

Placas Cerâmicas Esmaltadas com Fina Camada Vitrocerâmica Obtidas por Biqueima Rápida

**Gabriel de Freitas Nunes^b, Lorenzo Corradini^c, Bianca Goulart de Oliveira^d,
Therezinha Maria Novais de Oliveira^d, Marcos Antônio Viana Nascimento^a,
Cristina Siligardi^c, Antonio Pedro Novaes de Oliveira^{a,b,*}**

^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT

^bDepartamento de Engenharia Mecânica – EMC,

Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidro – CERMAT,

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis - SC, Brasil

^cUniversità degli Studi di Modena e Reggio Emilia – UNIMORE, Modena - MO, Italia

^dUniversidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville - SC, Brasil

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

Resumo: Este trabalho reporta resultados experimentais referentes à preparação e obtenção de placas cerâmicas, tipo grés porcelanato, esmaltadas, por serigrafia rotativa, com a aplicação (110 g.m^{-2}) de finas camadas ($30 \mu\text{m}$) de esmalte vitrocerâmico do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) e queimadas (800°C por 5 minutos, segunda queima) por meio de processo de biqueima rápida. A partir dos resultados obtidos, é possível dizer que os pavimentos cerâmicos obtidos são potenciais candidatos em algumas aplicações, mas em particular nos casos onde limpeza e higiene são requisitos importantes já que a porosidade da camada de esmalte é praticamente inexistente e a rugosidade superficial, Ra foi de $1,44 \mu\text{m}$ antes do processo abrasivo e de $1,74 \mu\text{m}$ após 12.000 revoluções no equipamento de abrasão.

Palavras-chave: esmalte, vitrocerâmico, cerâmica, cerâmica de revestimento.

1. Introdução

Vitrocerâmicos são materiais sólidos policristalinos contendo fase vítrea residual^{1,2}. Tais materiais apresentam algumas propriedades interessantes e por esta razão têm encontrado aplicações em diferentes setores da sociedade e da indústria tais como painéis de fogões domésticos, utensílios para cozer alimentos, placas para assar alimentos, placas de proteção e suportes de fios em máquinas de costura na indústria têxtil¹⁻³. Estes materiais têm encontrado aplicação, também, no setor da cerâmica de revestimento. De fato, exemplos bem sucedidos de tal aplicação são as marcas comerciais “Neoparies” (fabricação japonesa) e “Enduro” (de fabricação italiana)^{1,4}.

Entre os sistemas vitrocerâmicos de interesse prático evidencia-se o LZS ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$) já que o vidro obtido e as principais fases cristalinas formadas silicato de zircônio (ZrSiO_4) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), originam materiais vitrocerâmicos com algumas propriedades adequadas para aplicações tais como esmaltes para cerâmica de pavimentos. Trabalhos anteriores⁵⁻¹⁰ mostraram que certas composições do sistema LZS apresentam, em particular, elevadas resistências à flexão, à abrasão e química quando comparadas àquelas dos materiais tradicionais. Além disso, estes materiais apresentam, intrinsecamente, coloração branca e podem, portanto ser coloridos pela introdução de um pigmento inorgânico apropriado. Estes materiais são produzidos a baixas temperaturas ($800\text{-}900^\circ\text{C}$) em curtos períodos de tempo (35-60 minutos) mediante a utilização das mesmas condições e máquinas de uma fábrica de cerâmica tradicional. Entretanto, a utilização deste sistema vitrocerâmico como esmalte é limitada pelo seu elevado coeficiente de expansão térmica linear, CETL ($9\text{-}11 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), em confronto com aqueles das massas cerâmicas utilizadas para a

fabricação de placas cerâmicas, substrato ($5,5\text{-}7,0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$). Porém, considerando que o CETL global do sistema cerâmico depende de propriedades intrínsecas de cada fase cristalina presente, a substituição parcial da zircônia por alumina no sistema vitrocerâmico LZS foi testada e resultou na formação de espudomênio- β (solução sólida, $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{-}10\text{SiO}_2$)¹¹⁻¹³.

A fase cristalina espudomênio- β tem um baixo coeficiente de expansão térmica linear ($0,9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$). Uma quantidade apropriada e cristalizada de espudomênio- β pode compensar os efeitos, sobre o coeficiente de expansão térmica, causados por outras fases cristalinas formadas tais como silicato de zircônio ($4 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) e dissilicato de lítio ($11 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), em particular, diminuindo o CETL do material obtido e originando, assim, um novo vitrocerâmico denominado LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) o qual apresenta como principais fases cristalinas o silicato de zircônio e o espudomênio- β ¹¹⁻¹³.

