

Estudo das Propriedades Interfaciais e Superficiais em Sistemas Cerâmicos Multicamadas

A. Moreno^{a*}, J.L. Amorós^a, E. Blasco^a, J.J. Pérez^b, S. Navarro^b, S. Reverter^b

^a Instituto de Tecnología Cerámica – ITC, Asociación de Pesquisa das Indústrias Cerâmicas – AICE, Universitat Jaume I, Castellón, Espanha

^b Color Esmalt S.A., La Foya-Alcora, Castellón, Espanha

*e-mail: moreno@itc.uji.es

Resumo

Nos últimos anos, o uso generalizado da tecnologia jato de tinta como técnica para decoração de placas cerâmicas levou ao aprofundamento no estudo de seus princípios de funcionamento e variáveis de processo. Estes fatores, juntamente com as propriedades físico-químicas das tintas utilizadas e dos esmaltes que servem de substrato, afetam muito as características das camadas depositadas. Neste trabalho são estudadas as características da interface gerada pela aplicação de uma tinta sobre um determinado tipo de esmalte e também as propriedades superficiais do produto final. Também foi objeto de estudo determinar a influência que algumas variáveis de processo exercem sobre as propriedades superficiais e interfaciais, com o propósito de maximizar o desenvolvimento do efeito buscado, tendo-se assim um controle mais preciso dos fatores mais significativos.

Palavras-chave: jato de tinta, placas cerâmicas, decoração, interface, esmalte.

1. Introdução

A incorporação da tecnologia jato de tinta à decoração de placas cerâmicas resultou em um grande avanço estético e técnico, pois as possibilidades de inovação que esta oferece vão além da pura decoração cromática, mas também um desafio devido às particularidades desta técnica (partículas extremamente finas, limitação da gramatura aplicada, etc.) que condicionam muito a decoração de efeitos especiais, entre eles o desejado efeito metálico.

A decoração de placas cerâmicas com aspecto metalizado, sem metais nobres em sua composição, foi desenvolvida na década passada. São esmaltes para aplicação convencional, principalmente por campana ou aerografia, cuja composição química caracteriza-se fundamentalmente pela presença de óxidos de ferro e fósforo. Para migrar esta tecnologia de produto para a decoração jato de tinta o principal problema estava na espessura de camada necessária para obter um efeito metálico de qualidade, no mínimo 250-300 g/m², impossível de ser obtida por impressão digital, pelo menos com um número razoável de cabeçotes. Para solucionar este problema, em 2012 a empresa Color Esmalt depositou a patente ES 2 396 399 B2¹, já concedida, para obtenção de efeitos metálicos sobre bases cerâmicas por impressão jato de tinta. Nesta patente, o efeito metálico é obtido por uma aplicação superposta de esmalte e tinta com composição química adequada, de modo que o conjunto de óxidos necessários para a obtenção do brilho metálico é dividido entre ambas as aplicações. Obviamente, devido ao seu efeito corante, o óxido de ferro é aplicado como tinta junto com o fósforo, deixando os demais elementos na formulação do esmalte.

Já nas primeiras pesquisas sobre esmaltes vitrocerâmicos de P-Fe feitas por J. M^a Rincón², e em pesquisas posteriores³⁻⁷,

verificou-se a importância da cristalização superficial de algumas fases como fosfato de ferro, fosfatos mistos de elementos alcalinos e alcalino-terrosos e nano cristais de hematita, estes responsáveis pelo efeito metálicos destes esmaltes, segundo Rincón. É evidente que a aparição e as reações químicas de formação e dissolução destas espécies cristalinas dependem consideravelmente da composição química dos esmaltes e do ciclo térmico utilizado, principalmente do resfriamento. Entretanto, não foi encontrado na literatura trabalho que estude a obtenção de esmaltes de aspecto metálico pela aplicação, por jato de tinta, de um pigmento rico em óxido de ferro sobre esmalte de composição adequada.

