

## Porosidade Superficial de Vidrados Polidos: Influência de Algumas Variáveis

**A. Escardino<sup>1</sup>, J.L. Amorós<sup>1</sup>, M.J. Orts<sup>1</sup>, A. Gozalbo<sup>1</sup>,  
S. Mestre<sup>1</sup>, J. Aparisi<sup>2</sup>, F. Ferrando<sup>2</sup> e L. Sánchez<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup> *Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, Universitat Jaume I, Castellón, España*

<sup>2</sup> *Esmalglass, S. A.*

\* *e-mail: sanchez@itc.uji.es*

**Resumo:** Novos efeitos estéticos vêm sendo buscados, atualmente, através do polimento da superfície dos vidrados. As peças submetidas ao polimento podem apresentar camadas muito grossas de vidro (da ordem de 1 mm de espessura), obtidas por aplicação via seca na forma de granilha, ou camadas mais finas (da ordem de 300 µm), obtidas por aplicação via úmida. No primeiro caso, podem ser obtidas superfícies de brilho especular, eliminando-se a metade da espessura original. No segundo caso, durante o polimento são eliminados de 30 a 50 µm da camada de vidro, resultando em um acabamento brilhante. O polimento abre alguns dos poros internos da camada de vidro, transformando parte da porosidade inicialmente fechada em aberta, susceptível à retenção de partículas. A porosidade da superfície polida vem determinada, dentre outros fatores, pela porosidade interna do vidro.

Para vidrados obtidos por aplicação via úmida foram estudadas as influências da composição do esmalte de partida e do ciclo térmico empregado na queima sobre a distribuição da porosidade interna no vidro resultante e, conseqüentemente, sobre a porosidade aberta obtida na superfície do vidro polido.

**Palavras-chaves:** *vidrados, polimento, porosidade*

### 1. Introdução

Quando um esmalte é aplicado por via úmida, forma-se uma camada de partículas aglomeradas. Entre estas partículas, existem vazios ou interstícios que devem ser eliminados durante a etapa de queima. A maioria dos poros resultante no vidro é procedente do empacotamento a verde das partículas<sup>1</sup>. Inicialmente, os poros são irregulares e interconectados, porém, durante a sinterização, o tamanho e formato destes poros variam, em razão do mecanismo de fluxo viscoso que se desenvolve nos materiais vítreos<sup>2,3</sup>.

A sinterização por fluxo viscoso começa em temperaturas inferiores às temperaturas de fusão, a partir da temperatura de amolecimento do vidro e, geralmente, é favorecida pelo aumento da temperatura, sempre e quando não seja produzida cristalização<sup>4</sup>. À medida que aumenta a temperatura do sistema, as partículas vítreas amolecem e começa a ser formada a fase líquida. A força capilar

que o líquido formado exerce sobre as partículas sólidas faz com que estas se reordenem para dar origem a um empacotamento mais eficiente, deixando que o líquido preencha (e elimine) os poros existentes entre elas. A pressão capilar nos poros pequenos é consideravelmente maior que nos poros grandes, motivo pelo qual estes últimos serão eliminados mais tarde, permanecendo estáveis durante boa parte do ciclo de sinterização.

Com o aumento da temperatura, continua aumentando a proporção de fase líquida e diminuindo sua viscosidade, o que permite que a densificação prossiga até atingir um valor máximo, ainda que nem todos os poros tenham sido eliminados. Um aumento posterior da temperatura e/ou do tempo de tratamento térmico resulta em prejuízo, porque faz com que seja aumentado o tamanho dos poros residuais em razão da pressão exercida no interior dos poros pelo gás aprisionado, o que se traduz em um inchamento do conjunto<sup>5</sup>.

Se o material não é exclusivamente vítreo, contendo partículas sólidas que não se dissolvem em seu volume, a sinterização pode evoluir de forma distinta. Quando o volume de inclusões é inferior a cerca de 10%, a densificação pode ocorrer na mesma velocidade em que ocorre no material isento de inclusões. Se o volume de inclusões é superior a 20-30%, diminui a velocidade de sinterização, chegando inclusive a ser interrompida quando as inclusões entram em contato, formando um esqueleto rígido que impede o avanço da densificação<sup>6,7</sup>. Este comportamento é verificado para alguns esmaltes cerâmicos, que contém matérias-primas cristalinas que não se fundem durante a queima, como é o caso do zircônio ou dos pigmentos.

