

Análise de Defeitos Comuns em Vidrados Cerâmicos

Richard Eppler

Eppler & Associates, Cheshire, Conn

Resumo: Este trabalho aborda de maneira resumida os aspectos relacionados com a formação de defeitos em vidrados cerâmicos, bem como os inconvenientes da utilização de certas matérias primas na formulação dos mesmos. Os mesmos assuntos foram tratados de maneira mais completa em um livro publicado pelo mesmo autor. No artigo, preocupa-se em colocar de maneira prática as ações corretivas que podem ser tomadas para a eliminação ou a minimização dos defeitos analisados.

Palavras-chaves: vidrados, defeitos, matérias primas

Nota do Autor

Eu comecei a trabalhar com formulação de esmaltes no final dos anos 60 com o agora falecido John Marquis. John e eu trabalhamos no desenvolvimento de vidrados isentos de chumbo para uso geral – não apenas para os nichos que eles ocupavam naquele tempo.

Continuando a trabalhar nesta área durante boa parte de minha carreira, eu vi meus esforços renderem frutos apenas nos últimos anos.

Enquanto trabalhava com John em esmaltes, eu também comecei a trabalhar com George Spencer-Strong em esmaltes para chapas metálicas. Eu estava impressionado em perceber como os dois campos eram complementares – cada um poderia ser melhorado através da aplicação da tecnologia desenvolvida no outro campo.

Atualmente, as informações disponíveis na forma de livros destas áreas são antigas. O livro de Parmalee sobre vidrados teve sua última revisão no início dos anos 70. Permaneceu sem revisões pelo menos nos últimos 20 anos. O livro de Andrews sobre esmaltes para chapas metálicas também não passou por revisões por um período de tempo ainda maior.

O último livro de pigmentos usados para colorir estes recobrimentos foi escrito nos anos 40, bem antes do desenvolvimento dos pigmentos com zircônio. Até mesmo o livro britânico “Ceramics Glaze Technology” de Taylor e Bull permaneceu sem novas edições pelo menos por uma década.

Com o pedido da The American Ceramic Society, meu filho e eu nos dispusemos a fazer juntos um tratamento compreensivo da tecnologia de vidrados e recobrimentos vítreos.

Na redação deste texto, nós tentamos balancear a precisão técnica com uma apresentação dirigida às preocupa-

ções do mundo prático das indústrias cerâmicas. Onde possível, recomendações técnicas foram dirigidas aos problemas que ocorrem regularmente no recobrimento de produtos cerâmicos. O artigo a seguir, extraído de nosso livro, ilustra nossa preocupação.

Matérias Primas a Evitar

A maior parte dos textos de cerâmica discutem as matérias primas detalhadamente e este não é exceção. Poucos, entretanto, discutem os materiais que produzem problemas quando adicionados em uma formulação de vidrados cerâmicos. No capítulo 5 do livro “Glazes and Glass Coatings” nós abordamos este assunto.

Existe um número de matérias primas no mercado que podem ser usadas em esmaltes, mas que preferencialmente devem ser evitadas.

Primeiro, os carbonatos alcalinos: sódico (Na_2CO_3), potássico (K_2CO_3) e de lítio (Li_2CO_3) são todos altamente solúveis em água. Uma vez dissolvidos em uma suspensão, tais matérias primas irão alterar as propriedades reológicas da mesma. Exceto quando adicionadas na forma de defloculantes, em baixos teores, elas não devem ser usadas.

Se por um lado o carbonato de cálcio e a dolomita podem ser usados em esmaltes de alto ponto de amolecimento, os carbonatos de estrôncio e bário devem ser evitados. A temperatura de decomposição destes materiais é tão alta que o dióxido de carbono gasoso emitido permanecerá retido no esmalte, produzindo defeitos relacionados com a presença de bolhas.

Um problema diferente surge com o uso de boratos minerais Gerstley Borate e colemanita. Estes minerais são produzidos em volumes tão pequenos que é economicamente difícil manter sua uniformidade de composição. Variações substanciais podem e freqüentemente ocorrem

(às vezes de saco para saco). Este fato pode causar muitos defeitos de esmalte. Desta forma, não é possível fabricar um produto uniforme ao longo do tempo com estes materiais.