2. Objetivos

São dois os objetivos principais deste estudo:

Caracterizar física, química e micro estruturalmente os esmaltes obtidos pela técnica jato de tinta, com maior ênfase na interação entre as diversas camadas que o compõem, estudando o gradiente transversal de concentrações e o nível de penetração da tinta, que tem um papel fundamental no aspecto estético da peça;

Otimizar as variáveis de processo eleitas como significativas, com o objetivo de potencializar o efeito metálico, determinando a influência que estas exercem sobre as propriedades interfaciais e superficiais do esmalte.

3. Experimental

O esmalte e o engobe foram preparados a partir de frita e outra matérias-primas cristalinas por moagem via úmida. A tinta foi preparada segundo especificações técnicas para aplicação com cabeçotes Dimatix 1024 e

Xaar 1002. As condições padrão do produto de referência, ponto de partida deste estudo, são resumidas na Tabela 1.

Para otimizar o aspecto metálico, vários experimentos foram realizados modificando as condições de referência. No caso do esmalte foi utilizada uma ampla distribuição de tamanho de partículas (DTP) para estudar a influência deste fator a penetrabilidade da tinta e seu aspecto final. A tinta foi aplicada com a tecnologia jato de tinta com várias resoluções, de 400 a 1200 dpi, para se obter diferentes pesos de aplicação por unidade de superfície. Foi utilizado grés porcelânico como substrato e o tratamento térmico seguiu um ciclo de queima padrão, com modificações nas variáveis de processo segundo um ciclo industrial, para assim estudar sua influência sobre a característica final da placa cerâmica.

Para avaliar o efeito metálico das peças, a característica mais importante é a alteração de luminosidade e brilho quando a amostra é observada desde ângulos especulares mais baixos até os mais altos. Para isto, as coordenadas cromáticas CIE $L^*a^*b^*$ foram determinadas com um espectrofotômetro de refletância difusa, calculando-se então a luminosidade (L^*) e a cromaticidade (C^*ab) dos esmaltes, definindo-se então o aspecto avermelhado, metalizado ou escurecido das peças. O brilho foi determinado com um reflectômetro, com ângulos de incidência de 20°, 60° e 85°. Foi definido um índice de brilho metálico θ_M , de acordo com a Equação 1:

$$\theta_M = \theta_{60} - \theta_{85} \quad (1)$$

onde θ_M representa a diferença de brilho para os ângulos de incidência de 60° (θ_{60}) e 85° (θ_{85}), medido em unidades de brilho (GU).

A caracterização microestrutural da superfície e da seção transversal das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo observada a topografia e a composição elementar das amostras utilizando-se os sinais de elétrons retroespalhados (BSE) e de fluorescência (EDS). Para determinar a profundidade de penetração da tinta e a interação entre as diferentes camadas, as amostras foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas, sendo observada sua seção transversal. O perfil de composição

elementar das amostras, de cada camada até a superfície, foi determinado por EDS com área de análise de $1 \times 35 \mu\text{m}^2$. Finalmente, a análise de composição química dos recobrimentos foi feita utilizando-se a técnica de microanálise por dispersão de energias de raios X (EDS), microsonda conectada ao MEV. Para se ter um valor representativo da composição, foram realizadas 10 análises em áreas de 1 mm^2 por amostras, selecionadas ao acaso. Deve-se ressaltar que, para as análises superficiais, a penetração do feixe de elétrons, ainda que reduzida (da ordem de $1 \mu\text{m}$), é apreciável, sendo assim a análise obtida não é exatamente a da superfície irradiada, mas a de uma camada de espessura muito reduzida. Apesar disto, por simplificação, será denominada de análise superficial àquela que corresponde exatamente à análise de uma fina camada superficial.

4. Resultados

4.1. Caracterização da aplicação padrão

4.1.1. Estudo superficial para a caracterização química e microestrutural

A Figura 1 mostra a caracterização superficial da amostra, onde com pequena ampliação são observadas áreas difusas de forma irregular e tonalidade clara (circundadas por outras mais escuras) nas quais se pode distinguir distintos tipos de cristais com formato de lâmina (1) e dendríticos (2), cuja composição consiste em um núcleo com elevado teor de ferro e ramificações de ferro e fósforo; também são observados cristais poliédricos isolados (3), ricos em ferro.

