

Esmates Vitrocerâmicos: Características e Soluções Técnicas

Antonio Pedro Novaes de Oliveira^{a*}, Oscar Rubem Klegues Montedo^b

^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT,
Departamento de Engenharia Mecânica – EMC,
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC,
88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

^bCentro de Tecnologia em Materiais – SENAI, Criciúma - CTCmat,
88802-330 Criciúma - SC, Brasil

*e-mail: pedronovaes@emc.ufsc.br

Resumo: Este artigo, tema de palestra proferida durante o 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica realizado em Salvador (3-6 de junho de 2007) e vinculado ao painel intitulado “Esmaltes, Cerâmicos, Esmaltação e Coloríficos: A Indústria, Fundamentos e Últimos Desenvolvimentos” reporta, sucintamente, os principais aspectos relacionados às características e as possíveis soluções técnicas encontradas para o processamento e a obtenção de placas cerâmicas recobertas com esmaltes vitrocerâmicos.

Palavras-chave: cerâmicas, esmaltes, vitrocerâmicos, sinterização e cristalização.

1. Introdução

Vitrocerâmicos são materiais policristalinos, contendo fase vítrea residual obtidos a partir de vidros suscetíveis a cristalização controlada^{1,2}. Os vitrocerâmicos obtidos a partir de pós de vidro, isto é, vitrocerâmicos sinterizados, podem conter, além de cristais e fase vítrea residual, porosidade residual.

As propriedades destes materiais vitrocerâmicos dependem das propriedades intrínsecas dos cristais formados e das suas frações volumétricas, forma, tamanho e distribuição e da fase vítrea e/ou porosidade residuais. Portanto, um material vitrocerâmico, para uma dada aplicação, depende da sua composição química e do ciclo de tratamento térmico a que foi submetido. Em consequência destas peculiaridades características, os materiais vitrocerâmicos apresentam uma grande gama de propriedades as quais podem variar dentro de amplos intervalos. De fato, a título de exemplo, o coeficiente de expansão térmica linear, propriedade importante a ser considerada na formulação de esmaltes cerâmicos, pode assumir valores negativos e positivos. Por esta e por outras razões tais como boa resistência mecânica e química e elevada dureza superficial associada a uma elevada resistência à abrasão, os materiais vitrocerâmicos têm encontrado aplicações que incluem o setor doméstico (Figura 1), da medicina (Figura 2), da engenharia (Figura 3) e também o setor da construção civil, em particular, na utilização de placas cerâmicas monolíticas (para revestimento de paredes e pavimentos) análogas às pedras naturais ou ao grés porcelânico como o Slagsitall de fabricação russa produzido a partir de escórias siderúrgicas e como o Neopariés fabricado pela Nippon Electric Glass (Figura 4) e também o produto esmaltado denominado Enduro fabricado pela Indústria de cerâmica Marazzi (através de processo denominado Firestream) o qual é o único do gênero (esmalte totalmente constituído de material vitrocerâmico) que permanece por mais de 20 anos no mercado. Apesar da comprovada qualidade e desempenho do Enduro, sua fabricação está limitada a uma solução técnica muito particular a qual está associada, por sua vez, ao problema de obtenção de uma placa cerâmica esmaltada com material vitrocerâmico e queimada em um ciclo de monoqueima.

2. Problema Técnico

Para que se possa compreender o problema relacionado à obtenção de uma placa cerâmica esmaltada com material vitrocerâmico e

