

Interação entre Camadas de Esmalte Durante a Queima: Resistência Química dos Vidrados Resultantes

**A. Escardino¹, J.L. Amorós¹, A. Gonzalbo¹,
M.J. Orts¹, F. Lucas² e A. Belda²**

¹Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC)

Associação de Pesquisa das Indústrias Cerâmicas

Universidade Jaume I. Castellón - Espanha

²Fritta, S.L.

Resumo: Os vidrados dos revestimentos cerâmicos são obtidos aplicando-se fritas, ou uma mistura destas entre si ou com agregados cristalinos, na forma de suspensão aquosa ou orgânica (serigrafia), ou por via seca, na forma de granilha, sobre uma camada de esmalte base, que é queimada a seguir. Durante a queima, os componentes das camadas aplicadas podem dar lugar a fases líquidas (fundidos) e cristalinas de diferentes tipos, que podem interagir entre si por meio da difusão de seus componentes. O grau de difusão depende da composição das matérias-primas, da viscosidade do fundido e do ciclo térmico utilizado na queima. Neste trabalho se estudada o efeito da interação entre as fases que constituem a camada de composição heterogênea citada, sobre a resistência dos vidrados resultantes ao ataque químico dos vidrados resultantes.

Palavras-chaves: esmaltes, granilhas, serigrafia, ataque químico

1. Introdução

Os revestimentos cerâmicos estão submetidos, durante o uso, ao contato com produtos de limpeza que podem conter produtos químicos agressivos. O comportamento dos revestimentos esmaltados submetidos a ataques químicos é determinado pelas características do vidrado que os recobre e é avaliado por ensaios realizados diretamente sobre o produto acabado, de acordo com métodos normatizados. Tais métodos consistem em aplicar determinados reagentes químicos sobre a superfície esmaltada¹. O resultado destes ensaios proporciona informação empírica sobre o comportamento dos vidrados, mas não permite prever como uma modificação de sua composição influirá sobre a sua resistência a ataques químicos.

Nos vidros de silicato o ataque ácido é produzido através dos íons hidroxônio (H_3O^+) que extraem os íons modificadores da rede^{2,3} deixando uma camada externa de gel de sílica de onde foram lixiviados os cátions alcalinos e alcalinoterrosos. Esta camada, como consequência da

lixiviação, apresenta uma contração que resulta em um gretamento, e, em alguns casos, em uma “escamação” da superfície⁴. Se o ataque é produzido por um ácido orgânico com efeito quelante (cítrico, láctico, oxálico, ...), o efeito pode ser mais agressivo em alguns casos devido à formação de complexos solúveis com alguns dos cátions extraídos, aumentando sua velocidade de lixiviação⁴⁻⁶. O ataque básico (alcalino) leva à dissolução da rede de SiO_2 através da quebra das ligações Si-O-Si⁷.

O efeito dos diversos óxidos componentes sobre a resistência química dos vidros foi estudado por diversos autores^{2,8,9}. Em linhas gerais, o vidro de sílica é bastante resistente ao ataque de ácidos, mas esta resistência diminui com a incorporação de modificadores de rede, aumentando rapidamente sua tendência a lixiviar-se à medida que a quantidade de sílica diminui⁴. Os diferentes mecanismos de ataque ao vidro, dependendo do pH da solução em contato com o mesmo, permitem concluir que os vidros com elevados teores de modificadores serão resistentes aos pro-

cessos de dissolução da rede ($\text{pH} > 9$), e os vidros com elevados teores de formadores serão resistentes aos processos de redução da alcalinidade¹⁰.

A diminuição da resistência ao ataque ácido provocada pelos modificadores de rede é tanto maior quanto menor for a sua intensidade de campo. A substituição de alcalinos por alcalinoterrosos geralmente resulta em vidros mais resistentes, tendo já sido descrito o efeito estabilizador do cálcio e do zinco sobre a rede vítrea em alguns sistemas^{11,12}. O aumento dos teores de Al_2O_3 e B_2O_3 aumenta a resistência do vidro à redução da alcalinidade, até que se alcance uma determinada proporção, a partir da qual, os vidros se tornam mais suscetíveis ao ataque de ácidos^{8,10,13}. A adição de ZrO_2 aumenta a resistência química dos vidros de silicato^{9,14,15}.

Os vidrados cerâmicos apresentam maior diversidade do que os vidros, e podem ir desde vidros homogêneos até materiais formados por várias fases cristalinas embebidas em uma matriz vítrea na qual, por sua vez, pode ocorrer uma separação de fases líquidas imiscíveis. O ataque químico a um vidrado cerâmico pode atuar sobre qualquer um de seus componentes, sendo aplicáveis, em princípio, muitos dos resultados obtidos para os vidros. É necessário considerar que, na maioria dos vidrados, o ataque químico não é homogêneo por que sua microestrutura também não é homogênea, e que essa microestrutura pode alterar-se (em função do tipo e proporção das fases cristalinas ou vítreas presentes e, conseqüentemente, a composição do vidro residual) ao se modificar o tratamento térmico ou o tamanho das partículas dos componentes, ou interação entre si os diversos materiais presentes.

2. Experimental

Foram preparadas quatro suspensões de esmalte para serem utilizadas como bases (B1 a B4), três tintas serigráficas (S1 a S3), duas suspensões de esmalte para aplicação à campana (C1 e C2) e duas fritas em forma de granilhas (G1 e G2). Na Tabela 1 estão detalhados os com-

ponentes vítreos e cristalinos que fazem parte de cada um desses materiais.

Os esmaltes base foram aplicados por campana sobre os suportes de pavimentos crus. Sobre estas bases foram aplicados, de acordo com cada caso, as tintas serigráficas, as suspensões de esmalte e uma mistura com 50% das granilhas G1 e G2. As peças foram queimadas em um forno industrial com o ciclo térmico utilizado para a queima de peças de pavimento com suportes com cor de queima clara, com temperatura máxima entre 1160 °C e 1170 °C. A superfície do vidrado obtido pela aplicação de G1 e G2 foi polida em um equipamento de laboratório.

Determinou-se a resistência dos vidrados ao ataque com HCl concentrado e ácido láctico, seguindo-se o método descrito na norma técnica¹. A microestrutura dos vidrados foi observada com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com unidade de microanálise por dispersão de energias de raios X.

3. Resultados

3.1 Vidrados Obtidos a Partir dos Esmaltes Base

Na Tabela 2 podem ser observados os resultados do ataque ácido dos vidrados obtidos com as bases B1 a B4.

O vidrado B1 (Fig. 1) contém zirconita (partículas claras na fotografia), coríndon, caulim e quartzo, assim como componentes cristalinos. As matérias-primas vítreas são uma mistura de frita branca de zircônio e cristalina. O vidrado resultante não é atacado, por um lado, devido ao elevado teor de sílica da frita tipo “cristalina”, que se reforça pela dissolução parcial do quartzo e, por outro lado, pela presença de zirconita na fase vítrea.

A base B2 foi obtida com uma frita “cristalina”, a princípio pouco atacável, misturada com quartzo, zirconita e coríndon. A proporção de fase vítrea nesta base é maior do que na B1 (Fig. 2).

Devido as suas características, o vidrado resultante não deveria ser atacado, porém se obtém uma classificação

Tabela 1. Componentes das misturas utilizadas para a obtenção dos vidrados.

Misturas	Componentes vítreos	Componentes cristalinos
B1	frita opaca de zircônio e frita “cristalina”	caulim, quartzo, zirconita, coríndon
B2	frita “cristalina”	caulim, quartzo, zirconita, coríndon
B3	frita opaca de zircônio	caulim, quartzo, zirconita, coríndon
B4	frita mate de bário	feldspato, quartzo, zirconita, coríndon
S1	frita mate de bário e zinco	wolastonita, quartzo, caulim
S2	frita opaca de zircônio	caulim, zirconita
S3	frita mate de bário	Caulim
C1	frita mate de bário	wolastonita, feldspato, caulim
C2	frita cristalina	wolastonita, feldspato, caulim
G1	frita de zircônio e cálcio	—
G2	frita mate de bário	—

GHB. Ao observar-se a superfície do vidro tratado com HCl (Fig. 3) e com ácido láctico, pode-se perceber que o ataque ocorreu na interface entre as partículas de coríndon (que são aglomerados porosos de partículas muito finas) sendo que o ataque pode ter ocorrido tanto nas partículas de coríndon como no vidro resultante da sua reação com o fundido. De acordo com a bibliografia^{8,13}, o alumínio aumenta a resistência química do vidro, exceto quando adicionado em proporções muito elevadas. Neste caso é produzida uma mudança na coordenação deste óxido, resultando num vidro atacável.