Ao se observar as regiões claras com maior ampliação, são visualizadas agrupamento de partículas brancas e brilhantes, distribuídas uniformemente em toda a superfície, muitas das quais apresentam elevados teores de ferro e fósforo, determinados por EDS; nas regiões escuras há cristais dendríticos integrados à matriz e ricos em alumínio, silício e sódio.

A caracterização química, dada pela composição elementar das amostras e determinada por EDS, é mostrada na Tabela 2. Comprova-se que a interação entre a tinta, com alto teor de óxido de ferro, e o esmalte leva a um

Tabela 1. Valores padrão para as variáveis de processo sobre as quais foram realizadas modificações para estudar sua influência sobre o resultado estético da placa.

Referência	DTP esmalte		Espessura da camada de esmalte	Fatores de recobrimento		Ciclo térmico
	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	Peso sólido (g/m^2)	Resolução (dpi)	Peso (g/m^2)	Grés porcelânico
STD	9,4	38,6	300	800	21,6	1195 °C

Tabela 2. Composição química global, determinada por EDS, do esmalte e da superfície do recobrimento, expressão como razão molar (mol de óxido / mol de Al_2O_3).

Padrão	$\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Recobrimento	0,57±0,02	0,51±0,02	3,95±0,02	0,76±0,02	0,49±0,01	0,16±0,04
Esmalte	0,49±0,01	0,28±0,01	5,19±0,04	0,53±0,04	-	0,38±0,08