Se o material que sinteriza é uma frita que devitrifica, existem dois processos que podem se desenvolver acima da temperatura de amolecimento: de um lado, a sinterização por fluxo viscoso, descrita anteriormente, e por outro, a formação de fases cristalinas, que podem se desenvolver na superfície das partículas, dificultando seu amolecimento e deformação. Quando a cristalização acontece antes do material atingir o ponto de máxima densificação, a sinterização pode chegar a ser interrompida<sup>4,8,9</sup>.

Os esmaltes cerâmicos podem se comportar como os três tipos de materiais descritos acima, e a forma como se dá a sinterização pode variar, conduzindo a materiais que apresentem proporções diferentes de porosidade e variações na distribuição de tamanhos.

## 2. Experimental

Foram preparados 6 esmaltes a partir de diferentes matérias-primas, vítreas e cristalinas. As composições são apresentadas na Tabela I. Como matérias-primas vítreas foram utilizadas uma frita tipo “cristalina” (F1), uma frita tipo “mate de bário” (F2) e uma frita tipo “mate de bário e zinco” (F3).

Os esmaltes foram moídos em moinho de bolas de laboratório, por via úmida, até um resíduo de 2% em peneira com malha de abertura de 40  $\mu\text{m}$ . Parte da suspensão obtida foi seca e, com a massa resultante, foram confeccionados, por prensagem, corpos-de-prova cilíndricos com os quais foi obtida a curva de retração, com base na evolução de suas dimensões em função da temperatura quando submetidas a um ciclo não-isotérmico, com velocidade de aquecimento de 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , realizado em um microscópio de calefação. Também foi determinada a curva de retração

para cada uma das fritas empregadas.

Para identificação das fases cristalinas presentes nos esmaltes foram preparados corpos-de-prova cilíndricos, através de colagem de barbotina, a partir das suspensões de esmalte. Os corpos-de-prova foram queimados a 1180  $^{\circ}\text{C}$ . As peças queimadas foram moídas e então preparadas amostras para o ensaio de difração de raios-X. Este ensaio também foi realizado com corpos-de-prova confeccionados a partir de cada uma das fritas empregadas na composição dos esmaltes.

Os esmaltes foram aplicados por via úmida sobre suportes crus de porcelanato, com diferentes espessuras de camada. Foram empregados dois tipos de suporte, identificados pelas referências A e B. As peças, depois de secas, foram queimadas em forno elétrico de laboratório, com ciclo térmico para pisos (velocidade de aquecimento de 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura máxima, com 6 minutos de permanência nesta temperatura). As temperaturas máximas empregadas foram 1160, 1180 e 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

Das peças vidradas obtidas foram cortados corpos-de-prova de 2,5  $\times$  2,5 cm e foi medida a espessura da camada de vidro. A superfície vidrada dos corpos-de-prova foi polida em politriz de laboratório, removendo-se diferentes espessuras de camada. Para os corpos-de-prova polidos foi determinada a porosidade com o emprego de um microscópio ótico conectado a um sistema de análise de imagens, com iluminação do tipo *campo claro* (iluminação direta, na qual todos os poros são vistos em cor negra). A porosidade foi expressa ou quantificada como a fração da superfície vidrada ocupada pelos poros, sendo que também foram obtidos a distribuição de tamanhos e o diâmetro médio dos poros. A superfície de vidro observada com o analisador de imagens em cada medida foi de 9  $\text{mm}^2$ .

Para verificar se a distribuição de poros ao longo da camada de vidro era homogênea e para relacionar a porosidade superficial do vidro polido com a porosidade na secção transversal do mesmo foram preparadas secções transversais do vidro, que foram embutidas em resina epóxi e polidas, determinando-se posteriormente a porosidade da camada vidrada, do mesmo modo descrito anteriormente. Neste caso, a superfície medida foi de 22  $\text{mm}^2$  para os vidrados com 300  $\mu\text{m}$  de espessura de camada e de 7  $\text{mm}^2$  para os vidrados com 100 a 150  $\mu\text{m}$  de espessura de camada.