Além disso, estes minerais são hidratados. Em uma suspensão aquosa, eles vão gradualmente dissolvendo-se e alterando as propriedades reológicas da suspensão. Deste modo, um esmalte contendo Gerstley Borate pode inicialmente apresentar propriedades reológicas adequadas, mas depois do armazenamento da suspensão, produzir furos e bolhas.

Mesmo para uma produção limitada rodar ou para a produção de uma única peça, requer-se uma precaução extra. Material suficiente para toda produção precisa ser comprado de um único lote. O esmalte para cada dia de trabalho precisa ser dosado, moído e usado no mesmo dia.

Os óxidos de chumbo e cádmio são materiais tóxicos. Os requisitos para o manuseio seguro na fábrica e para o descarte dos resíduos contaminados com estes óxidos são caros e custosos para a implementação. O uso de bisilicato de chumbo ou outra matéria prima contendo óxido de chumbo deve ser evitado.

Defeitos e seus Controles

Um capítulo do livro apresenta uma avaliação dos defeitos em esmaltes de cerâmica branca – suas causas e soluções para eliminação. A discussão envolve os defeitos de bolhas, textura superficial, gretamento e lascamento, pintas e outros. A discussão completa é muito extensa. O resumo apresentado aqui busca apresentar caminhos para reduzir ou eliminar alguns destes defeitos.

Bolhas – Os vidrados sempre retêm quantidades substanciais de gases originados durante o processo de vitrificação. Alguns destes gases são dissolvidos; os restantes são agregados como bolhas de vários tamanhos.

A maior parte das pequenas bolhas tem pouco efeito sobre a qualidade do vidrado. Entretanto, quando as bolhas maiores chegam à superfície, ocorrem distúrbios na mesma e isso se torna um problema. Para resolver os pro-



Figura 1. Revestimento com “pinholes”.

blemas com bolhas, nós recomendamos que você:

- Elimine, ou ao menos reduza, a participação dos constituintes que eliminam gases durante a queima;
- Minimizar o uso de aditivos de moagem que liberem gás ou vapor de água durante o processo de queima;
- Reduza a espessura da camada de vidrado (uma camada fina facilita a passagem de gás para a superfície e promove o surgimento de pequenas bolhas);
- Assegure-se de que a camada de esmalte está suficientemente seca antes da queima;
- Altere o ciclo de queima para reduzir a velocidade de aquecimento nos estágios iniciais da queima;
- Reduza a temperatura máxima do ciclo de queima (visto que muitas bolhas se devem a sobrequeima);
- Aumente a temperatura de maturação do vidrado.

Alguns cuidados adicionais devem ser tomados. A composição do esmalte pode ser tal que seu selamento está ocorrendo em uma temperatura muito baixa. Como resultado, existe um tempo insuficiente para o gás escapar. Este fato é particularmente importante em ciclos de queima rápida. Além disso, um esmalte de baixo ponto de amolecimento é usualmente muito reativo com a interface do substrato.

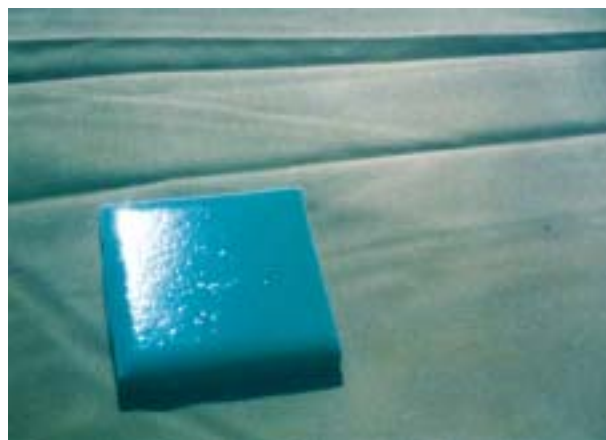


Figura 2. Revestimento esmaltado com muitos defeitos relacionados com uma textura superficial pobre.



