

Vidrado Vitrocerâmico SrO-Al₂O₃-SiO₂ Compatíveis com Tecnologia Jato de Tinta

Gülseher Çoban^a, Kagan Kayaci^{a*}, Yıldız Yildirim^a, Claudio Cataldi^b

^a Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Ceramic Industries, Çanakkale, Turquia

^b Ceramic Technology Consultant, Formigine, Modena, Itália

*e-mail: kagankayaci@kale.com.tr

Resumo

A impressão por jato de tinta é a tecnologia líder para decoração de placas cerâmicas, sendo uma prática comum proteger a decoração aplicada com um vidro transparente para evitar abrasão. Neste trabalho foi desenvolvido um vidro protetivo baseado no sistema vitrocerâmico Sr-Al-Si (Zn, Ca, Ba) com grande transparência, resistência à abrasão, resistência química e aspecto mate após a queima. O vidro protetivo foi aplicado sobre placas porcelânicas esmaltadas logo após a aplicação por impressão jato de tinta. As placas decoradas provaram ser resistentes à abrasão, às manchas, ao choque térmico e ao ataque químico, porém sem deformação.

Palavras-chave: impressão jato de tinta, vidro protetivo, vitrocerâmica, frita.

1. Introdução

Os vidrados cerâmicos são responsáveis pelas propriedades estéticas dos produtos cerâmicos esmaltados. Suas propriedades óticas como brilho, cor, transparência e opacidade têm especial relevância entre o conjunto de propriedades que os vidrados devem apresentar. As tecnologias de esmaltação e decoração têm evoluído continuamente nos últimos 5-10 anos graças ao rápido e intenso desenvolvimento das máquinas de impressão digital. A produção em massa com alta qualidade, alta resolução e alta velocidade resultou em que a tecnologia jato de tinta se tornasse obrigatória para a indústria de placas cerâmicas¹⁻⁶. Devido ao amplo uso da tecnologia de impressão por jato de tinta, para muitas aplicações, especialmente para pisos com efeitos de madeira e pedras naturais, o objetivo é o de se obter vidrados transparentes com uma superfície também transparente e, muitas vezes, mate após a queima⁷.

A camada de vidro deve ser suficientemente fina para que seja obtida alta transparência mas, ao mesmo tempo, não se perca a resistência desta camada vidrada contra a abrasão. Desta forma, é necessário desenvolver estas características utilizando-se composições vitrocerâmicas adequadas. Materiais vitrocerâmicos são sólidos policristalinos com uma matriz vítrea residual, o que resulta em uma microestrutura policristalina que permite um melhor desempenho e uma maior resistência à abrasão, em comparação aos vidros tradicionais⁸. Esta microestrutura fortemente cristalizada também pode ser obtida em fornos a rolos usados para placas cerâmicas porcelânicas esmaltadas, onde a densificação e a cristalização das partículas vítreas ocorrem durante ciclos de queima padrão⁹.

Vidrados vitrocerâmicos combinam as propriedades dos cristais e dos vidros, melhoram as propriedades mecânicas

e permitem distintos aspectos estéticos. Constituem uma nova geração de vidrados nos quais cristais se formam na própria fase vítrea, após terem sido submetidos a um tratamento térmico adequado¹⁰.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um vidro mate transparente pertencendo ao sistema cristalino SrO-Al₂O₃-SiO₂. O vidro desenvolvido foi baseado em uma mistura de fritas vitrocerâmicas, que durante o ciclo de queima formam cristais de slawsonita (Sr, Ca, Mg) Al₂Si₂O₈, com um índice de refração muito similar à matriz vítrea do vidro, resultando em boa transparência, efeito mate e resistência à abrasão^{11,12}.

2. Procedimento Experimental

As matérias-primas usadas para a preparação das misturas da frita vitrocerâmica foram quartzo, caulim, dolomita, carbonato de estrôncio, nitrato de potássio, ácido bórico, carbonato de cálcio, feldspato de sódio e óxido de zinco, que foram fornecidas pela empresa Kalefrit, Turquia, o departamento de produção de frita da empresa Kaleseramik, Turquia. As matérias-primas foram mescladas e fundidas em cadinhos de alumina a 1500 °C por 1 h em um forno de fusão de laboratório (Protherm MOS 160/8), sendo então vertidas em água para se obter as fritas.

