

Vidrados Vitro-Cerâmicos para Queima Rápida

Cristina Leonelli e Tiziano Manfredini

Departamento de Química, Universidade de Modena

Via Campi, 183, 41100 Modena, Itália

E. mail manfredini@imoax1.unimo.it

Resumo: A mudança na tecnologia de queima da tradicional briqueira para o processo de monoqueima rápida envolveu diferentes formulações e composições de vidrados baseados em novos tipos de vidros. Considerando-se as propriedades químicas e físico-químicas, os vitro-cerâmicos parecem ser adequados para a obtenção de bons vidrados para revestimentos. Recentemente, alguns vidrados industriais baseados nos sistemas clássicos $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ encontraram aplicações práticas como vidrados para queima rápida de revestimentos, resultando em pisos cerâmicos com acentuada resistência à abrasão e ao desgaste e melhores propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Vitro-Cerâmicas, Vidrados, Revestimentos, Queima Rápida

Introdução

Os setores de pisos e azulejos têm tido um grande desenvolvimento durante os últimos dez anos com a introdução de novas tecnologias (moagem a úmido, spray drying, prensagem a alta pressão, secagem a rolos, queima rápida, etc...), automação, e fluxo integrado de produção no processo de manufatura^{1,3}. As mudanças drásticas na tecnologia de queima envolvendo diferentes formulações e composições de vidrados, baseados em novos tipos de vidros⁴, e a progressiva redução do ciclo de queima não poderia ser obtida se novas tecnologias de esmaltação e vidrados adequados não tivessem sido desenvolvidos conjuntamente.

A demanda de alta qualidade para as superfícies esmalgadas tem propiciado a obtenção de fritas com melhores propriedades técnicas e estéticas. A necessidade de projetar produtos para as condições de uso, e a contínua demanda por vidrados com características especiais, levaram a considerar a utilização das vitro-cerâmicas ou seus componentes predominantes.

Até o momento, sistemas vitro-cerâmicos nunca tinham sido suficientemente usados na indústria de revestimentos cerâmicos, sendo utilizados apenas como componente para obtenção de vidrados opacificados ou mates^{5,8}. O aumento que têm ocorrido nos últimos anos na pesquisa, desenvolvimento e fabricação desses novos materiais, e suas excelentes propriedades mecânicas, químicas e óticas têm tido repercussões positivas nos vidrados cerâmicos⁴.

Considerando-se as exigências da indústria de revestimentos cerâmicos e a necessidade de projetar-se vidrados cerâmicos para revestimento para uso na nova tecnologia de monoqueima rápida, o objetivo deste artigo é visualizar as aplicações práticas de diferentes sistemas vitro-cerâmicos utilizados como vidrados de revestimento, e em particular: a) mostrar as mais importantes exigências tecnológicas e do produto que os sistemas vitro-cerâmicos deverão possuir para serem considerados como candidatos a serem utilizados como recobrimento vitro-cerâmico para revestimentos; e b) alguns resultados em aplicações industriais de sistemas vitro-cerâmicos na produção de revestimentos.

Vidrados Vitro-cerâmicos para Queima Rápida

Materiais vitro-cerâmicos são sólidos policristalinos contendo fase vítrea residual, preparados pela fusão do vidro e conformação deste em produtos que são então submetidos a cristalização controlada. Eles são especialmente úteis em função de suas características técnicas, incluindo uma grande faixa de combinações não usuais de propriedades dependendo das propriedades da fase cristalina e da fase vítrea residual⁹. Muitos sistemas vitro-cerâmicos apresentam características peculiares que os fazem interessantes para aplicações industriais e todas as suas características claramente indicam que os materiais vitro-cerâmicos são muito adequados, em particular, para a preparação de vidrados para pisos e azulejos, uma vez que podem suportar o desgaste e tensões mecânicas elevadas.

A utilização prática dos sistemas vitro-cerâmicos não é fácil com a tecnologia de queima rápida em uso, porque eles requerem um processo controlado de nucleação e crescimento em temperaturas elevadas e sinterização em presença de fase líquida com formação de uma estrutura microcristalina muito compacta em tempo relativamente curto. Para projetar vitro-cerâmicas como vidrados para revestimentos um grande número de fatores devem ser levados em consideração¹⁰. Para verificar a possibilidade de satisfazer as condições acima citadas, uma pesquisa sistemática tem de ser realizada em um laboratório com equipamentos sofisticados que não são facilmente encontrados em uma planta industrial. Na prática a caracterização de vidros temperados e dos materiais cristalizados necessitam de investigação através de análise térmica e termomecânica (DTA e Dilatometria), difração de raios-X (XRD), espectroscopia de reflexão especular (IR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) para caracterização microestrutural e microanálises.