**Tabela I.** Composição dos esmaltes preparados (%).

	F1	F2	F3	Caulim	Quartzo	Alumina	Wollastonita	Nefelina
E1	85	-	-	15	-	-	-	-
E2	10	50	20	10	5	5	-	-
E3	-	20	11	6	10	3	5	45
E4	-	85	-	15	-	-	-	-
E5	-	-	85	15	-	-	-	-
E6	31	-	-	6	10	3	5	45

### 3. Resultados

#### 3.1. Porosidade da Superfície Vidrada Polida. Efeito Combinado de Algumas Variáveis de Operação

Na Fig. 1 são apresentados, para os esmaltes E1, E2 e E3 queimados a 1160, 1180 e 1200 °C, os valores de porosidade superficial obtidos depois de se eliminar diferentes espessuras de camada, em função desta última variável.

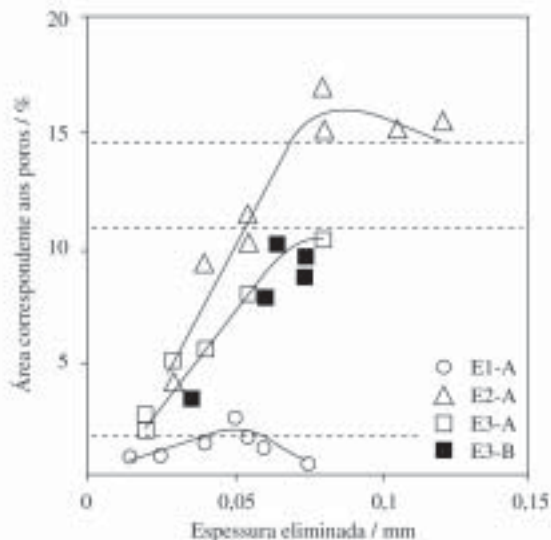
Nota-se, de início, uma forte dependência da porosidade com relação ao tipo de vidrado. Realmente, para um mesmo valor de espessura eliminada, o esmalte E2 é mais poroso, seguido pelo E3, sendo que o menos poroso é o E1.

Convém observar que o vidrado E2, com a menor proporção de componentes não fritados, é o mais poroso dos três, o que implica que o tipo de frit influencia bastante sobre a porosidade final do vidrado resultante.

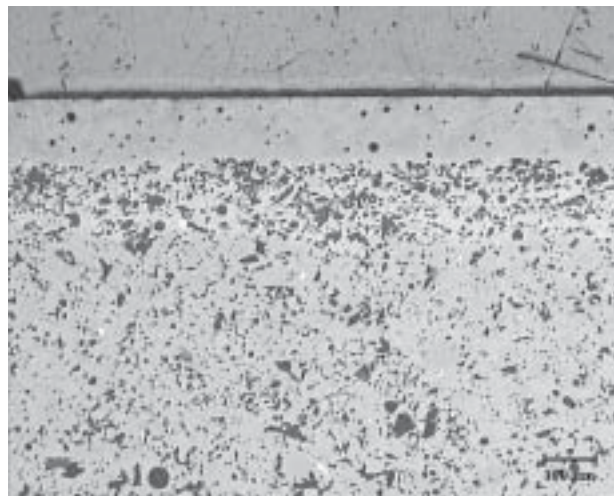
Da mesma forma, observa-se que a porosidade da superfície polida depende notavelmente da espessura da camada eliminada, especialmente para os vidrados E2 e E3. Este efeito é tão pronunciado que mascara a possível variação da porosidade com a temperatura de queima, para o intervalo de temperaturas estudado.

De forma geral, a porosidade da superfície vidrada vai aumentando à medida que a espessura da camada vai sendo removida, até atingir um valor máximo que corresponde aproximadamente a 50% da espessura original do vidrado.