queimada em ciclo de monoqueima, isto é, onde um esmalte sobre um suporte argiloso é queimado em uma única etapa ou passagem pelo forno o que envolve reações com emissões de gases e a necessidade de uma compatibilidade dilatométrica, é necessário, antes de tudo, entender as cinéticas de sinterização e cristalização que envolve a consolidação de um material vitrocerâmico. De fato, um compacto de pós de um precursor vitrocerâmico (vidro), de acordo com a Figura 5, a título ilustrativo, ao ser aquecido e ao ultrapassar a sua temperatura de transição vítrea (T_g) tem sua viscosidade diminuída gradativamente, passando de 10^{12} Pa.s para cerca de 10^7 Pa.s, o que resulta, inicialmente, em uma elevada taxa de densificação do compacto, por fluxo viscoso, que praticamente se reduz a zero quando a temperatura atinge a marca correspondente à cristalização. Um ulterior aumento de temperatura resulta na fusão do sistema vitrocerâmico a qual está associada ao aumento de volume observado. Como a maioria dos vidros cristaliza heterogeneamente e de maneira superficial em temperaturas mais elevadas, em particular quando os vitrocerâmicos são processados a partir de pós de vidro, é difícil, em função dos tempos curtos de ciclo térmico utilizados na queima de cerâmica de revestimento, que ocorra a formação de um volume significativo de cristais durante o resfriamento. Esta é a razão que resultou no desenvolvimento do processo Firestream para a fabricação do Enduro que prevê a cristalização seguida de resfriamento rápido.

Para que o produto placa cerâmica possa ser tecnicamente viável, isto é, fabricado com as tecnologias disponíveis em uma planta tradicional de cerâmica de revestimento e economicamente competitivo, as soluções técnicas requerem adaptações disponíveis no mercado e a utilização de matérias-primas de uso industrial e também de reciclo bem como a adoção de configurações particulares em termos de aplicação do esmalte vitrocerâmico conforme as considerações apresentadas na próxima seção.

3. Soluções Técnicas

As soluções, do ponto de vista técnico e econômico, compreendem três aspectos básicos a considerar:

- seleção e preparação das matérias-primas;
- técnica de aplicação do esmalte; e
- tecnologia de queima.

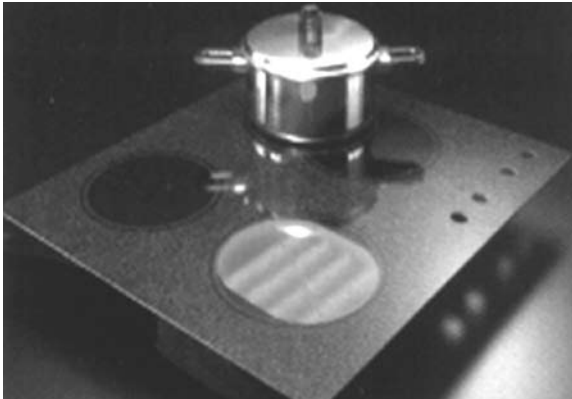
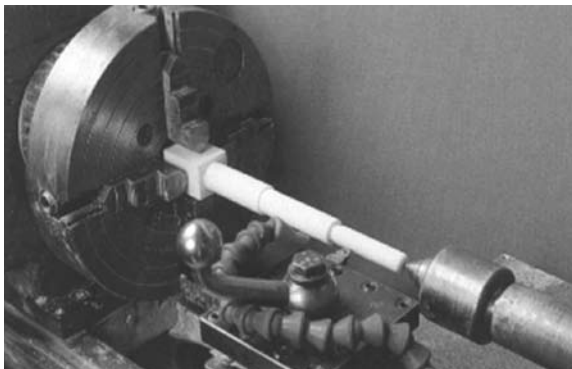


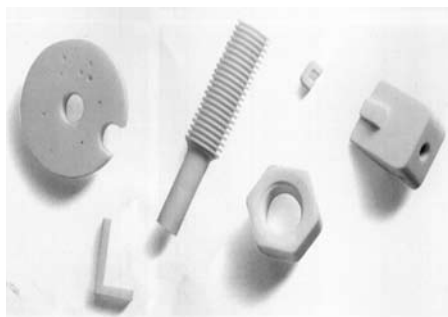
Figura 1. Fotografia de fogão elétrico com placa de vitrocerâmico do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ($\alpha = 0 \pm 0,15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (20-700 °C)). (Nippon Electric Glass).



Figura 2. Fotografia referente a material vitrocerâmico do sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ para aplicações médicas (próteses para coluna vertebral). (Nippon Electric Glass).