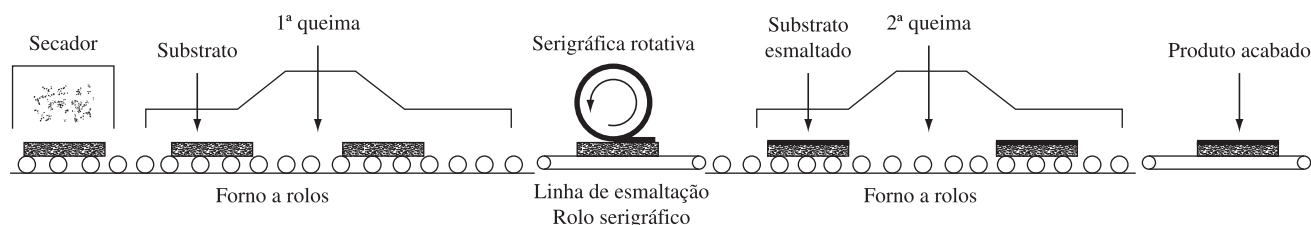
Neste contexto e considerando as propriedades peculiares do sistema vitrocerâmico LZSA, conforme trabalhos anteriores, este artigo reporta resultados de pesquisa investigativa sobre a possibilidade de obtenção de placas cerâmicas recobertas com camadas de fina espessura de esmalte vitrocerâmico do sistema LZSA, aplicadas por serigrafia rotativa, queimadas por meio de processo de biqueima rápida.

2. Procedimento Experimental

Uma frita vitrocerâmica do sistema LZSA, obtida por fusão ($1500^\circ\text{C}/7$ horas) de matérias-primas de uso industrial (ZrSiO_4 , Li_2CO_3 , quartzo e espudomênio natural), foi moída a úmido em moinho de bolas de alumina por 45 horas tal que um pó com

Tabela 1. Composição química teórica e real (medida) do precursor vitrocerâmico (vidro LZSA).

Óxidos (% massa)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Composição real do vidro LZSA	59,4	13,6	15,6	8,60	0,30	0,70	0,10	0,20	0,60	-	0,02	0,82
Composição teórica do vidro LZSA	62,96	14,15	13,36	9,53	-	-	-	-	-	-	-	-

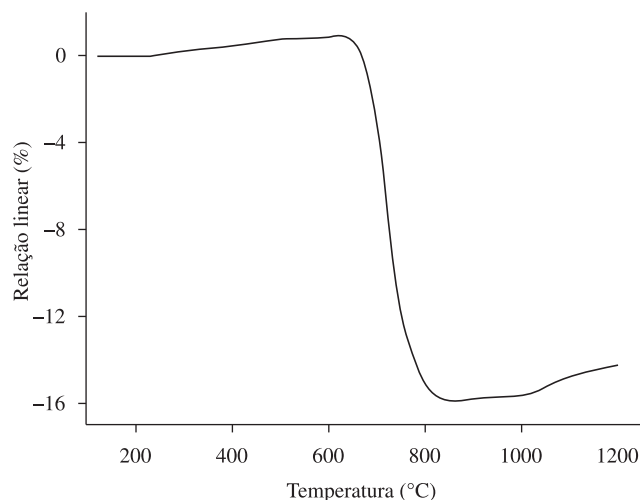
**Figura 1.** Esquema geral do processo de produção de placas cerâmicas esmaltadas, com esmalte vitrocerâmico LZSA, por serigrafia rotativa e queimadas mediante processo de biqueima rápida.