Características de Vidrado Vitro-cerâmicos

Tomando-se em conta os requisitos necessários para o projeto de vidrados vitro-cerâmicos de revestimento para monoqueima rápida, aplicações industriais de diferentes vidros foram desenvolvidas utilizando os sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ^{10,14}. O sistema aluminossilicato de lítio apresenta uma grande faixa de coeficientes de expansão térmica (de valores negativos a positivos) devido à possibilidade de criar solução sólida com quartzo; silicatos de sódio e magnésio podem cristalizar facilmente em diferentes formas, wolastonita e diopsita sendo as mais comuns, e têm boas características para ciclos de monoqueima juntamente com o baixo custo das matérias-primas; e os aluminossilicatos de magnésio apresentam cristais de cordierita com alta dureza e resistência mecânica e baixa expansão térmica.

Cristalização controlada dos vidros originais pertencentes ao sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, (Fig. 1), produz solução sólida de β -espodumênio ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$).

Algumas formulações industriais de vidros (também contendo os mais comuns óxidos nucleadores) especificamente escolhidos para unir-se ao corpo cerâmico e emprestar aos materiais vitro-cerâmicos as propriedades necessárias, têm encontrado aplicação prática como vidrados para revestimentos, resultando pisos cerâmicos com acabamento fino^{11,13} (com marca de fábrica “Enduro”) possuindo acentuada resistência à abrasão e ao desgaste e com propriedades mecânicas melhoradas (Tabela 1) e baixa expansão térmica.

A pesquisa fomentou procedimentos inovadores de produção, envolvendo esmaltação sobre um corpo de revesti-

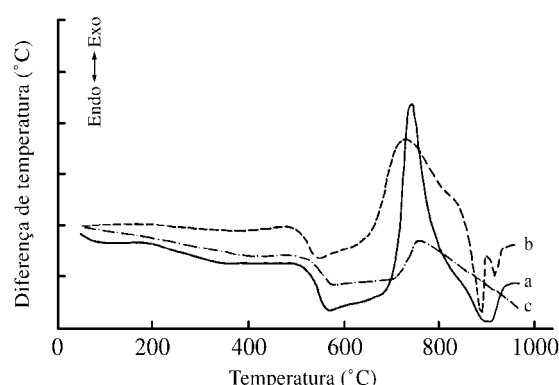


Figura 1. Curvas DTA de três vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ usados como vidrados de revestimentos¹¹ (20 °C/min).

mento incandescente¹³, conhecido como “Firestream”; o corpo do revestimento é queimado em uma primeira seção do forno com eliminação completa de todos os gases, e então o corpo incandescente encontra uma cascata de partículas de vidro especial pré-fundidas, que forma a camada de vidrado absolutamente compacta, e de espessura uniforme. Na segunda parte do forno o vidrado forma uma estrutura cristalina que dá ao vidrado sua dureza. Através deste novo processo de queima rápida de uma etapa obtém-se um vidrado vitro-cerâmico extremamente denso, caracterizado por uma textura cristalina entrelaçada de cristais de 1-5 μm de β -espodumênio (ss) unidos por uma fase vítrea (Fig. 2). A taxa de cristalização, tamanho de cristal, expansão térmica e outras propriedades físicas do vidrado podem ser alteradas através de mudanças na composição química da fase vítrea residual¹¹.

Os sistemas $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ podem gerar um grande número de fases cristalinas, entre elas diopsita ($\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) e cordierita ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$). Tais fases são dispersas no material vitro-cerâmico com diversas aplicações industriais. Formulações de vidros pertencentes aos dois sistemas estudados são capazes de produzir vitro-cerâmicas com cristalização de cordierita e diopsita por devitrificação^{12,15}. A adição de grandes quantidades dessas formulações de vitro-cerâmicas

Tabela 1. Principais propriedades mecânicas medidas em diferentes tipos de revestimentos industriais.