Figura 3. Bacia com esmalte gretado.



Figura 4. Uma pinta em um revestimento esmaltado.



Figura 5. Revestimento com esmalte "rasgado".

A qualidade da frita também deve ser considerada. Inclusões de materiais infundidos nas fritas também são fontes de bolhas. As fritas usadas para esmaltes isentos de chumbo devem ser completamente fundidas para eliminar inclusões.

Sais solúveis de vanádio são fontes notáveis de "covi-nhas". Todos os pigmentos contendo vanádio devem ser lavados para remover o vanádio não reagido antes de sua utilização no esmalte.

Quando um esmalte devidamente formulado ainda exibe uma superfície com "pinholes", a técnica de aplicação do esmalte deve ser examinada. Os furos podem ser causados na aplicação por aproximações exageradas das pistolas de pulverização das peças ou por uso de pressões de ar exageradas. O defeito ainda pode surgir quando um segundo spray é aplicado antes que a primeira camada esteja completamente seca.

Textura superficial – refere-se ao excesso de rugosidade da superfície de um vidro. Estas irregularidades podem surgir em decorrência de uma ou mais causas. Viscosidade excessiva na temperatura de queima do vidro ou ciclo de queima (tempo e temperatura) inadequado podem causar este defeito.

A textura superficial também pode resultar da presen-



Figura 6. Pratos com marcas de faca.

ça de bolhas, que já foram discutidas anteriormente, ou de suas crateras. Pode resultar da aplicação imprópria do esmalte, pois muitos esmaltes não têm capacidade de alisar após uma aplicação rugosa.

Gretamento – aparece como um conjunto típico de microtrincas no esmalte, que se estende da superfície externa até a interface do esmalte com o corpo. Este defeito é causado por uma diferença entre os coeficientes de expansão térmica do esmalte e do corpo. As ações que podem aumentar a resistência ao gretamento incluem:

- Reduzir o coeficiente de expansão térmica do vidro até que ele seja menor que o do corpo;
- Aumentar o ponto de amolecimento do esmalte – esmaltes duros em geral possuem expansão térmica mais baixa que os esmaltes moles;
- Reduzir a espessura da camada aplicada – camadas finas podem às vezes evitar o desenvolvimento de tensões suficientemente elevadas para induzir o gretamento;
- Aumentar o coeficiente de expansão térmica do suporte até que o mesmo exceda o coeficiente do esmalte;
- Aumentar o conteúdo de fundentes do corpo – a maior parte dos óxidos fundentes tem coeficientes de expansão mais elevados do que os óxidos refratários;
- Moer o quartzo ou areia do corpo o mais fino possível para reduzir a incidência de sílica livre no corpo queimado.

Pintas de partículas – uma pinta é uma partícula discreta de material não reagido ou não-molhado no esmalte. Embora existam muitas causas para seu surgimento, a causa mais freqüente é a contaminação por materiais estranhos, os quais freqüentemente contêm ferro. Existem várias fontes destes contaminantes.

- Impurezas nas matérias primas podem chegar ao vidro. Argilas, em particular, freqüentemente apresentam impurezas de ferro e titânia.
- O uso de moinhos e outros equipamentos do processo podem introduzir contaminantes. Os moinhos e os meios de moagem devem ser monitorados para o

uso e as partes defeituosas, removidas.

- A limpeza da área de aplicação do esmalte é importante. A superfície da peça deve estar limpa durante a esmaltação.
- Particular cuidado é requerido no manuseio de pigmentos para se assegurar que partículas estranhas de corante não cheguem aos esmaltes. Lembre-se que cada pigmento é um contaminante dos outros corantes.
- A atmosfera na zona de queima deve ser regulada para que as partículas não se depositem nas peças que passam através do forno.