A base B3 contém uma frita opaca de zircônio com adição de quartzo, zirconita e coríndon, sendo os dois últimos com partículas muito finas. No vidro resultante (Fig. 4), observa-se estas fases cristalinas junto dos cristais aciculares do zirconita devitrificado à partir da frita. Este vidro não é tão atacável quanto o B1.

A base B4 foi obtida a partir de uma frita mate de bário

sem a adição de materiais cristalinos. A superfície do vidro obtido está totalmente coberta por cristais de aluminossilicatos de bário, formando uma textura rugosa com muito pouca fase vítrea, na qual permanecem alguns poros abertos devido ao fato de que a cristalização massiva (no volume e não na superfície) fez com que a sinterização parasse (Fig. 5)¹⁶.

O ataque sofrido com o ácido clorídrico é relativamente leve, como pode ser observado na Fig. 6, e parece se dar sobre a fase vítrea. O ácido láctico não altera a microestrutura do vidro.

Tabela 2. resultados do ataque ácido dos vidrados obtidos com as bases B1 a B4.

	B1	B2	B3	B4
Ácido láctico 5%	GHA	GHB	GHA	GHA
HCl 18%	GHA	GHB	GHA	GHB

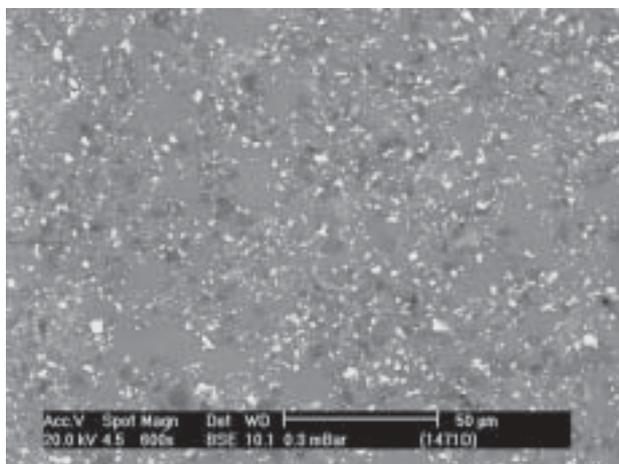


Figura 1. Superfície do vidro obtido com B1.

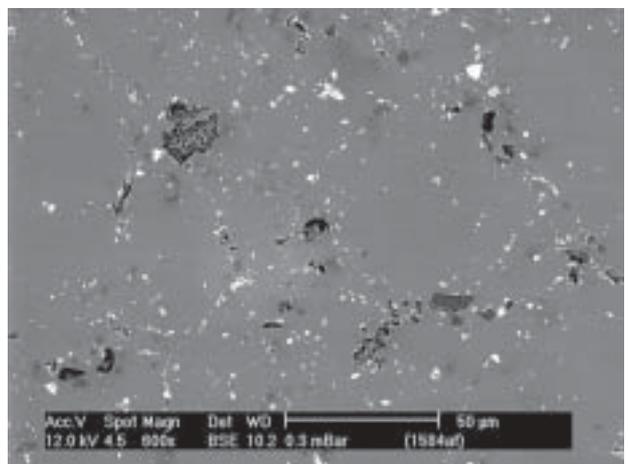


Figura 3. Superfície da base B2 atacada por HCl.

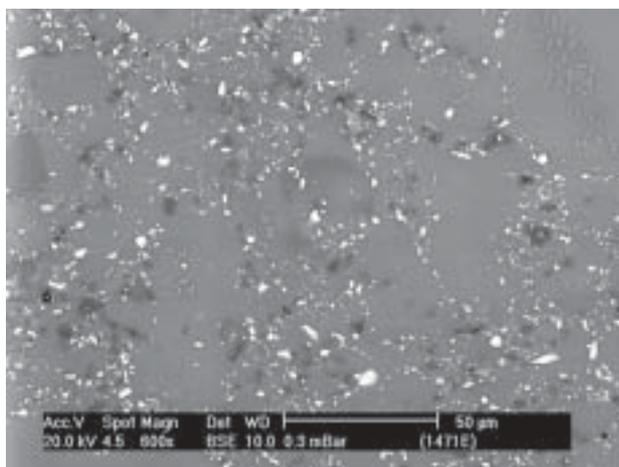


Figura 2. Superfície da base B2.

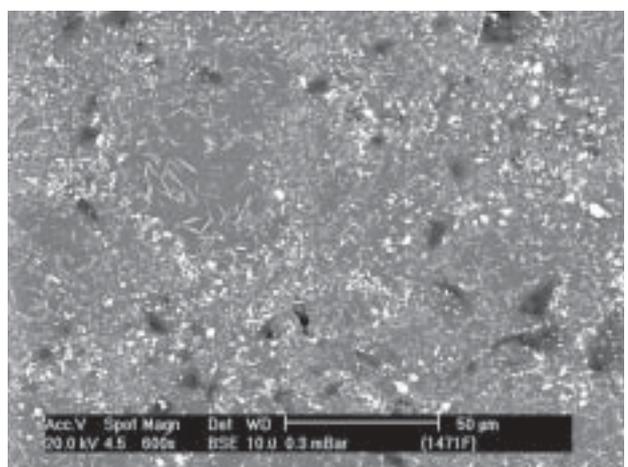


Figura 4. Aspecto da superfície do vidro obtido com a base B3.

3.2 Vidrados Obtidos Por Aplicação Serigráfica

3.2.1 Influência da serigrafia sobre a atacabilidade dos vidrados resultantes

Para analisar a influência da aplicação serigráfica sobre a resistência ao ataque ácido dos vidrados resultantes, das bases anteriores foi selecionada a B4 por ter composição próxima à dos mates de bário industriais e apresentar uma resistência moderada ao ataque dos ácidos. Sobre esta base foram aplicadas as três serigrafias descritas na seção 2. A Tabela 3 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao ataque dos ácidos clorídrico e lático.

A serigrafia S1 consiste em uma mistura de uma frita mate de bário e zinco com wolastonita, quartzo e caulim. O vidro resultante de sua aplicação sobre B4 (Fig. 7) contém aluminossilicatos de bário cristalizados e anortita, sendo esta última procedente da reação do caulim com o cálcio da fase vítrea. Na superfície do vidro que sofreu ataque químico (Fig. 8) é possível observar que, para os dois ácidos, o ataque ocorreu na fase vítrea, lixiviando os cátions modificadores e deixando um esqueleto de gel de sílica gretado².

Na seção transversal do vidro que sofreu ataque químico (Fig. 9), é surpreendente que o ataque não tenha ocorrido somente nas camadas mais superficiais, mas também lixiviou a matriz vítrea numa espessura de 40 a 50 μm , enquanto que permaneceram os cristais e o caulim inicialmente adicionados. Ao comparar com a seção do vidro original (Fig. 10), é possível observar que o ataque afeta toda a espessura da serigrafia, parando na base, com a qual parece não ter reagido.

O vidro obtido com S2 não sofreu ataque de nenhum dos dois ácidos. Na superfície (Fig. 11), pode-se observar uma elevadíssima proporção de cristais de zirconita e uma fase vítrea residual que não é atacável. Na seção transversal (Fig. 12), observa-se uma faixa de interação de aproximadamente 15 μm de espessura, na qual a cristalização dos aluminossilicatos de bário da base B4 foi inibida. Entretanto, esta região de interação não alcança a superfície da peça e as propriedades químicas do vidro são as correspondentes às da serigrafia.

A superfície do vidro obtida com S3 (Fig. 13) está repleta de aluminossilicatos de bário. Na peça atacada (Fig. 14) parece que foram eliminados alguns cristais, ainda que a aureola de vidro que os rodeia pudesse ter sido atacada, facilitando seu desprendimento. Devido à crista-

Tabela 3. Resultados do ensaio de resistência ao ataque de ácidos.

Base	Serigrafia	HCl 18%	Ac. Lático 5%
B4	S1	GHB	GHB
	S2	GHA	GHA
	S3	GHB	GHA

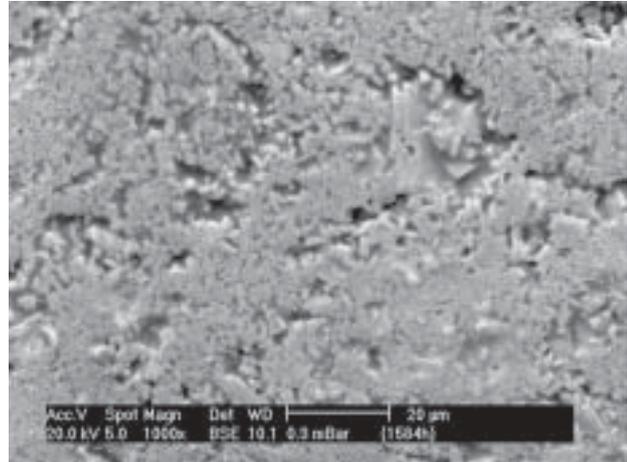


Figura 5. Superfície do vidro obtido com a base B4.