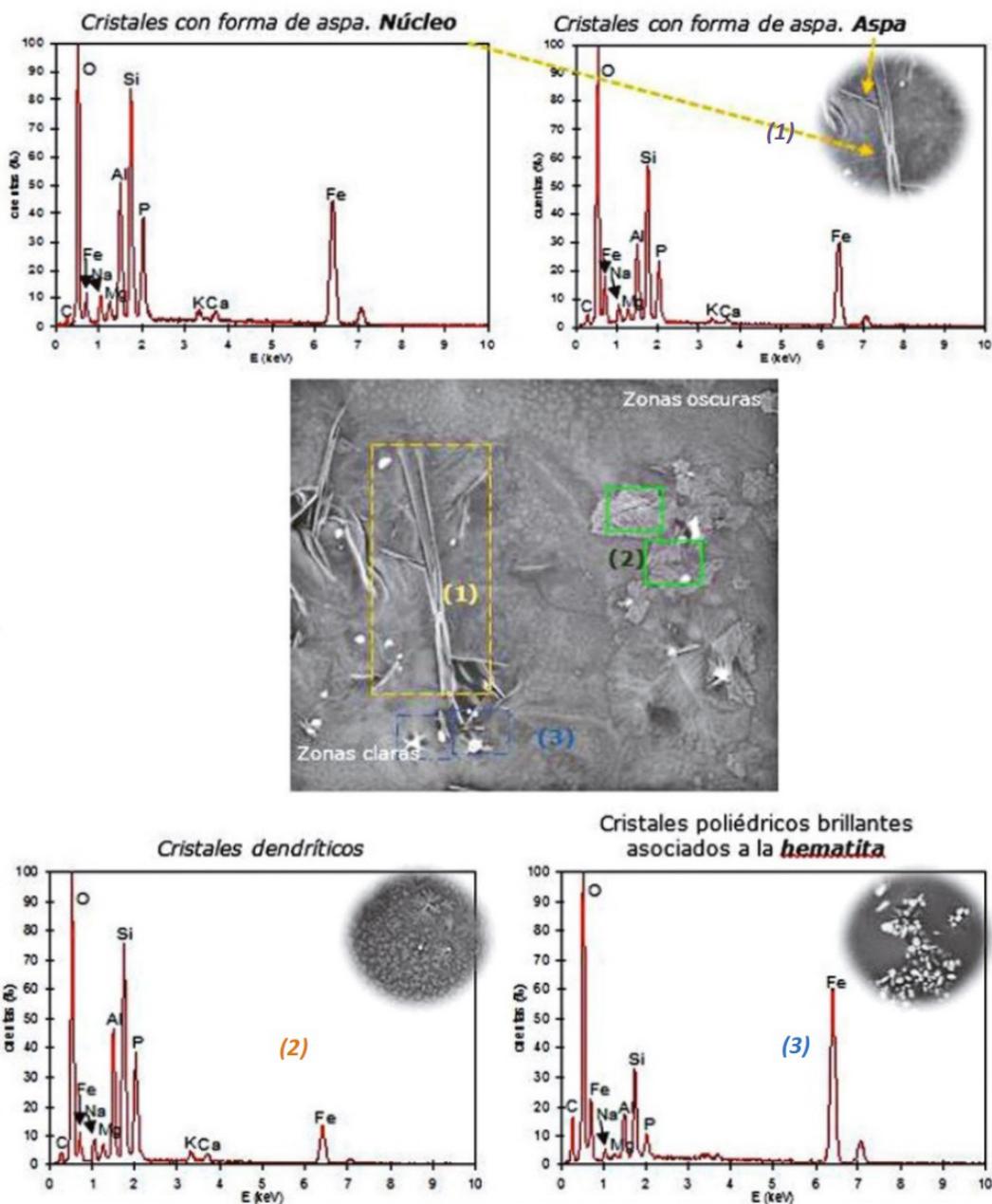


Figura 1. Aspecto e composição da superfície da amostra padrão.

enriquecimento da superfície com ferro e elementos alcalinos e alcalino-terrosos, enquanto o zircônio e o silício são diminuídos drasticamente. Este comportamento é consequência da cristalização superficial dos fosfatos mistos e de ferro, como já comentado.

4.1.2. Estudo da seção transversal para a análise interfacial

Pelo exame e análise do perfil de composição se observa uma interação entre a composição em óxidos da tinta e do esmalte, Figura 2, que varia de acordo com o peso de

aplicação de tinta na camada superficial, modificando assim as propriedades estéticas da peça. Pode-se assim deduzir a importância da difusão do ferro e o nível de penetração da tinta sobre as características do esmalte (porosidade e propriedades físico-químicas) e, portanto, sobre a composição da seção transversal das amostras de esmalte modificadas.

Estas interações entre ambas as camadas mostram que:

Há um enriquecimento em fósforo e elementos alcalinos e alcalino-terrosos próximo à superfície do recobrimento devido à cristalização de fosfatos;

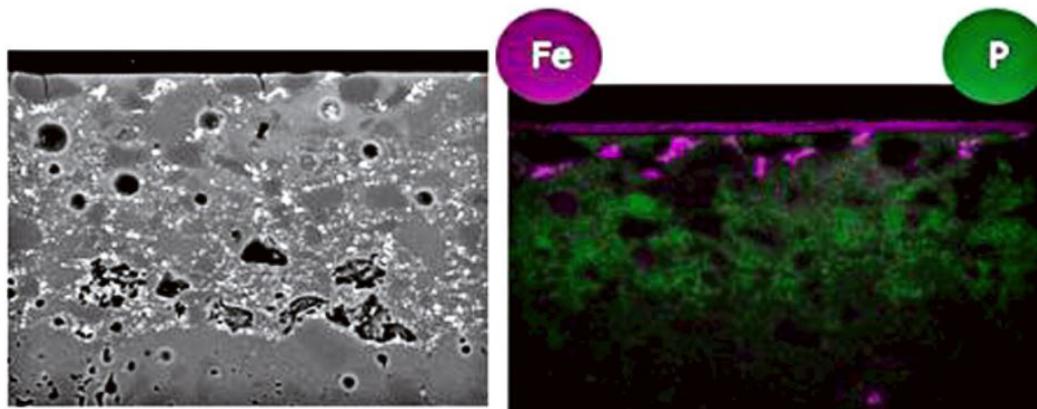


Figura 2. Aspecto e composição elementar da seção transversal da amostra padrão determinada pela técnica de perfil linear (line profile) e por mapeamento (mapping); MEV, ampliação de 1.200x.