Tipo de resistência do revestimento	Microdureza (Kgf/cm ²)	Abrasão (EN 154)
vidrado vitro cerâmico $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	630	V
Revestimento Porcelanizado	631	III
Vidrado Al_2O_3	597	IV
Vidrado mate TiO_2	600	III
Vidrado mate ZrSiO_4	542	IV

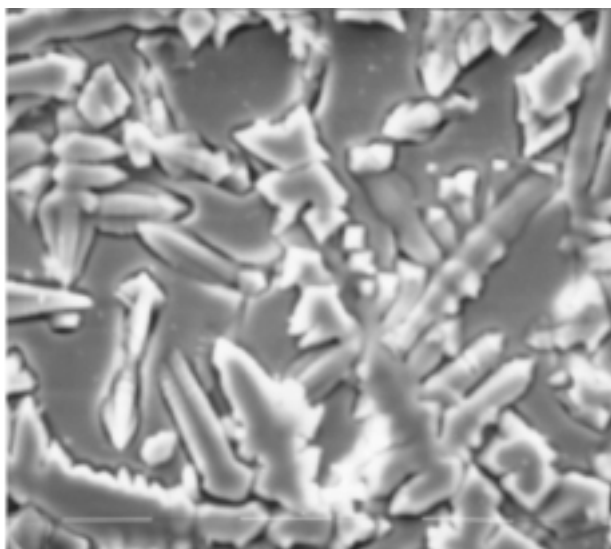


Figura 2. Micrografia (SEM) de um vidrado vitro-cerâmico do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (1250x).

a vidrados cerâmicos tradicionais facilita a cristalização. Os vidrados finais assim obtidos foram extremamente densos e caracterizados pela presença de uma quantidade relevante de fase cristalina imersa em uma matriz vítrea residual (Fig. 3).

Este processo também toma lugar sobre as condições de tratamento térmico similar às condições de queima em fornos industriais usados em todo o mundo para revestimentos de monoqueima. Composições de vidrados baseadas em vitro-cerâmicas têm aumentado as propriedades técnicas dos vidrados com relação ao manchamento, dureza superficial e porosidade após abrasão. Os valores obtidos com o Método PEI (de acordo com European Standard EN 154), variam do Grupo 3 ao Grupo 5, dependendo do

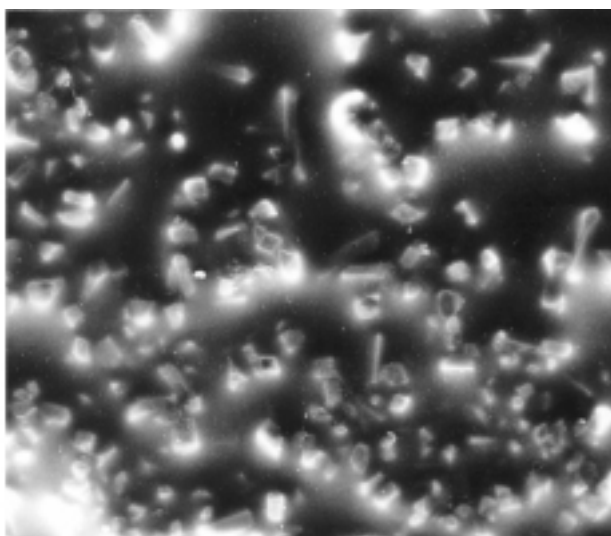


Figura 3. Micrografia (SEM) de um vidrado vitro-cerâmico do sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (1250x)¹².

tipo comercial. Vidrados desenvolvidos para o carregamento duplo de revestimento de “homogeneidade granito” estão em estágio experimental avançado¹².

Estudos preliminares^{10,12} demonstraram a possibilidade de sucesso para uso em tecnologias convencionais de queima rápida através do uso de vidrados pertencentes ao sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Vidrados obtidos pela utilização de 10-40% em peso de fritas industriais típicas, juntamente com as composições vítreas correspondendo ao sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, na esmaltação de revestimentos, mostrou uma tendência evidente para a cristalização, garantindo uma boa adesão do vidrado ao suporte argiloso e uma porosidade superficial mínima do vidrado, tomando lugar nos espaços entre cristais vitro-cerâmicos. A caracterização da camada vitro-cerâmica obtida, através de observações microestruturais e análise das fases cristalinas, mostraram em muitas composições nucleadas e não nucleadas camadas completamente cristalizadas com a presença de cristais de 2-3 μm nos quais a fase cordierita estava presente. O ciclo rápido favoreceu também o crescimento de cristais de forsterita juntamente com cordierita. Como uma tendência geral do formato, todas as composições apresentaram a presença predominante de fases de silicatos, como esteatita e forsterita¹⁰.

Conclusões

O uso de sistemas vitro-cerâmicos como componentes de vidrados, quando comparados aos vidrados tradicionais que consistem quase completamente de componentes vítreos, aumentam as propriedades mecânicas, a capacidade de recobrimento, as resistências químicas e de abrasão.