tamanho médio de partícula de 10 µm foi obtido conforme medidas em equipamento de difração a laser (CILAS 1064 L). A composição química do pó do vidro LZSA (Tabela 1) foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raio X (Philips, PW 2400) e por absorção atômica (UNICAM, Solar 969), para a determinação do lítio. A retração linear (RL) de amostras de compactos de pós foi medida por meio de um dilatômetro ótico (Expert System Solutions, MISURA ODHT) com taxa de aquecimento de 10 °C/min em ar. A temperatura de cristalização do pó de vidro foi medida em equipamento de análise térmica diferencial, ATD (Netzsch, STA EP 409) ao ar a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e utilizando-se amostras em pó de 60 mg colocadas em cadinho de alumina com cadinho de alumina vazio como material de referência. Subsequentemente, uma suspensão concentrada (otimizada) contendo 56% em massa do vidro LZSA e 44% em massa de veículo orgânico (TF 057/A Manchester), foi preparada para aplicações serigráficas (tela com 42 fios.cm⁻²) sobre placas de pavimentos cerâmicos engobadas (tipo grés porcelanato) e queimadas industrialmente. Após as aplicações serigráficas (110 g.m⁻²), as placas cerâmicas foram secadas a 110 °C por 2 horas e então queimadas (segunda queima) em forno a rolos na faixa de temperatura compreendida entre 700 e 1000 °C por 5 minutos, na temperatura máxima, de maneira que o ciclo total de queima variou entre 30 e 120 minutos, respectivamente. O processo de fabricação de placas cerâmicas esmaltadas (por serigrafia rotativa) com vitrocerâmico LZSA, queimadas por meio de processo de biqueima rápida está representado, esquematicamente, na Figura 1.

Amostras queimadas foram selecionadas e recobertas com uma fina camada de Au para observações ao microscópio eletrônico de varredura, MEV (Modelo Philips XL-30). Amostras adicionais foram preparadas e submetidas a típicos testes de produto acabado aplicados a placas de cerâmica de revestimento, isto é, resistência química, ao machamento, ao desgaste por abrasão e medidas do coeficiente de atrito dinâmico (método Tortus) de acordo com a ISO 10545. A rugosidade (rugosímetro de contato) da superfície das placas esmaltadas, antes e após processo de desgaste abrasivo, também foi avaliada.

3. Resultados e Discussão

A partir do resultado da análise química apresentada na Tabela 1, é possível perceber algumas diferenças entre a composição teórica e a real as quais estão relacionadas a presença de óxidos como K₂O, Na₂O e outros, em menores quantidades, devidas, provavelmente,

**Figura 2.** Curva de retração linear de compacto de vidro do sistema LZSA.

a impurezas contidas nas matérias-primas e/ou provenientes dos refratários do forno de fusão.

A Figura 2 mostra a curva de retração linear correspondente a um compacto de pós de vidro LZSA. A partir da análise da Figura 2, pode-se perceber que a densificação, representada pela retração linear, começa a aproximadamente 600 °C coincidindo com a temperatura de transição vítrea (~600 °C) determinada por ATD, atingindo um máximo a 800 °C quando a taxa de retração tende a zero, a aproximadamente 850 °C. Este comportamento está relacionado, inicialmente, com a cristalização das fases cristalinas silicato de zircônio, silicatos de lítio e espudomênio-β de acordo com análises de difração de raio x realizadas em trabalhos anteriores¹¹⁻¹³. Todavia, de fato, a temperatura de cristalização medida por ATD corresponde a 800 °C. Para temperaturas superiores a 900-1000 °C as fases cristalinas foram completamente dissolvidas (fundidas), já que a curva de retração térmica linear (Figura 2) indica um aumento de volume, de acordo com as medidas de ATD que indicaram fusão a partir de 900 °C.

De acordo com a Figura 2, ATD e análises microestruturais, amostras foram preparadas e queimadas a 800 °C por 5 minutos já que este foi o ciclo térmico aplicado que produziu placas cerâmicas com baixa porosidade (na camada de esmalte) e boa estabilidade dimensional. De fato, a Figura 3 mostra micrografias (MEV)