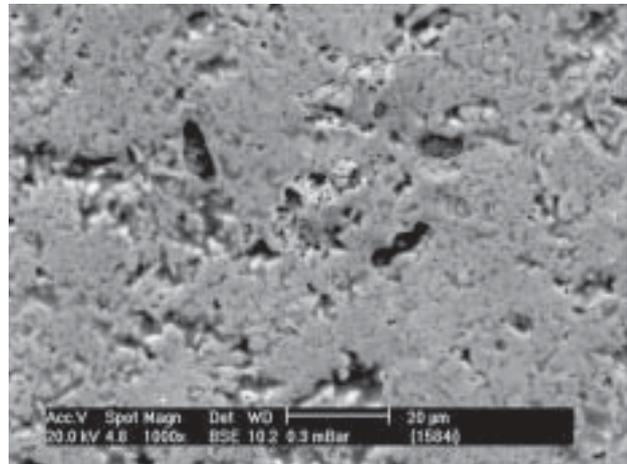


Figura 6. Superfície da base B4 atacada por HCl.

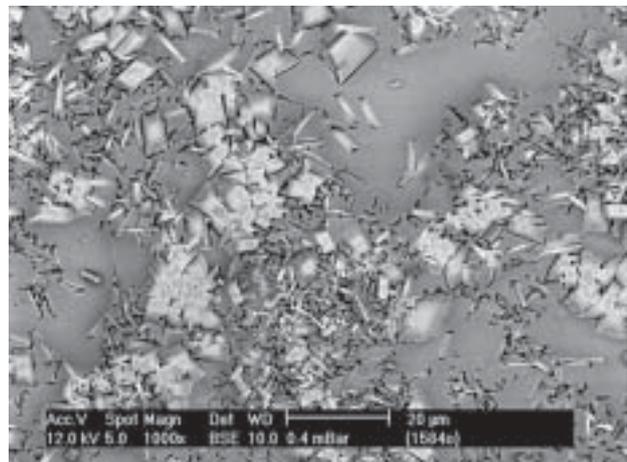


Figura 7. Superfície do vidro S1B4.

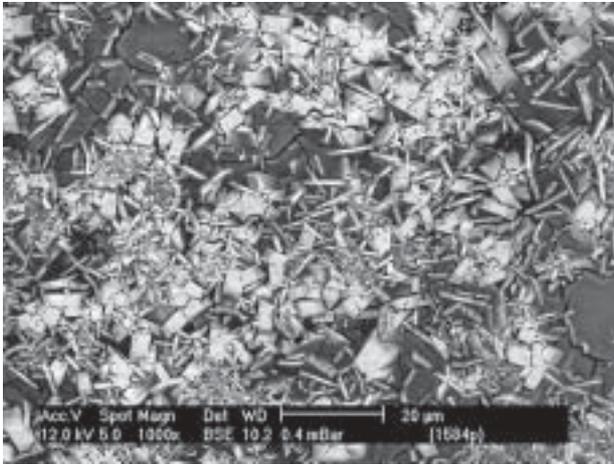


Figura 8. Superfície de S1B4 atacada por HCl 18%.

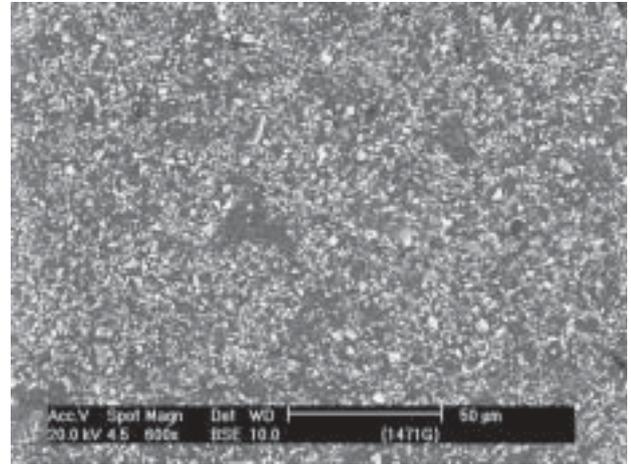


Figura 11. Superfície do vidro S1B4.

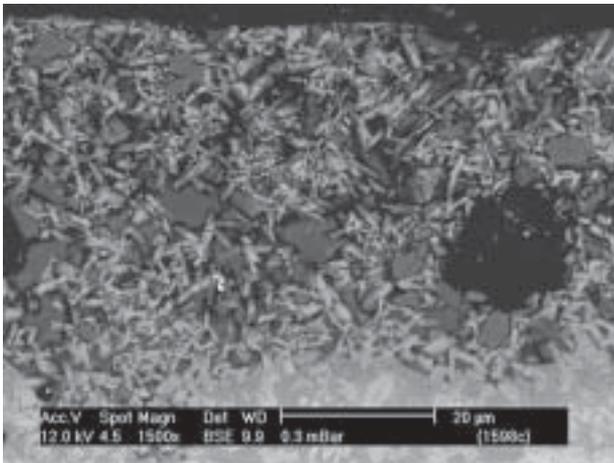


Figura 9. Seção de S1B4 atacada por HCl.

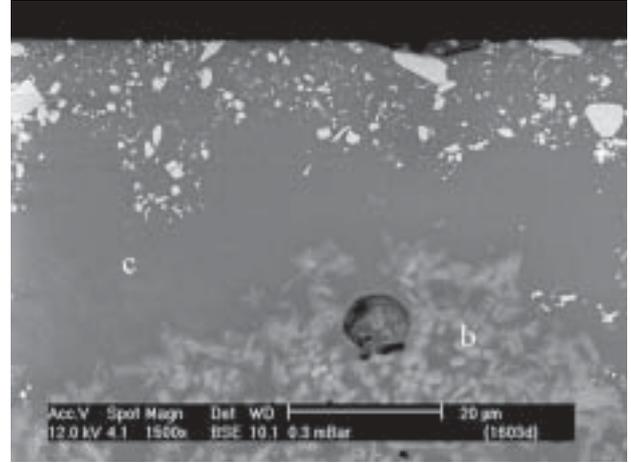


Figura 12. Seção de S1B4; a) serigrafia; b) base; c) região de interação.

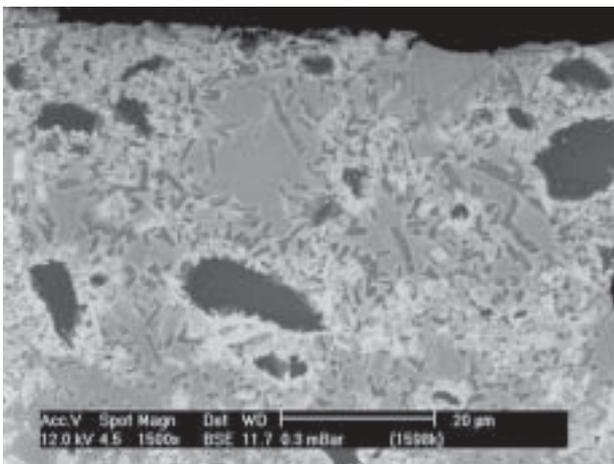


Figura 10. Seção do vidro S1B4.

lização, este vidro pode ter sido localmente empobrecimento em silício, em relação ao resto da matriz vítrea, que não foi atacada. De fato, a tendência dos vidros à lixiviação aumenta rapidamente com o teor de modificadores quando a proporção de sílica fica abaixo de 66% molar, valor necessário para que cada átomo de silício esteja associado a um cátion básico, e produziu-se uma significativa ruptura das ligações da rede vítrea⁴.

A seção transversal (Fig. 15) mostra que houve apenas interação entre a base e a serigrafia, dada a semelhança de suas composições e a pequena quantidade de fase vítrea de ambos, muito cristalizados. Diferentemente do que ocorreu com S1, o ataque ácido restringiu-se à superfície externa e não progrediu para o interior do vidro, o que indica que ocorreu sobre regiões dispersas (cristais ou aureolas de vidro modificado) e não sobre a matriz vítrea contínua.

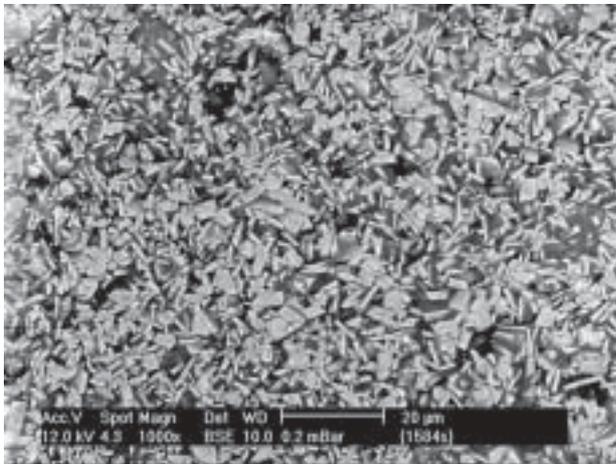


Figura 13. Superfície do vidro S3B4.