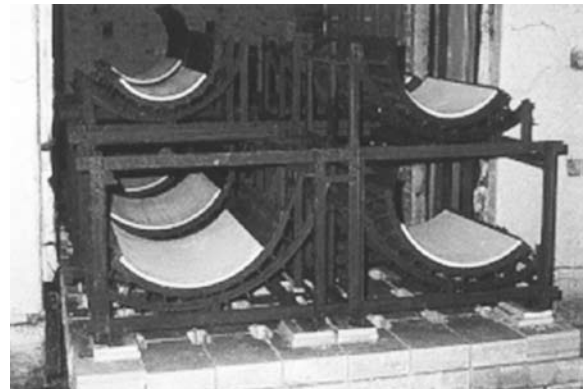


(a)



(b)

Figura 3. Fotografias referentes a vitrocerâmico do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-F}$ para aplicações de engenharia, a) eixo escalonado; e b) elementos de máquinas. (Corning).



(a)



(b)

Figura 4. Fotografias referentes a vitrocerâmico (Neopariés) do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$ utilizado na construção civil. a) fabricação; e b) aplicação. (Nippon Electric Glass).

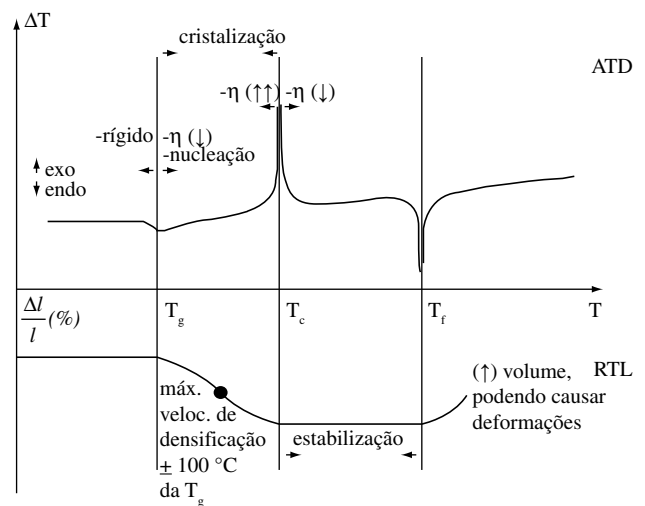


Figura 5. Esquema representado curvas de análise térmica diferencial (ATD) e de retração térmica linear (RTL) de um vitrocerâmico hipotético, onde T_g é a temperatura de transição vítrea; T_c é a temperatura de cristalização; T_f a temperatura de fusão; e η a viscosidade. (Notas de aula - elaborado por: Luciano Senff)

3.1. Seleção e preparação das matérias-primas

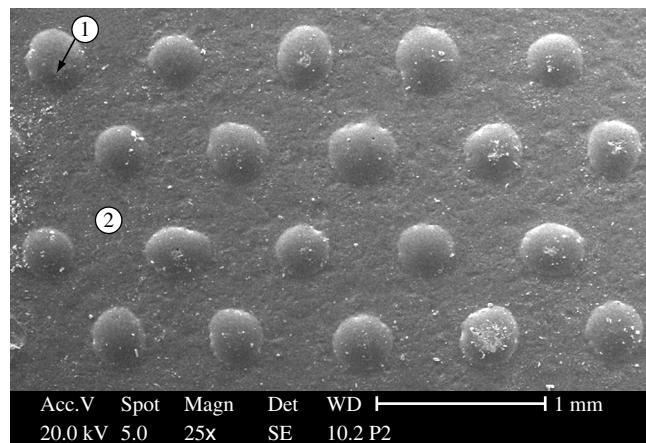
Procura-se, neste caso, utilizar matérias-primas consumidas correntemente na indústria de fabricação de fritas e também, quando possível, matérias-primas obtidas a partir de resíduos sólidos industriais como é o caso da reciclagem de vidros e da alumina obtida de lodos de anodização de alumínio. De fato, a indústria vidreira já utiliza na carga de matérias-primas, em alguns casos, cerca de 30% de vidro reciclado. A alumina resultante da anodização de alumínio pode ser economicamente obtida, de acordo com trabalhos recentes de pesquisa³⁻⁵, e utilizada na composição da carga para a fabricação de materiais vitrocerâmicos e vidros bem como na fabricação de esmaltes e engobes tradicionais. Para cada 1 kg de alumínio anodizado resulta 1 kg de lodo que gera 25% de alumina com cerca de até 97% de alumina de fina granulometria (cerca de 9 μm – tamanho médio de partícula). Após, esta etapa, as matérias-primas, cuidadosamente selecionadas e dosadas, nas devidas proporções e com granulometrias adequadas, são misturadas e levadas ao forno de fusão para a obtenção de uma frita vitrocerâmica, após vazamento do líquido fundido em água. A frita obtida é então moída em moinho de bolas tal que a granulometria final pode variar entre 5 a 20 μm . O pó obtido, após secagem, é misturado com um veículo orgânico (proporção de 50-60% de sólidos), análogo ao utilizado na preparação de tintas serigráficas para decoração de cerâmicas de revestimento, tal que uma suspensão viscosa é obtida.