O comportamento na sinterização de cada frita foi caracterizado por microscopia de aquecimento (Misura HSM OHDT 1400.80) a uma taxa de aquecimento de 40 °C/min até 1300 °C (Tabela 1). Cada frita foi moída em água com 10% de argila e 90% de frita (em massa) até resíduo de 1% em malha 45 µm. As suspensões das fritas foram aplicadas sobre a superfície de placas cerâmicas industriais com auxílio de um aplicador (binil), resultando em camadas de 0,8 mm de espessura. As amostras

foram então queimadas em um forno a rolos industrial à temperatura de 1175 °C por 42 min.

A transparência das fritas foi observada com um espectrofotômetro (Minolta CR 400). Os resultados foram expressos nas coordenadas cromáticas L*, a* e b*. O brilho das fritas ($\beta 60$) foi determinado com auxílio de um medidor de brilho (Erichsen Picogloss 500 MC).

Formulações dos vidrados foram preparadas em laboratório e aplicadas sobre placas de produção decoradas por jato de tinta e previamente engobadas. As placas foram queimadas em condições industriais a 1175 °C por 42 min na empresa Kaleseramik, em uma curva para porcelanato esmaltado.

As fases cristalinas formadas durante a queima foram detectadas e identificadas por difração de raios X (X'Pert Pro MPD) a 30 mA e 40 kV. Os coeficientes de expansão térmica dos vidrados foram medidos em um dilatômetro de contato (Netzsch 402 EP) da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os testes de resistência às manchas (ISO 10545/14), resistência à abrasão (ISO 10545/7) e resistência química (ISO 10545/13) foram conduzidos no laboratório de controle de qualidade da empresa Kaleseramik de acordo com as normas ISO.

A microestrutura dos vidrados foi observada por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss Evo 50 EP 5-20 kV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS). Três das fritas mais promissoras foram produzidas em escala industrial na empresa Kalefrit em bateladas de 10 t cada frita. Os testes de produção dos vidrados vitrocerâmicos foram conduzidos nas plantas de porcelanato esmaltado a 1175 °C em um ciclo de queima de 42 min.

3. Resultados e Discussão

3.1. Desenvolvimento das fritas

A Tabela 1 indica as composições químicas das fritas vitrocerâmicas desenvolvidas. As fritas foram basicamente formuladas para atender o sistema vitrocerâmico SrO-Al₂O₃-SiO₂. A razão Al₂O₃/SrO controla o nível de cristalização e a velocidade de nucleação/crescimento. A quantidade relativa de ZnO/BaO/CaO é crucial para o desenvolvimento da cor das superfícies vidradas durante a

queima. De acordo com o teor de óxidos da análise química e os dados de microscopia de aquecimento da Tabela 2, pode-se afirmar que as fritas A e B são similares e que ambas têm um amplo intervalo de cristalização entre os pontos de sinterização e amolecimento. Por outro lado, a frita C tem um ponto de amolecimento relativamente baixo. As fritas A e B devitrificam quase completamente e a frita C resulta na quantidade certa de vidro residual, quimicamente compatível e que une todos os cristais, formando um vidro transparente e com superfície mate suave.

3.2. Desenvolvimento dos vidrados

O vidro protetivo produzido neste trabalho, altamente transparente e resistente ao desgaste, foi desenvolvido com uma grande quantidade de fritas vitrocerâmicas, incluindo somente caulim como agente de suspensão, evitando-se outras matérias-primas mais duras que pudessem reduzir a suavidade da superfície das placas queimadas.

A Tabela 3 mostra o conjunto de composições de vidro, onde o vidro G3 é o mais apropriado para ciclo de queima rápido a 1175 °C, resultando em bom desempenho nos testes conduzidos para determinar a qualidade final da superfície do produto queimado. De acordo com os resultados dos testes realizados no laboratório de controle de qualidade da empresa Kaleseramik, segundo a norma ISO, o vidro G3 foi selecionado para testes em escala industrial.

Os cristais de slawsonita apresentam um índice de refração de 1,57, sendo que o índice de refração da fase vítrea residual é 1,55¹⁰. Pode-se afirmar que a proximidade dos dois valores explica a boa transparência do vidro. A principal fase cristalina detectada por análise DRX (Figura 1) confirma a presença de slawsonita após a queima, o que corresponde à fase cristalina prevista no início do trabalho.

É evidente que todos os picos de slawsonita estão presentes e que a devitrificação do vidro é grande, o que pode ser visto pela pequena quantidade de fase vítrea detectada. A Figura 2 mostra que a superfície é totalmente coberta por cristais micrométricos com morfologia prismática e aspecto alongado/tabular. As imagens da microestrutura confirmam uma considerável cristalização

Tabela 1. Composições químicas das fritas vitrocerâmicas do sistema SrO-Al₂O₃-SiO₂.