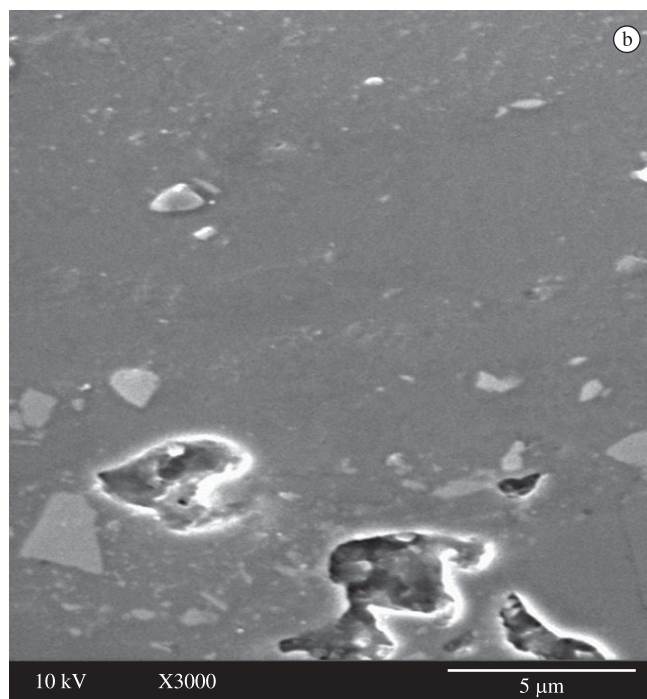
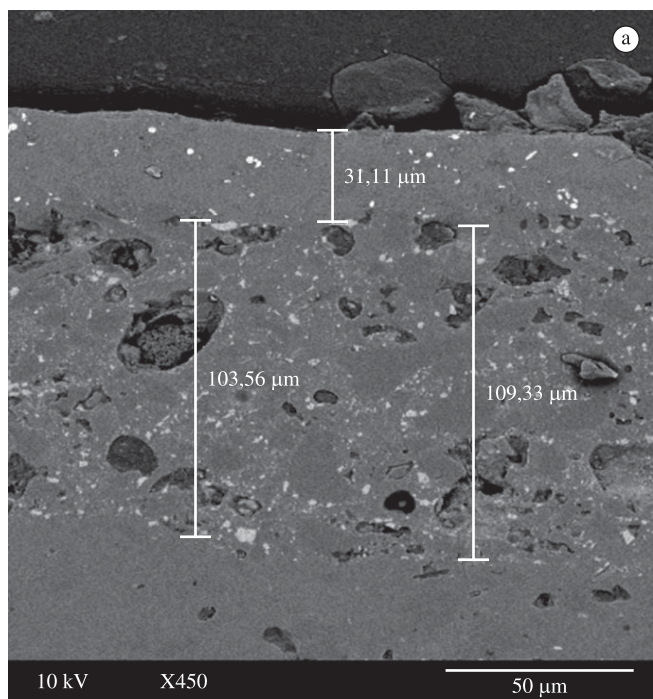


Figura 3. Micrografia (MEV) da seção transversal de amostra queimada (segunda queima) a 800 °C por 5 minutos: a) Baixo aumento (massa cerâmica, engobe-camada intermediária, esmalte LZSA-topo) e b) Maior aumento, evidenciando a camada de esmalte LZSA sobre o engobe. Sem ataque químico.

referentes a uma amostra queimada a 800 °C por 5 minutos na qual é possível ver uma camada de esmalte vitrocerâmico LZSA muito densa e fina (espessura média = 30 µm) com relação ao engobe e a massa cerâmica.

É importante salientar que a espessura de camadas de esmaltes industriais varia, em geral, de 75 a 500 µm o que corresponde a 500 e a 750 g.m⁻² de aplicação de suspensão, respectivamente.

Testes preliminares de manchamento aplicando-se óxidos de cromo e de ferro sobre superfícies de amostras esmaltadas e desgastadas por abrasão (após 12.000 revoluções no equipamento de abrasão) não evidenciaram pontos de manchamento, indicando que é possível obter-se pavimentos cerâmicos esmaltados com porosidade otimizada para uma aplicação específica. Os testes de resistência química apresentaram os melhores resultados (Classe AA). O coeficiente de atrito dinâmico foi de aproximadamente 0,64 e 0,59 nas condições de superfície seca e molhada, respectivamente.

Os resultados de resistências à abrasão e química estão diretamente relacionados às fases cristalinas formadas principalmente o silicato de zircônio que é relativamente duro (7,5 na escala Mohs) e quimicamente muito estável. A elevada resistência ao manchamento, por outro lado, está relacionada à baixa porosidade (praticamente inexistente) observada nas superfícies dos esmaltes LZSA e, também, aos relativamente baixos valores de rugosidade (Ra) obtidos e medidos antes (1,44 µm) e após (1,74 µm) processo de abrasão.