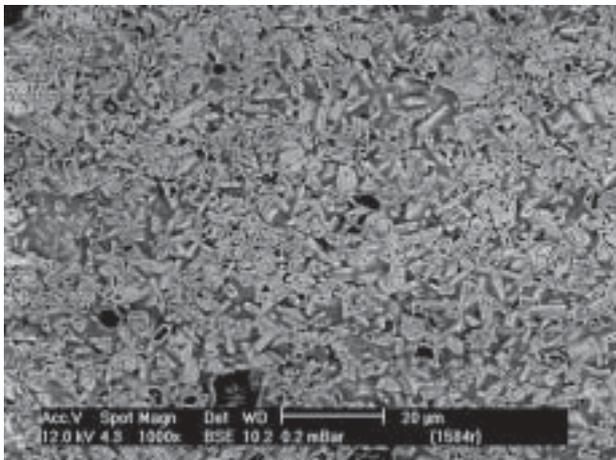


Figura 14. Superfície de S3B4 atacada por HCl.

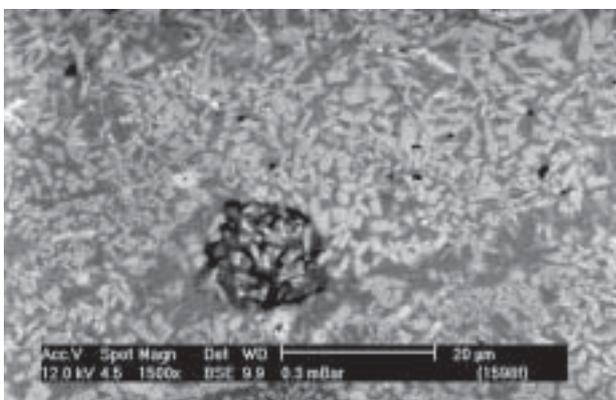


Figura 15. Seção S3B4 atacada por HCl.

3.2.2 Influência da base sobre a atacabilidade dos vidrados resultantes.

Para estudar a influência do esmalte base, foi selecionada a serigrafia S1, que havia se mostrado como a mais atacável nos experimentos anteriores, e se aplicou sobre as bases B1 a B4.

Na Tabela 4 estão expostos os resultados obtidos para os ensaios de resistência ao ataque com ácido clorídrico e ácido láctico.

A Fig. 16 mostra o aspecto da superfície dos vidrados obtidos com a aplicação de S1 sobre as várias bases. Observam-se mudanças consideráveis na microestrutura da superfície vidrada, o que significa que esta serigrafia interagiu de forma significativa com algumas das bases.

A superfície do vidro obtido com a base B1 (Fig. 17) consiste em uma matriz vítrea com aluminossilicatos de bário junto com partículas de quartzo, caulim e cristais de anortita. O ataque (Fig. 18) ocorreu sobre os cristais de anortita que se formaram ao redor dos aglomerados de caulim, pela reação deste com o cálcio do fundido.

Na seção polida, observa-se que a serigrafia recobre totalmente a base B1 (Fig. 19), mas os cristais de bário formam-se unicamente na parte mais superficial das regiões nas quais a interação com a base é menor, já que a mudança de composição que esta ocasiona inibe a cristalização.

Na superfície do vidro obtido com a base B2 observam-se partículas de zirconita procedentes da base (Fig. 20). Distinguem-se regiões com duas tonalidades: as mais claras contêm alguns aglomerados de cristais de bário e partículas de caulim/anortita, correspondendo portanto as regiões da serigrafia de menor interação com a base.

O ataque ácido elimina majoritariamente os cristais de anortita (Fig. 21) e ocorrem nas regiões onde a interação com a base foi menor (no resto estão mergulhados). As regiões de maior interação com a base, não sofreram ataque, o que supõe uma melhora do comportamento da base B2. A explicação mais razoável é que a serigrafia cobriu as regiões atacáveis da base (as partículas de alumina), como pode ser observado na seção transversal (Fig. 22).

Na superfície do vidro S1B3 também se distinguem duas regiões com tonalidades distintas; novamente, as mais claras correspondem à menor interação da serigrafia com a base (contêm alguns aluminossilicatos de bário). Por toda a superfície observam-se os agregados cristalinos da base (quartzo e zirconita) assim como os cristais aciculares da zirconita devitrificados na frita do esmalte base (Fig. 23). Na seção (Fig. 24) observa-se novamente que a superfície do vidro está quase totalmente recoberta por zirconita e que os aglomerados de caulim/anortita encontram-se no interior do vidro, uma vez que a serigrafia fundiu-se e está recoberta pela base. O comportamento de S1B3 em relação ao ataque ácido é excelente, igual ao da base.

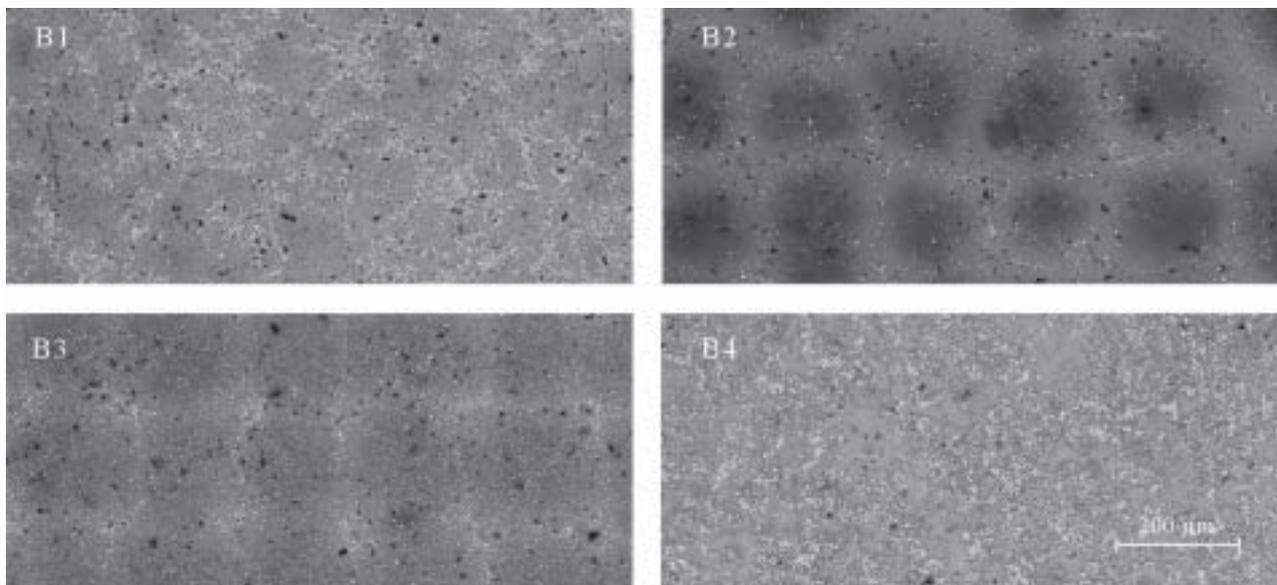


Figura 16. Superfície dos vidrados obtidos aplicando-se a serigrafia S1 sobre as bases B1,B2, B3 e B4.

Tabela 4. Resultados do ensaio de resistência ao ataque de ácidos.

Serigrafia	Base	HCl 18%	Ac. Lático 5%
S1	B1	GHB	GHB
	B2	GHB	GHB
	B3	GHA	GHA
	B4	GHB	GHB

Por último, como já foi exposto na seção anterior, o vidro obtido pela aplicação sobre B4 é bastante atacável pelos ácidos, que produzem uma lixiviação do vidro em toda a espessura da serigrafia. Nas micrografias da superfície e da seção transversal (Fig. 7 e 8), observa-se que a quantidade de cristais que se formam em S1 ao aplicá-la sobre B4 é muito maior do que quando aplicada sobre as outras bases, o que indica que praticamente não houve interação com B4 e o aspecto e comportamento de S1B4 são parecidos com os que teriam a serigrafia S1 se fosse aplicada em uma camada mais espessa, sem esmalte base. Nas três bases anteriores, cujas composições são bastante diferentes da de S1, a cristalização das fases de bário é inibida. Essa inibição é proporcional ao grau de interação entre a base e a serigrafia, quanto maior a interação, maior a inibição e, portanto, menor a cristalização. Devido a esta menor cristalização, o vidro residual contém mais sílica e é menos atacável, o que faz com que o ataque ácido restringido as fases cristalinas relativamente sensíveis, como a anortita.