Teor em óxidos (% massa)	Frita A	Frita B	Frita C
SiO ₂	45-60	45-55	45-55
Al ₂ O ₃	10-20	15-25	5-15
CaO	5-15	5-15	10-20
SrO	10-20	10-20	10-20
MgO	1-5	1-5	1-5
Na ₂ O + K ₂ O	1-5	5-10	5-10
ZnO + BaO	1-6	1-5	1-5
B ₂ O ₃	0-5	0-5	0-5

Tabela 2. Resultados de microscopia de aquecimento, coordenadas cromáticas e medidas de brilho das fritas desenvolvidas.

Propriedade	Frita A	Frita B	Frita C
Ponto de sinterização (°C)	904	906	887
Ponto de amolecimento (°C)	1192	1180	914
Ponto de esfera (°C)	1227	1211	1178
Ponto de meia-esfera (°C)	1275	1257	1217
Ponto de fusão (°C)	1327	1359	1300
L*	78,70	80,02	66,77
a*	1,21	0,62	3,51
b*	2,42	2,23	5,38
Brilho ($\beta 60$)	8,6	5,0	11,4

do vidrado durante a queima rápida. A composição química dos cristais foi analisada por EDS, Figura 2, e revela a presença de óxido de estrôncio.

A Tabela 4 indica que o coeficiente de expansão térmica do vidrado ($\alpha 63,6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) é compatível com o coeficiente de expansão térmica do corpo do porcelanato esmaltado usado durante os testes. A análise de microscopia

de aquecimento mostra um processo de cristalização intenso e forte que ocorre entre 900-1140 °C durante a queima. Isto significa que, nas condições de queima do porcelanato esmaltado, o vidrado vitrocerâmico apresenta um alto nível de cristalização e uma reduzida fase vítrea residual, mantendo a superfície mate, transparente e resistente à abrasão.

Tabela 3. Composição dos vidrados e resultados de inspeção da superfície após a queima das amostras a 1175 °C (+++ bom, ++ suficiente, + pobre).

Propriedade	G1	G2	G3	G4
Frita A	25-35	30-40	60-70	65-75
Frita B	60-70	45-55	20-30	10-20
Frita C	5-10	5-10	5-15	15-20
Argila	7-12	7-12	7-12	7-12
Talco	0-2	0-2	0-2	0-2
Óxido de zinco	0-1	0-1	0-1	0-1
Transparência	++	++	+++	+++
Aparência mate	+	+	+++	+
Desenvolvimento de cor	++	++	+++	++
Resistência à abrasão	++	++	++	++
Resistência a manchas	+++	+++	+++	+++
Resistência química	+++	+++	+++	+++

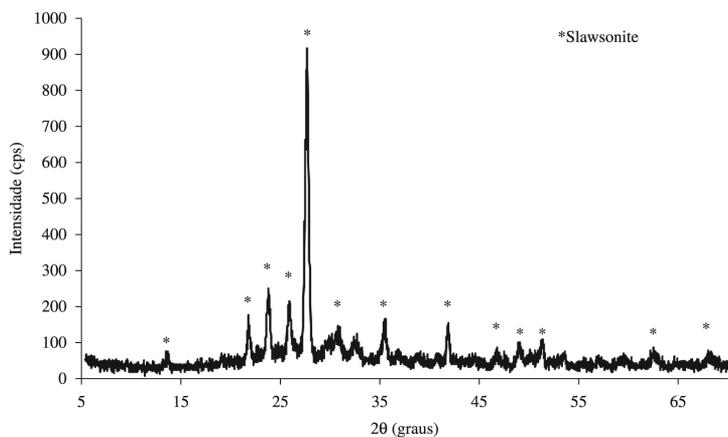


Figura 1. Padrão de difração de raios X do vidrado G3.