4. Conclusões

Pavimentos cerâmicos (tipo grés porcelanato) esmaltados, por serigrafia rotativa, com esmalte vitrocerâmico do sistema LZSA, foram obtidos com sucesso por biqueima rápida a 800 °C por 5 minutos (segunda queima). Camadas esmaltadas com baixa porosidade e relativamente finas (30 µm) foram obtidas, após processo de queima, contendo, principalmente, além da fase vítrea residual, cristais de silicato de zircônio e de aluminosilicatos. Como esperado, a aplicação serigráfica permitiu a obtenção de uma camada de esmalte extremamente fina e, consequentemente, uma economia significativa

de material (110 g.m⁻²) com relação a outras técnicas de aplicação de esmaltes (500 g.cm⁻²). Sendo o material do esmalte (virocerâmico LZSA) caracterizado por apresentar temperaturas de cristalização (800 °C) e de fusão (900 °C) baixas, a segunda passagem (segunda queima) no forno de biqueima rápida, para queima do esmalte, ocorre a uma temperatura máxima relativamente baixa (800 °C) garantindo assim uma economia energética com relação à biqueima tradicional (1050-1100 °C). No entanto, deve-se considerar, ainda, conforme ilustrado na Figura 1, que o processo, como um todo, é contínuo e prevê a passagem das placas cerâmicas em dois fornos a rolos os quais tem como função a queima ou consolidação do suporte cerâmico (massa) e a queima do esmalte, neste caso sinterização, respectivamente.

Os pavimentos cerâmicos obtidos não apresentaram pontos de manchamento na superfície do esmalte mesmo após 12.000 revoluções no equipamento de abrasão.

A resistência química atingiu a Classe AA sendo que os coeficientes de atrito dinâmico médios medidos foram de 0,64 e de 0,59, para superfícies secas e molhadas, respectivamente o que significa que os pavimentos obtidos podem ser apropriados para aplicações tipo antiderrapante já que normas européias estabelecem que coeficientes de atrito dinâmico (obtidos pelo método Tortus) compreendidos entre 0,40 e 0,74 não representam superfícies com risco de escorregamento.

Com base nos resultados obtidos é possível dizer que os pavimentos cerâmicos obtidos são potenciais candidatos em algumas aplicações, mas em particular nos casos onde limpeza e higiene são requisitos importantes já que a porosidade da camada de esmalte é praticamente inexistente e a rugosidade superficial, Ra é relativamente baixa, isto é 1,44 µm antes do processo abrasivo e 1,74 µm após 12.000 revoluções no equipamento de abrasão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES e a todas as empresas que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. STRNAD, Z. **Glass Science and Technology**. New York: Elsevier, 1996.
2. HOLAND, W.; BEALL, G. **Glass-ceramic technology**. Westerville: The American Ceramic Society, 2002.
3. RABINOVICH, E. M. Review: preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4259-4297, 1985.
4. BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Glass-ceramics as tiles glazes. In: MANFREDINI, T.; CARLO, G. P.; RINCON, J. M. **Glass-ceramic materials, fundamentals and applications**. Mucchi, 1997.
5. OLIVEIRA, A. P. N.; LEONELLI, C.; et al. Properties of glasses belonging to the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 39, n. 4, p. 213-221, 1998.
6. OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; LEONELLI, C. Sintering and crystallization of a glass powder in the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 3, p. 777-780, 1998.
7. OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C. Physical properties of quenched glasses in the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 4, p. 1092-1094, 1996.
8. OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.; LEONELLI, C. The effect of the addition of ZrSiO_4 on the crystallization of $30\text{Li}_2\text{O}/70\text{SiO}_2$ powder glass. **Thermochimica Acta**, v. 286, p. 375-386, 1996.
9. OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.; LEONELLI, C. Sintering, crystallization and properties of a $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramic for ceramic tile applications. In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY - QUALICER 98, 5., 1998, Castellon-Spain. **Anais...** Castellon-Spain, 1998. p.193-204
10. OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. Vetro-ceramico preparato mediante sinterizzazione e cristallizzazione di vetro appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. In: IV CONGRESSO NAZIONALE AIMAT, 4., Cagliari, 1998.
11. MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; KLEIN, A. N.; OLIVEIRA, A. P. N. Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, n. 7, p. 34-40, 2008.
12. OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K. Esmaltes vitrocerâmicos: características e soluções técnicas. **Cerâmica Industrial**, v. 12, p. 11-14, 2007.
13. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato esmaltado. **Cerâmica Industrial**, v. 12, p. 14-21, 2007.