Há penetração de óxido de ferro da tinta até aproximadamente 30 μm , formando aglomerados de cristais de hematita, que podem ser observados pelos dois picos correspondentes ao Fe no espectro de EDS. Esta penetração é produzida pela penetração da tinta através dos poros do esmalte. Além deste tipo de transporte, o ferro parcialmente dissolvido no esmalte difunde-se a maiores profundidades (60-90 μm);

A variação na quantidade de óxidos ao longo do perfil de composição (line profile) deve-se à natureza heterogênea do esmalte, de modo que quando se detecta a presença de partículas de quartzo, alumina, zircônia ou aglomerados de óxido de ferro, diminui obviamente o percentual dos óxidos restantes. Para contrapor este fenômeno, foi determinada a composição da fase vítrea em várias profundidades, comprovando-se que, exceto para distâncias inferiores a 10 μm , a composição da fase vítrea é praticamente homogênea.

4.2. Influência das variáveis de operação que afetam a composição superficial do revestimento

Para determinar a influência das características físico-químicas da superfície sobre o aspecto estético, resultantes da interação entre a tinta e o esmalte, foi preparada uma série de esmaltes modificando-se a resolução da impressão por jato de tinta, a distribuição do tamanho de partícula do esmalte que serve de substrato, e o ciclo de queima, de modo que a superfície resultante apresente uma composição química, mineralógica e estrutural distinta. Foram medidas as coordenadas cromáticas e o brilho para quantificar a variação do aspecto estético da superfície, e a análise dos resultados é apresentada a seguir.

4.2.1. Resolução da aplicação pela tecnologia jato de tinta

A modificação da resolução pela impressão jato de tinta repercute diretamente sobre o peso de tinta aplicada e modifica sensivelmente o aspecto dos revestimentos, tanto no que se refere ao brilho (Tabela 3 e Figura 5), quanto na cor. Estas mudanças estão relacionadas com as

reações de dissolução (quantidade de pigmento que não se dissolveu no esmalte) e de recristalização.

Observando-se os resultados, percebe-se que há um nível ótimo de tinta no qual a quantidade de ferro no esmalte é adequada para gerar uma superfície densa de recristalizações no meio do esmalte, que potencializa ao máximo o efeito metalizado. Acima deste ponto ocorre a saturação, que diminui o rendimento da reação, reduzindo assim o efeito metálico desejado.

4.2.2. Distribuição de tamanho de partícula do esmalte

Foram preparadas várias distribuições de tamanhos de partículas modificando-se as condições de moagem, sem variar a formulação da amostra padrão, com o objetivo de estudar a influência desta variável sobre a permeabilidade ou penetrabilidade da tinta no esmalte, e conseqüentemente sobre as características superficiais relacionadas com o aspecto estético da amostra.

O resultado mostrou uma evolução do aspecto estético com o aumento do peso de tinta aplicada (derivado da resolução empregada) para cada distribuição de tamanho do esmalte, deslocando-se desde tons vermelhos não-metálicos (falta de tinta) até um aspecto de grafite (tinta saturada), passando por uma zona de efeito metálico brilhante, Figura 6. No entanto, no caso de uma distribuição demasiado fina, não há um ponto ótimo para o desenvolvimento do efeito desejado.

A Figura 6 mostra como maiores DTPs de esmaltes com pouco peso de aplicação de tinta resultam em uma tonalidade avermelhada não-metálica e uma baixo índice de brilho. Porém, com maior quantidade da tinta, as propriedades estéticas melhoram, aproximando-se da zona de efeito metálico brilhante. Para distribuições mais finas pode-se alcançar a zona de efeito metálico com menor proporção de tinta que no caso de distribuições mais grosseiras. A passagem do aspecto avermelhado ao saturado (tipo granito) é obtida antes com este tipo de distribuição, mais fina. Esta é a razão de se considerar os tamanhos médios como ótimos, pois o aspecto estético das distribuições mais finas de esmalte é muito sensível

Tabela 3. Variação de composição e aspecto dos recobrimentos em função da resolução da impressão.