3.3 Vidrados Obtidos por Aplicação Úmida

Para avaliar a extensão do grau de interação entre os

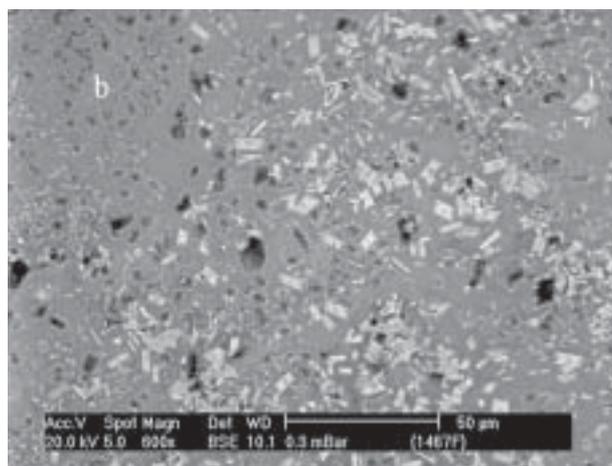


Figura 17. Superfície de S1B1. a) aluminossilicatos de bário; b) caulim/anortita.

vidrados foi selecionado como base o esmalte tipo mate de bário (B4) e sobre ele foram aplicadas por campana suspensões aquosas de dois esmaltes diferentes (C1 e C2). O esmalte C1 consiste em uma mistura de frita mate de bário com matérias-primas cristalinas (wolastonita, feldspato, ...); o esmalte C2 é uma mistura dessas mesmas matérias-primas com uma frita do tipo cristalina.

Observando a seção transversal pode-se perceber que no vidro B4C1 praticamente não houve interação entre as duas camadas aplicadas. No caso do vidro B4C2, dada a sua diferença de composição, observa-se uma região de aproximadamente 30 μm de interação entre as camadas. Nessa região (Fig. 25) observa-se que a tonalidade do vi-

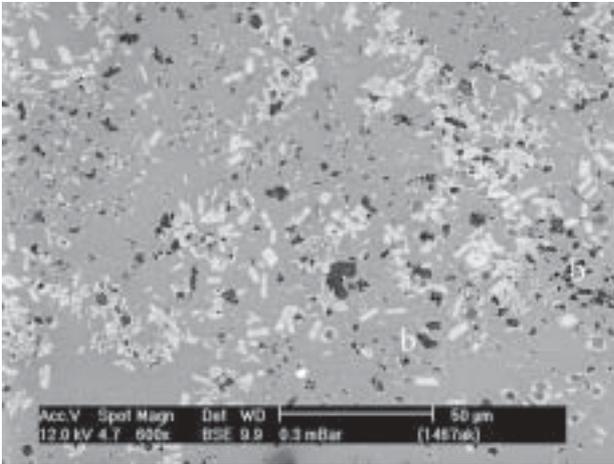


Figura 18. Superfície de S1B1 atacada por HCl; b) regiões eliminadas pelo ataque.

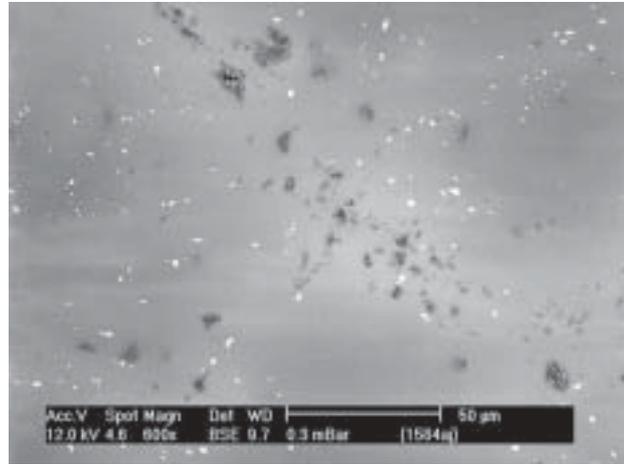


Figura 21. Superfície do vidro S1B2 atacado por HCl.

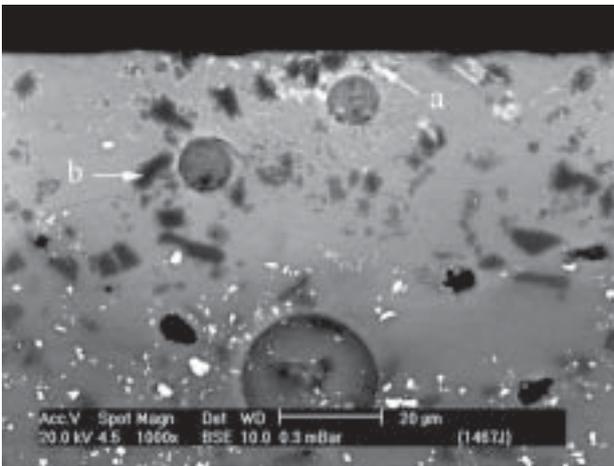


Figura 19. Seção de S1B1. a) cristais de bário; b) caulim/anortita.

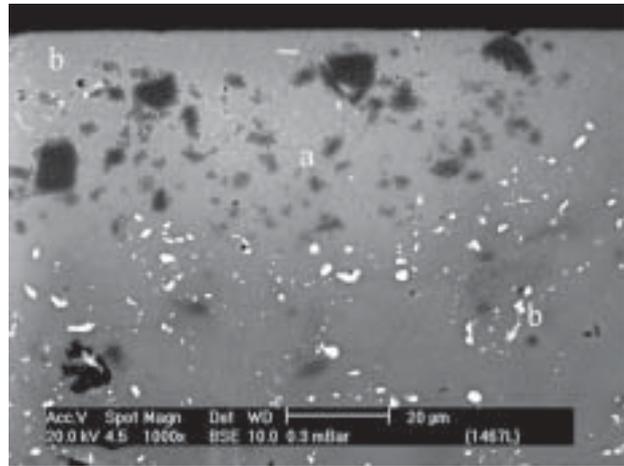


Figura 22. Seção de S1B2 atacada por HCl. a) serigrafia; b) base.

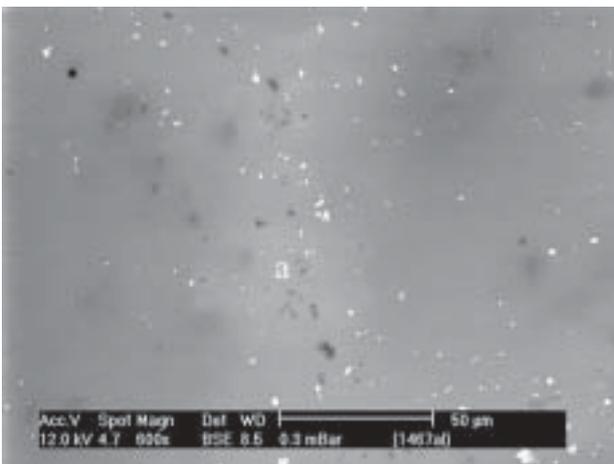


Figura 20. Superfície do vidro S1B2.

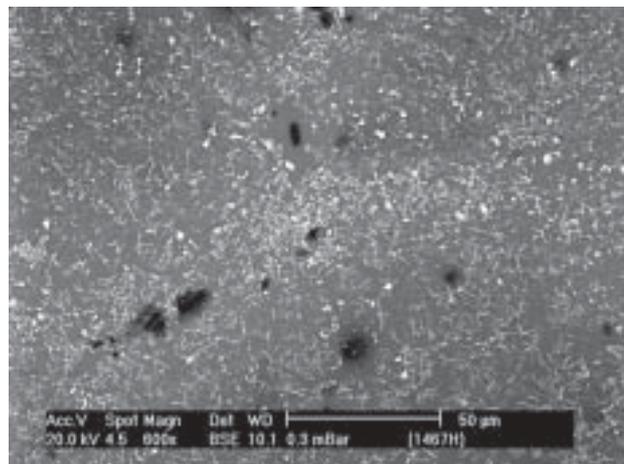


Figura 23. Superfície do vidro S1B3.

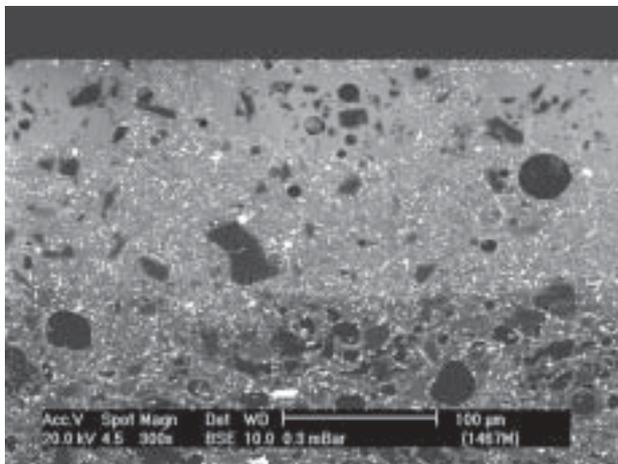


Figura 24. Seção do vidro S1B3.