3.2. Técnica de aplicação do esmalte

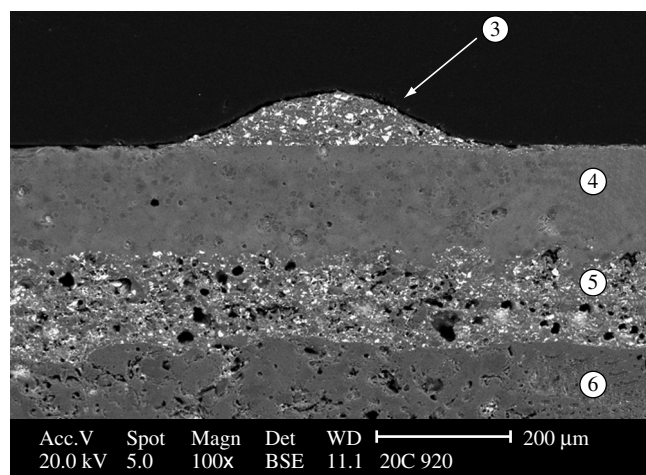
A suspensão viscosa obtida é, em uma etapa posterior, depositada (aplicada) sobre um substrato cerâmico (placa cerâmica) que poderá ou não ter uma base específica de preparação para conferir propriedades técnicas e/ou estéticas. A aplicação, neste caso, é realizada por serigrafia plana ou rotativa já que através desta técnica é possível a obtenção de camadas densas e finas de esmaltes uniformemente distribuídos sobre o substrato cerâmico. As configurações em termos de aplicação podem variar desde aplicação total (100% de área coberta pelo esmalte) a coberturas parciais. A aplicação total acarreta em opacificação parcial ou perda parcial de brilho. No entanto, neste caso o desempenho dos esmaltes, em termos de resistência ao risco e à abrasão, é elevado podendo atingir dureza ao risco de 9 Mohs e classe V de resistência à abrasão. Os elevados valores de dureza ao risco e de resistência à abrasão estão associados à natureza das fases cristalinas formadas, principalmente silicato de zircônio e zircônia, e também pelo forte estado de tensões residuais (compressão) que fica submetido o esmalte após processo de queima já que seu coeficiente de expansão térmica linear pode ser baixo ($42-75 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Quando, no entanto deseja-se associar um certo brilho ao produto, sem perda significativa da resistência ao risco e à abrasão, é possível, por serigrafia, a aplicação localizada de porções de esmalte com geometrias definidas e com tamanhos e quantidades variáveis de acordo com o efeito estético final desejado conforme ilustra a Figura 6, referente a um esmalte vitrocerâmico do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) aplicado sobre uma placa cerâmica previamente esmaltada com um esmalte (vidrado) brilhante, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3. Tecnologia de queima

As placas esmaltadas são, subsequentemente, queimadas de acordo com um ciclo de monoqueima, mas em duas etapas contínuas, sendo que a primeira etapa refere-se a queima do substrato não esmaltado ou previamente esmaltado com um esmalte de base e a segunda etapa refere-se a queima, neste caso, sinterização do esmalte vitrocerâmico. Esta solução tecnológica disponível é a denominada bi-queima rápida e pode substituir o processo Firestream⁶. A camada de esmalte, após sinterização, é bastante densa (densidade relativa de 92-96%) e uniforme como ilustra a Figura 7, para um esmalte vitrocerâmico do sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$) sinterizado, sobre