Referência	Peso do recobrimento (g/m ²)	Relação molar P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Relação molar Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	θ _M (GU)
STD -1	8,30	0,68±0,03	0,40±0,04	13,1
STD	16,6	0,76±0,02	0,49±0,01	70,9
STD +1	21,6	0,82±0,02	0,55±0,04	110,8
STD +2	35,0	0,77±0,03	1,08±0,03	86,3

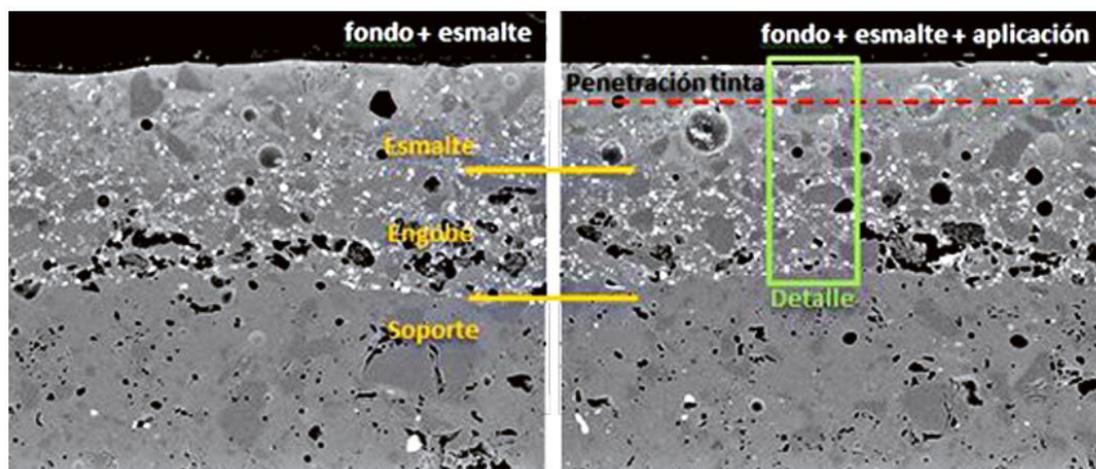


Figura 3. Seção transversal da amostra padrão determinada pela técnica de perfil linear (line profile) e por mapeamento (mapping); MEV, ampliação de 800x.

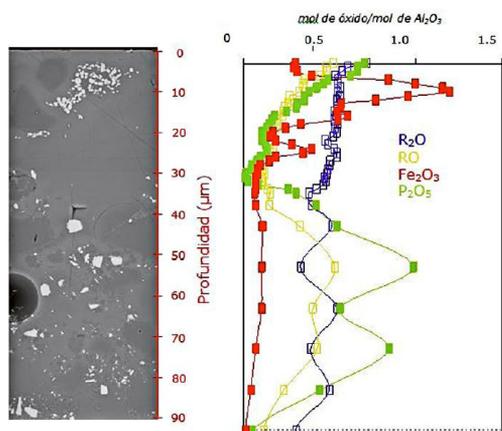


Figura 4. Detalhe do perfil de composição da amostra padrão; MEV, ampliação de 800x.

ao aumento de peso de tinta, e com uma pequena variação neste, a variação é maior.

Este fenômeno depende do tamanho de partícula da tinta, da distribuição de tamanho de partícula do esmalte e das propriedades físicas do meio fluido (tensão superficial e viscosidade). A influência da distribuição de tamanho de partícula do esmalte mostra que, à medida que esta é mais fina, reduz a relação entre o tamanho de partícula médio do esmalte e da tinta, diminuindo assim a penetração desta, como mostram as Figuras 7 e 8. Como resultado, tanto o efeito metálico como a saturação da tinta são obtidos

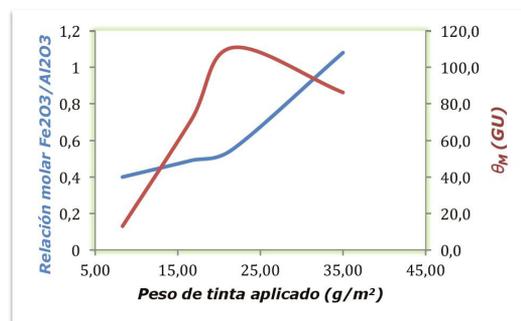


Figura 5. Correlação entre o brilho do esmalte e o peso de aplicação de tinta.

com uma menor concentração de ferro, como mostra a Figura 6. Portanto, se a camada de recobrimento não penetra suficientemente para que se produza a reação na interface, o efeito desejado não é obtido. Mesmo assim, um baixo peso de aplicação de tinta melhora as propriedades com relação a outras distribuições de esmaltes com tamanho de partícula maior.

