmica

Esta propriedade depende da natureza e proporção das fases cristalinas presentes e da fase vítrea. De fato, alguns autores¹⁴ sugerem que o coeficiente de expansão térmica de um material vitrocrystalino é uma propriedade aditiva, de modo que pode ser obtido, com bastante precisão, a partir da média ponderada entre os valores da propriedade referentes a cada uma das fases presentes.

c) Dureza Mohs e microdureza Vickers

A dureza Mohs e a microdureza de um vidrado são influenciadas pelos respectivos valores destas propriedades na fase cristalina que devitrifica (dependendo, por tanto, de sua natureza) e pela proximidade dos cristais no vidrado (quanto mais próximos os cristais entre si, maior resistência oferecerá o vidrado ao ser riscado ou penetrado por um sólido pontiagudo). De fato, em vidrados que devitrificam ghanita (dureza 7.5-8.0) foi demonstrado (Figura 17) que a microdureza aumenta com a diminuição da distância média entre os cristais²⁷.

iv) Propriedades da fase vítrea residual

Dado que um vidrado de natureza vitrocrystalina é um material compósito, no qual uma fase vítrea remanescente da cristalização está ocupando os espaços existentes entre os cristais devitrificados, suas propriedades serão influenciadas tanto pelas dos cristais formados, como também pelas da fase vítrea residual.

As propriedades da fase vítrea residual da cristalização devem, pois, influenciar sobre o valor de diversas pro-

priedades do vidrado, tais como a opacidade, o brilho e a textura superficial, a tenacidade, a resistência à abrasão e a resistência ao ataque químico³.

a) Opacidade

Esta propriedade é muito pouco influenciada pelo índice de refração da fase vítrea residual, uma vez que, conforme já foi dito anteriormente, esta propriedade do vidrado geralmente varia entre limites muito estreitos (1,5-1,6). Entretanto, nos raros casos em que o índice de refração do vidrado da fase cristalina é inferior ao da fase vítrea residual, para melhorar a opacidade resultante, tem sido proposta a adição à composição de partida de certa quantidade de chumbo, que aumenta o índice de refração da fase vítrea, aumentando a diferença com o índice da fase cristalina.

b) Textura superficial (rugosidade e porosidade aberta) e brilho

Durante a queima da peça esmaltada, é necessário que a viscosidade da fase vítrea residual (ou melhor, do sistema cristais-fase vítrea) tenha um valor adequado, no intervalo de temperatura de decomposição dos carbonatos, para evitar o surgimento de furos no vidrado, e no intervalo de temperaturas máximas do ciclo de queima, para conseguir uma boa maturação do vidrado (ausência de poros abertos) com a finalidade de se obter uma superfície lisa e brilhante, se assim for desejado. A viscosidade da fase vítrea residual pode ser modificada variando-se a proporção, na fritada de partida, de alguns óxidos que, por não interferirem no processo de cristalização, se incorporam integralmente à fase vítrea, alterando sua composição, e, portanto, sua viscosidade.

c) Tenacidade e resistência à abrasão

Temos observado²⁸ que estas duas propriedades estão diretamente relacionadas. Devido a isto, será conveniente obter vidrados vitrocrystalinos de alta tenacidade em peças cerâmicas esmaltadas nas quais se deseja uma alta resistência à abrasão.

Têm-se demonstrado que em vitrocerâmicos, quando o coeficiente de expansão térmica dos cristais é maior que o da fase vítrea residual, favorece-se a fratura intergranular e melhora-se a tenacidade do material. Como consequência, deve-se levar em conta estas conclusões quando se deseja melhorar a resistência ao desgaste de um vidrado de natureza vitrocrystalina.

d) Resistência ao ataque químico

Esta propriedade depende quase que exclusivamente da composição da fase vítrea residual. Para obter uma máxima resistência ao ataque químico, é interessante que a fase vítrea residual não contenha concentrações elevadas de óxidos de metais alcalinos, tais como Na₂O e K₂O³.

v) Adição de agregados cristalinos que não irão fundir durante a etapa de queima

Anteriormente já fizemos menção à este tipo de vidrado heterogêneo. São empregados normalmente em recobrimentos para peças de pavimento, pois, a adição de partículas que não irão se fundir durante a queima melhora as

propriedades mecânicas do vidrado, em especial a resistência ao desgaste por abrasão e a resistência ao risco, devido à elevada dureza das partículas que são incorporadas ao vidrado (zircônio, alumina, quartzo, etc...). A presença destas partículas tem o inconveniente de aumentar a porosidade interna da camada de vidrado (Figura 4).

A continuação deste artigo será publicada no Número 3 - Volume 6 - Maio/Junho de 2001.