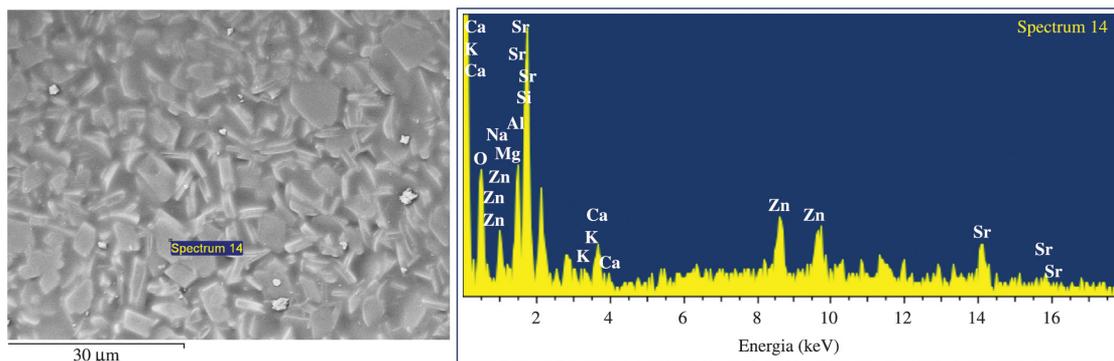


Figura 2. Imagem em MEV e análise EDS do vidrado G3.

Tabela 4. Curva dilatométrica e medidas de microscopia de aquecimento para o vidrado G3.

Expansão térmica		Microscopia de aquecimento	
α 300 °C	$62,49 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	Ponto de sinterização (°C)	865 °C
α 400 °C	$63,69 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	Ponto de amolecimento (°C)	1140 °C
α 500 °C	$64,49 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	Ponto de esfera (°C)	1176 °C
α 600 °C	$65,58 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	Ponto de fusão (°C)	1222 °C

4. Conclusão

Foi desenvolvido um novo tipo de vidrado protetivo mate, altamente transparente e resistente à abrasão, pertencendo ao sistema vitrocerâmico SrO-Al₂O₃-SiO₂. A análise por DRX da superfície vidrada confirmou uma considerável cristalização de silicato de estrôncio e alumina (slawsonita) durante ciclo de queima rápido a 1175 °C por 42 min. A partir das imagens de MEV e análise de EDS percebe-se que a superfície do vidrado está totalmente cristalizada. Foi observada a formação de cristais anisotrópicos e micrométricos, com morfologia prismática e aspecto alongado/tabular.

As placas esmaltadas foram testadas no laboratório de controle de qualidade da empresa Kaleseramik por testes padronizados de acordo com a norma ISO, e mostraram-se resistentes ao ataque químico, à abrasão e às manchas, sem deformação. O vidrado vitrocerâmico tornou-se o vidrado padrão de produção nas plantas da Kaleseramik.

Referências

- ASSOCIAZIONE COSTRUTTORI ITALIANI MACCHINE ATTREZZATURE PER CERAMICA – ACIMAC. *Digital Glazing and Decoration of ceramic tiles*. Baggiovara: ACIMAC, 2013. ACIMAC Handbooks.
- STACK, K. *Inkjet ceramic tile printing analysis*. Hanover: I.T. Strategies, 2013.
- DEFEZ, B. et al. Evolution of the design and decoration processes of ceramic tiles. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE METHODS IN PRODUCT DESIGN, 5., 2011, Venice, Italy. *Proceedings...* Venice: IMProVe, 2011.
- BARRO, S. *Let's talk about digital ceramic decoration*, 2010.
- SIGHINOLFI, D. Misura equipments, solving ceramic problems. *Industrial Ceramics*, v. 30, n. 2, p. 139, 2010.
- KNIGHT, E. *The Xaar guide to digital print for the ceramic sector*. Cambridge: XAAR, 2009. White paper.
- MELCHIADES, G. F. et al. Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 12, p. 2443-2449, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.030>.
- RASTEIRO, M. G., et al. Crystalline phase characterization of glass ceramic glazes. *Ceramics International*, v. 33, n. 3, p. 345-354, 2007.
- SILIGARDI, C.; D'ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C. Sintering behaviour of glass-ceramic frits. *The American Ceramic Society Bulletin*, v. 79, n. 9, p. 88-92, 2000.
- RINCON, R. J., et al. Development of glass ceramic glazes with antislip properties for porcelain tiles. *INTERCERAM*, v. 58, n. 1, p. 19-24, 2009.
- DRUMMOND, Ch. H.; BANSAL, N. E. Phase transformations in SrAl₂Si₂O₈-Glass. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 16., 1992, Madrid, Spain. *Proceedings...* Madrid: NASA Technical Memorandum 105657, 1992.
- PEREZ, J. et al. High temperature matt glazes with high chemical resistance. In: CONGRESSO MUNDIAL DE LA CALIDAD DE AZULEJO Y PAVIMENTO CERÁMICO, 9., 2006, Castellón, Espanha. *Proceedings...* Castellón: Qualicer, 2006.