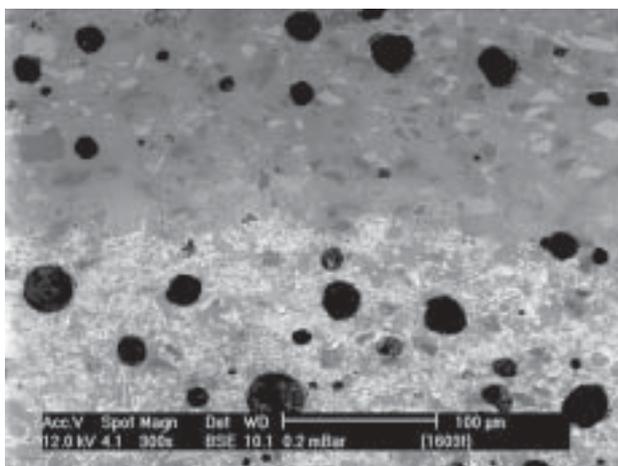


Figura 25. Seção do vidro C2B4.

dro é mais clara que a da camada superior, devido ao fato de que se enriqueceu em bário procedente da base e foi inibida a cristalização de fases de bário.

Devido a grande espessura das aplicações à campana (250 μm), é pouco provável que a região de interação chegue a superfície mais externa. Conseqüentemente, a resistência ao ataque ácido do vidro coincidirá com o da camada superior, e somente será diferente se durante os processos de polimento toda camada de vidro que recobre esta região de interação for removida.

3.4 Vidrados Obtidos por Aplicação Via Seca em Forma de Granilhas

Para estudar as interações, durante a queima, entre fundidos com composições diferentes foram aplicadas misturas de duas granilhas sobre a base B4. Uma das granilhas (G1) foi obtida a partir de uma fritada que contém zircônio e

elevado teor de cálcio, e a outra (G2) a partir de uma fritada de bário, similar a utilizada na serigrafia S3. Foi avaliada a resistência ao ataque ácido no vidro resultante e no obtido depois de polir a peça em um equipamento de laboratório, uma vez que muitas aplicações de granilhas são destinadas ao polido.

Nas Figs. 26 e 27 observa-se a superfície do vidro obtido com a granilha G1 antes e depois do polimento, respectivamente. O vidro sem polir (Fig. 26) contém quatro tipos de cristais:

- a) ZrO_2 , bem claros e pequenos, em forma de losango,
- b) zirconita, cristais claros, aciculares, também de tamanho pequeno,
- c) silicato duplo de cálcio e zircônio, cristais aciculares de tamanho grande, dispostos radialmente formando uma estrela de seis pontas e, finalmente,
- d) wolastonita, mais escuros, dispostos em forma de X. As regiões escuras lisas são de fase vítrea.

Na superfície do vidro polido (Fig. 27) predominam os cristais de silicato duplo de cálcio e zircônio distribuídos pelo interior do que inicialmente eram as partículas de granilha. Por outro lado, os cristais de ZrO_2 , de $ZrSiO_4$ e de wolastonita encontram-se localizados nas interfaces (superfície externa do que inicialmente eram as partículas de granilha ou gretas do interior das partículas). A metade direita da Fig. 27 corresponde ao centro da partícula de granilha e somente contém cristais de silicato duplo de cálcio e zircônio. A metade esquerda corresponde ao que era a borda da partícula de granilha e ali se concentram as fases que cristalizam superficialmente, como a wolastonita, o ZrO_2 e o $ZrSiO_4$.

Ao submeter os vidrados polidos e sem polir ao ataque do HCl a 18%, observa-se que:

- a) as regiões da granilha G1 que não foram polidas não sofreram ataque ácido, com exceção dos cristais de wolastonita, que foram eliminados (Fig. 28).
- b) A granilha G1 polida (Fig. 29) não é atacada, exceto os cristais de wolastonita, que já eram atacados no vidro sem polir.

Esses resultados indicam que a fase vítrea residual da granilha G1 é muito resistente ao ataque ácido, provavelmente devido à elevada proporção de ZrO_2 sem cristalizar, que aumenta a resistência ao ataque ácido. O ZrO_2 permanece na fase vítrea porque essas fases cristalizam superficialmente, e devido ao grande tamanho das partículas de granilha, a difusão do ZrO_2 até a superfície, para cristalizar, não foi completada. A Fig. 30 mostra a seção transversal deste vidro, onde se comprova que os cristais de zirconita desenharam os contornos do que inicialmente eram as partículas de granilha.

Se a fritada é aplicada em suspensão aquosa, triturando adequadamente a granilha G1, no vidro resultante aumenta a fração de zircônio cristalizado, com o conseqüente empobrecimento em zircônio da fase vítrea e diminui-

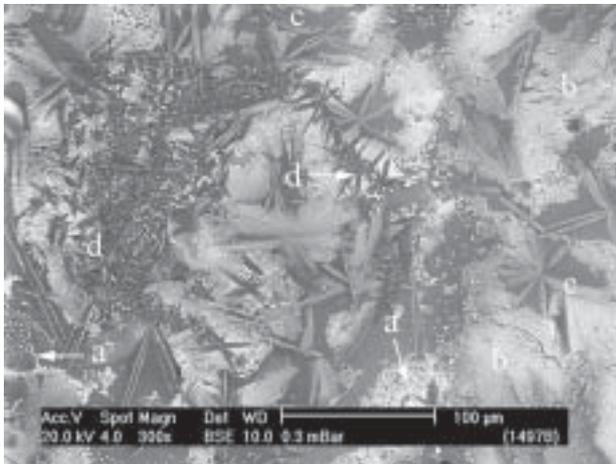


Figura 26. Superfície da granilha G1 sem polir, a) zircônio; b) zircão; c) silicato duplo de cálcio e zircônio; d) wolastonita.

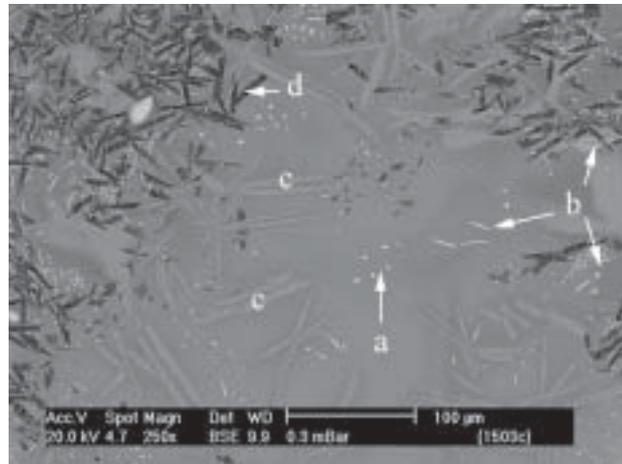


Figura 29. Superfície de G1 polida, atacada por HCl.

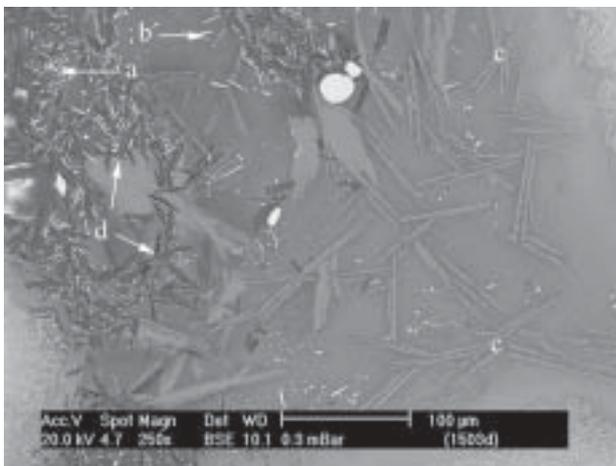


Figura 27. Superfície polida de G1.

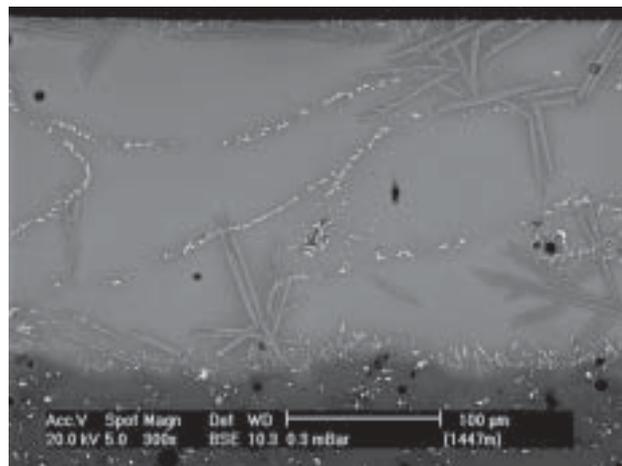


Figura 30. Seção do vidro obtido com granilha G1.