4.2.3. Efeito do ciclo térmico

Segundo Rincón², as reações químicas de formação e dissolução dependem consideravelmente do ciclo térmico empregado. Confirmou-se neste estudo que um aumento do ciclo ou um aumento na máxima temperatura de queima produzem uma melhora nas cristalizações e, conseqüentemente, nas propriedades estéticas do esmalte, Figura 9.

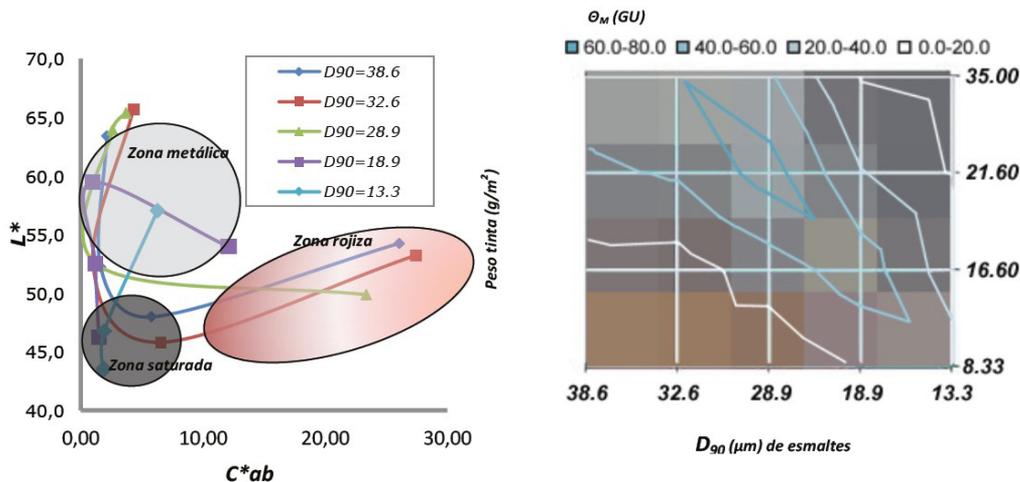


Figura 6. Evolução do brilho e das coordenadas cromáticas a distintos tamanhos de partícula, segundo o peso de aplicação da tinta.

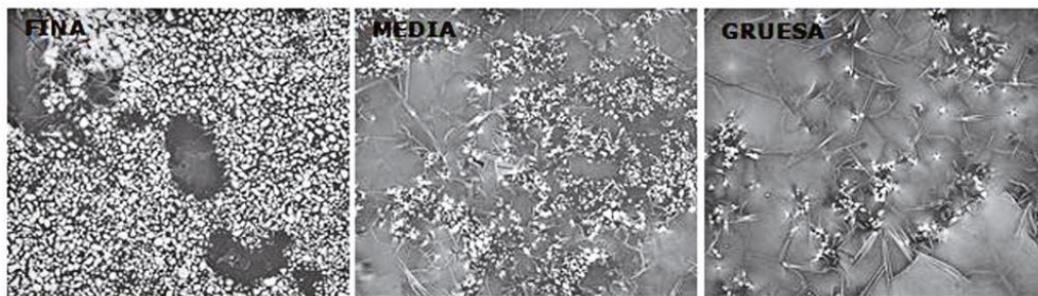


Figura 7. Aspecto superficial dos esmaltes com distintas DTPs, MEV 3.000x.