Rasgos / Repicados – quando ocorrem, áreas de formato irregular não recobertas por esmalte ou parcialmente esmaltadas deterioram a uniformidade do esmalte queimado. Alguns passos para eliminar defeitos deste tipo incluem:

- Manter o conteúdo de argila do vidrado tão baixo quanto as propriedades da suspensão permitirem;
- Evitar o uso de argilas plásticas “ball clay” e outras matérias primas altamente plásticas, exceto em pequenas quantidades. Os agentes plásticos são responsáveis pela formação dos rasgos no esmalte. Nas massas, obtém-se maior facilidade nos processos de conformação maximizando-se os constituintes plásticos; nos esmaltes, deve-se trabalhar com a plasticidade no limite necessário para conferir o poder de suspensão adequado. Esta é uma diferença importante entre esmaltes e massas.
- Evitar o excesso de moagem do esmalte. O tamanho de partículas excessivamente fino aumenta a tensão superficial e, com isso, a tendência à formação dos defeitos.
- Minimizar a quantidade de opacificantes utilizada. Opacificantes promovem a formação dos rasgos;
- Quando utilizar óxido de zinco na formulação, empregar apenas o material pré-calcinado entre 900 e 950°C. O óxido de zinco granulado é preferível. Estes procedimentos minimizarão a formação de géis de hidróxidos na superfície das partículas do óxido de zinco. Tais géis favorecem a formação dos defeitos.
- Manter a espessura do vidrado dentro do mínimo possível capaz de conferir uma boa cobertura. Esmaltes espessos são mais aptos a repicar ou rasgar. A

menor espessura possível do vidrado é uma função da textura da superfície do substrato.

É preciso cerca de 75 µm de esmalte sobre o ponto mais alto da superfície do substrato. Assim, algumas cerâmicas eletrônicas de superfície regular podem ser esmaltadas com sucesso com apenas 75 ou 100 µm de espessura de esmalte, enquanto que alguns corpos de cerâmica artística podem precisar de 250 a 300 µm de espessura de recobrimento para conferir a cobertura adequada.

Finalmente, a tendência a rasgar pode ser melhorada adicionando-se uma pequena quantidade de ligante ao esmalte. O ligante aumenta a resistência a verde da camada, prevenindo trincas que podem se tornar com as mesmas características do defeito (rasgo) durante a queima. Em casos extremos, uma pequena quantidade de um agente tensoativo também pode ser adicionada.

Riscos / Marcas – se por um lado os esmaltes não podem ser cortados, eles podem ser riscados e/ou marcados com metais duros. A facilidade dos metais marcarem o esmalte ou riscá-lo varia entre os vidrados. Vidrados mates isentos de chumbo são os vidrados mais fáceis de marcar, mas também são os mais fáceis de limpar.

Vidrados opacos brancos sem chumbo variam em grande magnitude quanto à facilidade de marcar, mas eles são os vidrados mais duros para se remover as marcas de metal.

Vidrados brilhantes isentos de chumbo são mais difíceis de marcar por metal. Provavelmente em razão de sua textura superficial bastante regular. Todos os vidrados isentos de chumbo geralmente são resistentes ao risco.

A presença de zircônio cristalino como opacificante em um vidrado aumenta drasticamente a incidência de marcas de metais. Vidrados brilhantes não-opacificados apresentam alta resistência às marcas de metal.

Esmaltes opacos brilhantes apresentam a formação de trincas ao redor de partículas de zirconita na superfície do vidrado. A presença de trincas permite a deposição de metal ao redor e no interior das trincas, resultando na formação de severas e permanentes marcas de metal.

Conclusões

Estas análises ilustram nossa preocupação na compreensão dos esmaltes e recobrimentos vítreos relacionados (como esmaltes para chapas metálicas) juntamente com os pigmentos usados para colorir e decorar estes produtos.

O presente trabalho foi publicado anteriormente, sob o título “Glazes and Glass Ceramics” no American Ceramic Society Bulletin vol.78, n 11, páginas 69 à 71, 1999 e é parte do livro “Glazes and Glass Coatings” publicado pela American Ceramic Society. O autor e a American Ceramic Society autorizaram a tradução e publicação neste periódico.