Os sistemas de aluminossilicatos de lítio apresentam uma grande faixa de coeficientes de expansão térmica (a expansão térmica pode ser variada em campo vasto) devido à possibilidade de criar solução sólida com quartzo de β -espodumênio sintético; silicatos de cálcio e magnésio podem cristalizar facilmente em diferentes formas, sendo a diopsita a mais comum, e têm boas características para ciclos de monoqueima juntamente com o baixo custo das matérias-primas; aluminossilicatos de magnésio apresentam cristais de cordierita com alta dureza e resistência mecânica e baixa expansão térmica. Todos esses sistemas podem adaptar-se às características dos corpos cerâmicos mais comuns.

Uma alta velocidade de cristalização em alta taxa de aquecimento é de fundamental importância para a aplicação destes materiais na indústria cerâmica e os processos de queima devem ser projetados para adaptar e combinar soluções técnicas e científicas, para melhoria dos aspectos químicos e físicos do processo de queima e das características dos produtos obtidos. Novas tecnologias, como esmaltação em corpos de revestimento incandescentes

incorporam muitas das vantagens das várias tecnologias de queima.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao C.N.R. e ao M.U.R.S.T. da Itália pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Biffi G. e Mas A. - *Italia, Brasile e Spagna: Paesi Maggiori Produttori di Piastrelle Ceramiche a Confronto*, Ceramurgia, 17[5], 171-182(1987).
2. Manfredini T. and Pellacani G.C. - *Tile Whiteware*, pp. 925 - 29 in "Ceramic and Glasses", Edited by ASM International, Metals Park, OH, 1991.
3. Brusa A. and Bresciani A. - *Technology an Ceramic Plants. The Past, the Present and the Future. Part I, The Tile*, pp. 893 - 903, Proc. III Euro-Ceramics, vol. II, Edited by P. Duran and J. F. Fernandez, Faenza Iberica Ed., 1993.
4. Amoros, J.L. - *Glazes for Ceramic Wall and Floor tiles: Evolution and Perspectives*, Tile & Brick Int., 9⁵ 273 - 278, 1993
5. Shteinberg Y.G., Torn E., Merezhinskii K.Y. and Milyukow E.M. - *Effect of Firing Time on the Microstructure os Opacified Zirconia-Containing Glazes for Wall Tiles*, Silikattechnik, 36, 231 - 34, 1985.
6. Shteinberg, Y.G., Tyurin, E.Y., Trofimov, V.B. and Milyukov, E.M. - *Cerium Glass-Ceramic Coatings for Ceramic Tiles Subjected to Rapid Low Temperature Firing*, Steklo Keram., 1225 - 26, 1988.
7. Tuern E., Steinberg J., Trofimov V. and Averyanov, V. - *New White-Opaque Building Ceramic Glazes With Titania*, Sprechsaal, 126, 479 - 83, 1993.
8. Ryshchenko, M.I., Lisachuk, G.V., Trusova, Y.D., Fedorenko, E.Y. and Lesykh N.F. - *Effective Manufacture of polyfunctional Glass-Ceramic Coatings*, Khim. Prom-st., 11580 - 86, 1993.
9. Strnad, Z. - "Characteristics of Glass-Ceramic Materials" in "Glass Ceramic Materials", in Glass Science & Technology, Vol. 8, Edited by elsevier, Amsterdam, The Netherland, 1986.
10. Barbieri L., Leonelli C. and Pellacani G.C. - *Glass-Ceramics as Tile Glazes*, Mats. Eng., in press, 1996
11. Leonelli C., Manfredini, T.; Paganelli, M.; Pellacani G.C., Amoros J. L., Enrique J. E. and Jose, M. - *$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Me (II)O}$ Glass-Ceramic Systems for Tile Glaze Applications*, J. Am. Ceram. soc., 74⁵ 983 - 87, 1991
12. Leonelli, C.; Manfredini, T.; Pellacani, G.C.; Siligardi, C.; Baldi, G.; Generali, E.; Frassinelli, L. and Svicher, C. - *Sitemi vetro-ceramici come componenti di nuovi smalti per piastrelle*, Ceram. Infor., XXVIII (12) 729 - 35, 1993.
13. Marazzi, F. - *The Development of a Technology*, Int. Ceram. J., XI³ 23- 32, 1993.
14. Barbieri, L., Leonelli, C. and Manfredini, T. - *Thechnological and product requirements for fast firing of glass-ceramic glazes*, Proc. Amer. Ceram. Soc. In press, 1996
15. Baldi, G.; generali, E.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; Pellacani, G.C.; siligardi, C. - *Effects of Nucleating Agents on Diopside Crystallization in New Glass-Ceramics for Tile Glaze Applications*, J. Mart. Sci., 30 3251 - 55, 1995.