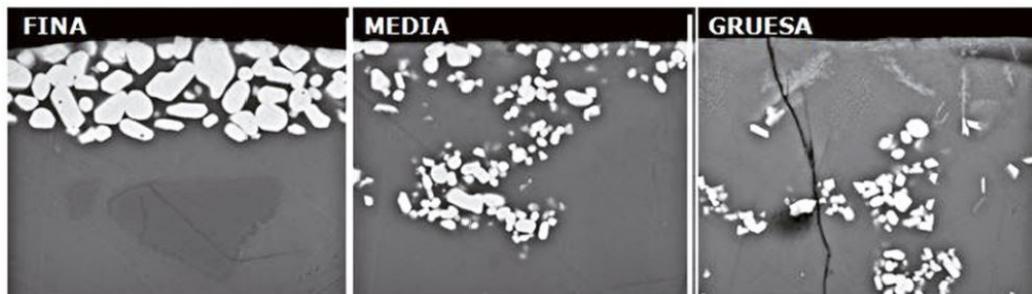


Figura 8. Aspecto da seção transversal dos esmaltes com distintas DTPs, MEV 15.000x.

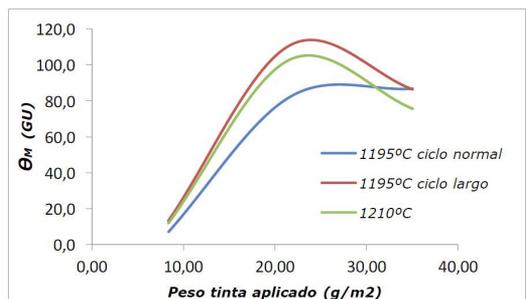


Figura 9. Correlação entre o brilho dos esmaltes submetidos a distintos ciclos térmicos segundo o peso de aplicação de tinta.

5. Conclusões

O motivo para a realização deste estudo foram dois, a necessidade de melhorar a eficiência no desenvolvimento do aspecto metálico, obtido pela interação da tinta com um esmalte de composição adequada, e constatar que podem ser obtidas cristalizações semelhantes àquelas quando se aplica uma só camada, buscando-se assim a otimização das variáveis de processo mais importantes. Os resultados do estudo confirmam a hipótese de há uma relação estequiométrica entre o fósforo e o ferro na superfície, que otimiza o desenvolvimento do efeito metálico sobre a peça. Para tanto, é necessário controlar os parâmetros do

processo que influenciam a penetração do recobrimento e, conseqüentemente, controlar as reações químicas que resultam no aparecimento de uma cristalização de fase identificada com um forte brilho metálico.

A qualidade do aspecto metálico depende da relação entre a concentração de óxido de ferro e de fosfatos ao longo do perfil de composição segundo a quantidade de tinta aplicada como recobrimento. Com relação aos fatores de processo estudados, quanto mais fina é a distribuição de tamanho de partícula do esmalte, mais cedo é obtida a saturação da cor devido à baixa permeabilidade do esmalte mais fino. Um aumento na duração e temperatura do ciclo de queima melhora a nucleação e crescimento dos cristais integrados na matriz vítrea.

Com os resultados obtidos conclui-se que é possível controlar a reação interfacial esmalte-tinta, com o objetivo de melhorar o efeito metalizado, sendo possível determinar o tipo de cristalização produzida por meio da caracterização microestrutural do esmalte.

Referências

1. SAMCA. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por inyección. ES 2 396 399, pres. 2011/08/22/, publ. 2013/02/21.
2. RINCÓN, J. M. Características especiales de los sistemas vítreos aplicables a la producción de nuevos esmaltes cerámicos. Dins: Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Castellón, Spain: Faenza Editrice Ibérica, 1992. 13-38.
3. CABRERA, M. J. et al. Obtención de esmaltes de aspecto metálico en baldosas fabricadas por monococción. Proceedings of the Congress Qualicer 2006, Castellón, Spain, P. BC 261-273.
4. PÉREZ, J. et al. Obtención de efecto metálico de gran calidad mediante el empleo de pigmentos sintéticos. Proceedings of the Congress Qualicer 2008, Castellón, Spain, P. BC 123-139.
5. SILIGARDI, C. et al. Caratterizzazione di smalti ferro-metallici apiombici. **Ceramica Informazione**, v. 464, 716-721, 2008.
6. CASASOLA, R. et al. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review. **Journal of Materials Science**, v. 47, 553-582, 2012.
7. PEKKAN, K. et al. Production of metallic glazes and their industrial applications. **J. Australian Ceramic Society**, v. 51, n. 1, 110-115, 2015.