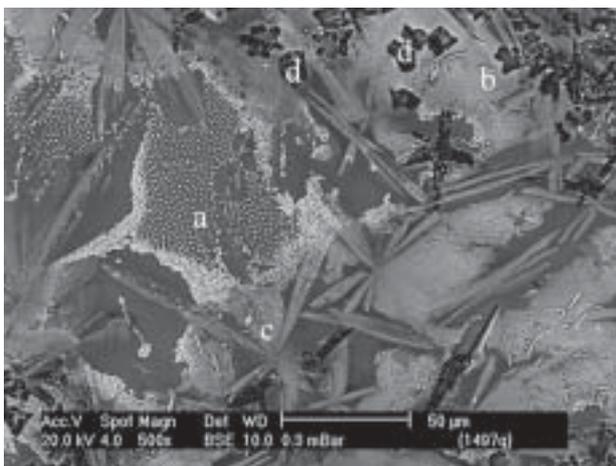


Figura 28. Superfície de G1 não polida, atacada por HCl.

ção da resistência ao ataque ácido. De fato, o vidro resultante é atacado pelo ácido clorídrico, pela lixiviação dos cátions modificados da fase vítrea. A Fig. 31 mostra a seção transversal do vidro obtido quando a frita G1 é aplicada por via úmida, onde se comprova que contém mais zirconita e silicato duplo de cálcio e zircônio do que o vidro obtido pela aplicação da granilha.

Se o processo de polimento do vidro não é realizado com polidoras de laboratório, mas com equipamento industrial, a resistência ao ataque ácido diminui marcadamente. Isso pode ocorrer, em parte, porque os riscos e arrancamentos produzidas pelo polimento industrial aumentam consideravelmente a superfície de contato entre o vidro e o ácido¹³. Mesmo sem produzir um aumento significativo da superfície de contato, riscos relativamente pequenos podem provocar uma corrosão acelerada do vidro se este é solúvel (ainda que ligeiramente) na solução atacante e desenvolver sulcos profundos até o interior do vidro⁴.

A microestrutura e o comportamento da granilha G2 difere consideravelmente dos descritos para G1. Na superfície do vidrado que corresponde ao que inicialmente eram as partículas de granilha G2, observa-se uma grande quantidade de cristais de aluminossilicatos de bário (celsianas ou ortoclásios de bário), entre os quais há uma fração relativamente pequena de fase vítrea (Fig. 32).

Ao polir este vidrado (Fig. 33), comprova-se que a cristalização também é superficial e os cristais não estão distribuídos homogeneamente, de modo que algumas regiões estão repletas de cristais e em outras há mais fase vítrea.

Na seção transversal do vidrado observa-se que o interior das partículas contém menor densidade de cristais. Assim, a proporção de cristais que ficam na superfície do vidrado polido dependerá da espessura da camada que o processo de polimento tenha eliminado (Fig. 34).

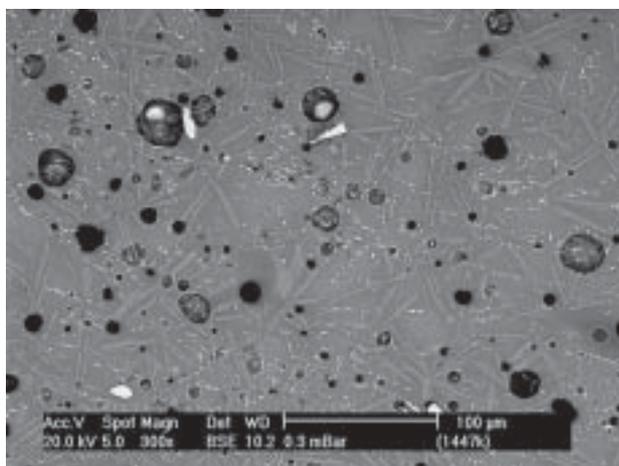


Figura 31. Seção do vidrado obtido com partículas de tamanho pequeno de G1.

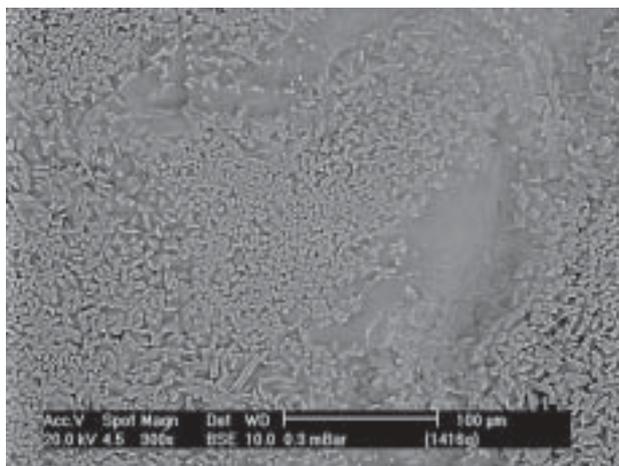


Figura 32. Superfície da granilha G2 sem polir.

O comportamento em relação ao ataque ácido deste vidrado depende do fato de a superfície ser ou não polida. No vidrado sem polir se produz um ataque bem leve na fase vítrea que recobre os cristais, tal como pode ser observado na Fig. 35. Este ataque não é visível na peça. No caso do vidrado polido, a fase vítrea do interior do que inicialmente eram as partículas de granilha, é lixiviado com o HCl, deixando um esqueleto de sílica (Fig. 36). A fase vítrea, do que inicialmente eram as bordas das partículas da granilha, é bem menos atacada, o que deve ser consequência de uma mudança da sua composição. Uma possível explicação é que por haver nesta região mais cristais de aluminossilicato de bário, a fase vítrea é mais pobre em alcalinos e alcalinoterrosos, aumentando sua resistência química. Outra possibilidade é que nas bordas das partículas de granilha tenha havido uma interação entre o que

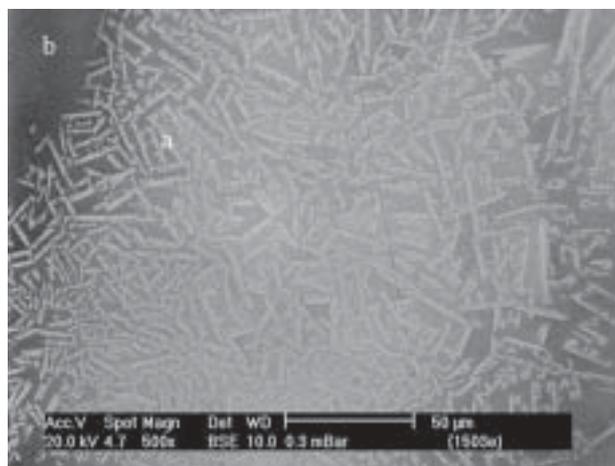


Figura 33. Superfície da granilha G2; a) SiAlBa; b) fase vítrea na região de interação.

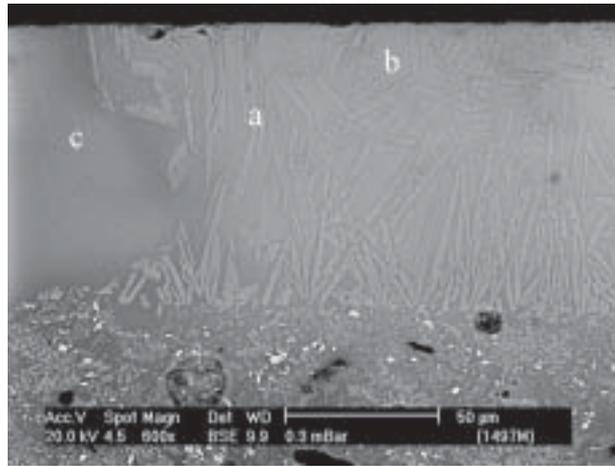


Figura 34. Seção transversal da granilha G2; a) SiAlBa; b) fase vítrea; c) região de contato com G1.

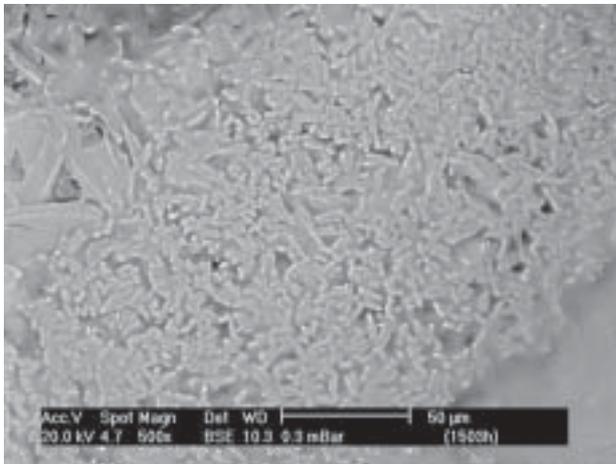


Figura 35. Superfície de G2 sem polir, atacado por HCl.