(a)



(b)

Figura 6. Micrografias (MEV) referentes à vista superior a) de placa cerâmica recoberta com esmalte vitrocerâmico (1) sobre superfície vidrada (2) e corte da seção transversal; e b) evidenciando o esmalte vitrocerâmico (3), a superfície vidrada (4), o engobe (5) e o suporte/substrato (massa) cerâmico (6). Ataque: HF a 2% por 25 segundos⁷.

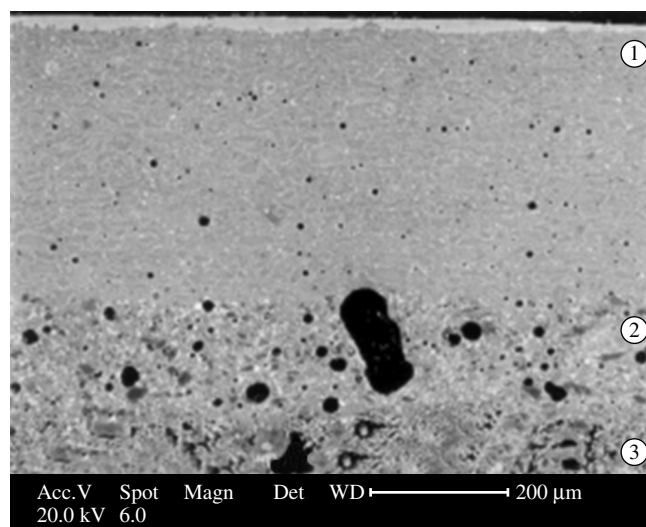


Figura 7. Micrografia (MEV) da seção transversal de placa cerâmica esmaltada com esmalte tradicional (2) e esmalte vitrocerâmico (1) do sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$) sinterizado, sobre uma placa cerâmica (3), a 850 $^\circ\text{C}$ em 45 minutos. Ataque: HF a 2% por 25 segundos⁸.

uma placa cerâmica, a 850 °C em 45 minutos, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4. Considerações Finais

Por meio da seleção e preparação adequada de matérias-primas e utilizando técnicas de aplicação serigráfica, é possível a obtenção de placas cerâmicas recobertas com esmaltes vitrocerâmicos sinterizados em forno de bi-queima rápida, com propriedades otimizadas para uma dada especificação de uso.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES.

Referências

1. Strnad, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**; v. 8, 1. ed. New York: Elsevier, 1996. 268 p.
2. Holand, W.; Beall, G. **Glass Ceramic Technology**. 1. ed. Published by The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2002. 372 p.
3. Oliveira, A. P. N.; Labrincha, J. A.; Gomes, V. Synthesis of Pigments Using Aluminium-Rich Sludge. **American Ceramic Society Bulletin, Westerville, Ohio - USA**, v. 84, n. 5, p. 9501-9503, 2005.
4. Pereira, F. R. et al. Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. **Ceramics International**, v. 32, n. 2, p. 173-179, 2006.
5. Oliveira, A. P. N. et al. Aluminum Rich Sludge as Raw Material for the **Ceramic Industry. Interceram**, Alemanha, v. 52, n. 1, p. 44-46, 2003.
6. Manfredini, T.; Pellacani, G. C.; Rincon, J. M. **Glass-Ceramic Materials: Fundamentals and Application**. Modena - Italy: Mucchi Editore, (1997). 250 p.
7. Montedo, O. R. K. Projeto, Caracterização e Preparação de Camada de Proteção, para Revestimento Cerâmico, Constituída por Vitrocerâmico do Sistema LZSA. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005. 140 p.
8. Hevia, R. et al. **Introducción a los Esmaltes Cerámicos**. Castellón – Espanha: Faenza Editrice Ibérica, 2002. 224 p.