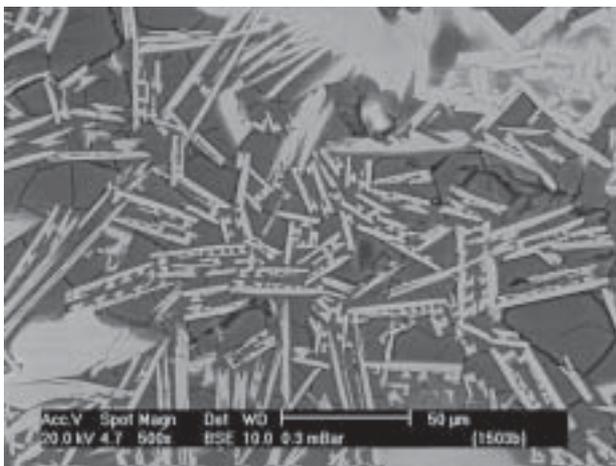


Figura 36. Superfície de G2 polida, atacada por HCl.

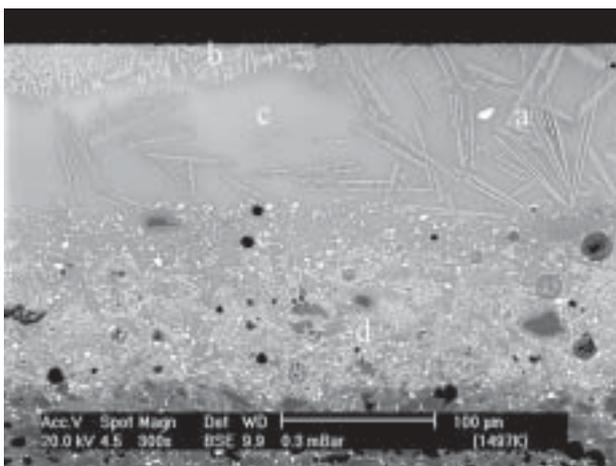


Figura 37. Seção do vidrado obtido com G1 e G2. a) granilha G1; b) granilha G2; c) interação de G1 e G2; d) base B4; e) interação entre G1 e G2.

inicialmente era uma partícula de G2 com uma de G1, muito mais resistente ao ataque ácido.

Foi observado que, no vidrado polido, as regiões que eram inicialmente as partículas de granilha G2 de menor tamanho, não foram atacadas pelo ácido. Isto pode ter ocorrido devido a duas possíveis razões comentadas anteriormente: nas partículas de granilha de menor tamanho, globalmente há uma maior quantidade de cristais e, também devido a seu pequeno tamanho, maior é a área de interação com as partículas de granilha G1.

A interação entre as duas granilhas pode ser observada na Fig. 37.

Observa-se que nas regiões de contato entre G1 e G2 a cristalização é inibida e o vidro resultante tem uma tonalidade intermediária entre a de G2 (mais clara com sinais de elétrons retroespalhados, devido ao alto conteúdo de bário) e a de G1, o que implica uma composição intermediária e, conseqüentemente, um alto grau de reação entre os dois fundidos. Estas regiões de reação são resistentes ao ataque ácido tanto nas regiões polidas como nas sem polimento, possivelmente porque a fase vítrea tem zircônio proveniente de G1 e uma composição mais equilibrada de formadores e modificadores de rede (devido à difusão e ao fato de que a cristalização é inibida).

4. Conclusões

- a) Nos vidrados estudados neste trabalho foi comprovado que o ataque ácido pode ser produzido tanto sobre a fase vítrea (lixiviando os cátions modificadores e deixando um esqueleto gretado de sílica), como sobre as fases cristalinas. Nestes vidrados, as fases cristalinas mais atacáveis eram a wolastonita e a anortita. A grande variedade de manifestações do ataque ácido faz com que seja difícil prever o comportamento de uma frita que devitrifica ou que interage com outros componentes do esmalte.
- b) O efeito do ácido láctico, em todos os casos, foi similar ao do HCl, mas menos agressivo, razão pela qual os mecanismos de ataque parecem estar relacionados com a presença de prótons e não com o efeito quelante sobre os cátions divalentes. Entretanto, estes resultados não podem ser generalizados.
- c) Dos vidrados obtidos com o esmalte base, os mais resistentes ao ataque ácido foram B1 e B3, ambos com elevados teores de zircônio. A base B4 sofreu um leve ataque ácido sobre a fase vítrea. A base B2 não seria atacada se não tivesse aglomerados porosos de alumina que aumentam a superfície exposta ao ácido e modificam localmente a composição do vidro que os rodeia como conseqüência de sua dissolução parcial.
- d) Em todos os casos, a interação entre os esmaltes base e os materiais aplicados sobre eles foi tão maior quanto maior é a sua diferença de composição e me-

nor a sua viscosidade no estado fundido (são favorecidos os processos de difusão).

- e) A aplicação serigráfica é a mais suscetível de apresentar variações de comportamento em consequência da interação com a base, devido à pequena espessura da sua camada. Ao aplicar as distintas serigrafias sobre a base B4 foi observada pouca interação, razão pela qual a resistência ao ataque ácido é determinada unicamente pelas propriedades da camada externa da serigrafia. A única interação observada com B4 é a da serigrafia S2, que não afeta o comportamento do vidrado uma vez que a região de interação não fica exposta ao ataque ácido. A serigrafia S1 interage com todas as bases, menos com B4, cuja composição é a mais próxima dela. O aspecto e o comportamento do vidrado S1B4 se aproxima dos que teria a serigrafia S1 se fosse aplicada em uma camada mais espessa, sem esmalte base. A interação de S1 com o resto das bases faz com que diminua a quantidade de fases cristalinas formadas e o vidro residual seja mais resistente ao ataque ácido, razão pela qual o comportamento dos vidrados melhora em relação ao da serigrafia S1. Em um dos casos (S1B2), a resistência do vidrado resultante aos ácidos supera a de seus componentes (S1 e B2) separados, já que, quando a serigrafia submergiu na base, as partículas de caulim/anortita de B2, que a tornam atacável, foram arrastadas para o interior.
- f) Nos esmaltes aplicados à campana, a interação fica restrita a uma região mais ou menos ampla ao redor da interface (dependendo da viscosidade dos fundidos) e não modifica a resistência ao ataque ácido a menos que esta região fique na superfície devido a um processo de polimento do vidrado.
- g) No vidrado formado com as granilhas também há regiões de interação que se distinguem porque foi inibida a cristalização de G2 devido à mudança da composição. Em relação ao ataque ácido, a granilha

G1 é resistente (exceto pela eliminação dos cristais de wolastonita), tanto na forma polida como na não polida, enquanto que a granilha G2 quando polida é atacável, por causa da lixiviação da fase vítrea. As regiões de interação entre G2 e G1, no entanto, não são atacadas por estes ácidos, mesmo depois do polimento.

Referências

1. ISSO 10545-13. Ceramic Tiles-Part 13: Determination of chemical resistance.
2. Ohta, H; Suzuki, Y.; Chemical durability of glasses in the systems $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-R}_m\text{O}_n$, *Ceram. Bull.*, v. 57, n. 6, p. 602-604, 1978.
3. Schole, H. Chemical durability of glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 52, p. 91-103, 1982.
4. Newton, R.G. The durability of glass – a review. *Glass Technology*, v. 26, n. 1, p. 21-38, 1985
5. Bacon, F.R.; Raggon, F.C. Promotion of attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 42, n. 1, p. 199-205, 1959.
6. Paul, A; Youssefi, A. Influence of complexing agents and nature of buffer solution on the chemical durability of glass. Part2: effect of EDTA, ethy alcohol, and sugar in the leach solution. *Glass Technol.*, v. 196, n. 6, p. 166-170, 1978.
7. Perera, G.; Doremus, R.H. Dissolution rates of commercial soda-lime and Pyrex borosilicate glasses: influence of solution pH. *JAm. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 7, p. 1554-1558, 1991.
8. Cooke, D.; Paul, A. Chemical durability of glass enamels containing B_2O_3 . Part 2: Lead borosilicates containing MgO, CaO, ZnO, Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 . *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, v. 77, n. 4, p. 116-120, 1978.
9. Fernández Navarro, J.M.; Mari, E.A. Influencia de la adición de ZrO_2 y TiO_2 , sobre el comportamiento químico de vidrios de silicato y borosilicato sódico-cálcico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*; v. 29, n. 4, p. 235-244, 1990.