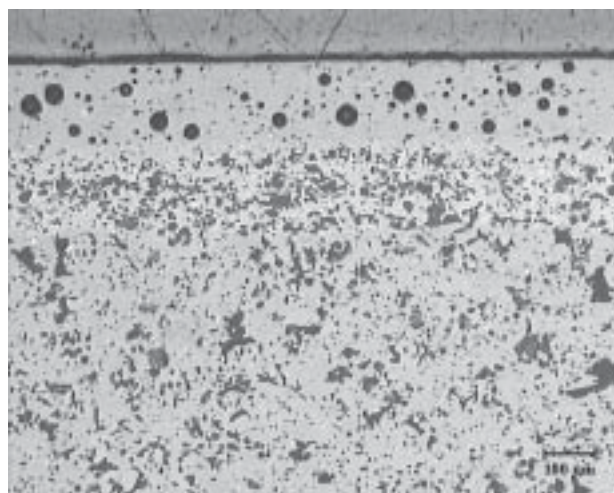
Estes resultados são consistentes com as micrografias das secções transversais dos vidrados (Figs. 2 a 4). De fato,



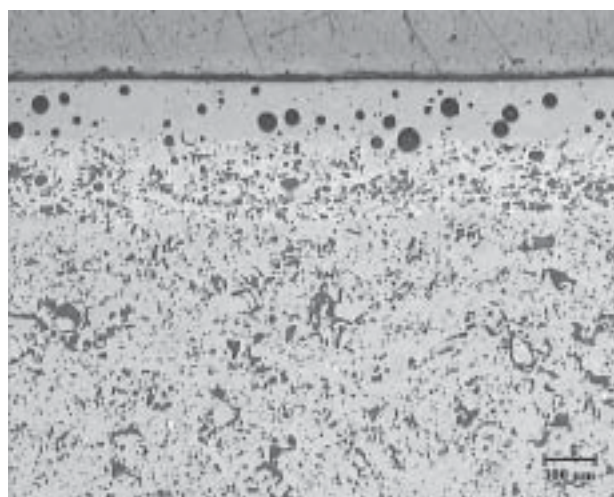
**Figura 1.** Porosidade da superfície polida em função da espessura de camada removida para os esmaltes E1, E2 e E3, queimados nas três temperaturas, e aplicados sobre os suportes A e B.



**Figura 2.** Vidrado E1 (1180 °C).



**Figura 3.** Vidrado E2 (1180 °C).



**Figura 4.** Vidrado E3 (1180 °C).



para os vidrados E2 e E3, que contém poros maiores (40 a 50  $\mu\text{m}$ ), na medida em que vai sendo eliminada a espessura da camada de vidrado, os poros vão aflorando à superfície, aumentando seu diâmetro aparente e a superfície correspondente nas imagens, até atingir um máximo quando cerca de 50% da espessura original do vidrado é removida, da forma como está esquematizado na Fig. 5.

Para determinar possíveis influências do suporte sobre a porosidade do vidrado resultante foi escolhido o vidrado E3. Na Fig. 1 são apresentados os valores de porosidade obtidos para E3 nas três temperaturas e para dois suportes de grês porcelanato selecionados. Observa-se que a porosidade da superfície polida não depende do tipo de suporte. A variação de porosidade que se observa em peças industriais polidas, obtidas pela aplicação do mesmo esmalte sobre suportes diferentes, deve-se, possivelmente, ao fato de que o suporte influi sobre a curvatura das peças e esta, sobre a espessura da camada eliminada durante o polimento.

Desta forma, posto que a única forma de se controlar a espessura de camada eliminada na operação de polimento industrial seria partir de peças perfeitamente planas e, sabendo-se que as placas cerâmicas não o são, a espessura de camada eliminada não será mantida constante em toda a peça e nem entre peças diferentes, e sim variará de acordo com sua curvatura, o que provocará variações paralelas da porosidade superficial.

### 3.2. Relação entre a Porosidade Superficial do Vidrado Polido e a Porosidade Medida na Secção Transversal

Os resultados obtidos evidenciam que para abordar o estudo da influência da composição sobre a porosidade do vidrado resultante é necessário um controle preciso da etapa de polimento. Isto só será possível se, para cada vidrado, forem obtidas representações análogas às da Fig. 1 e forem comparadas as porosidades de diferentes vidrados interpolando os valores de suas curvas correspondentes, para uma mesma espessura de camada eliminada durante o polimento. Com o intuito de tentar reduzir a duração da experiência foi feita uma tentativa de verificar se existia alguma relação entre a porosidade da superfície polida do vidrado e a porosidade medida na secção transversal do vidrado, que contém toda a camada.

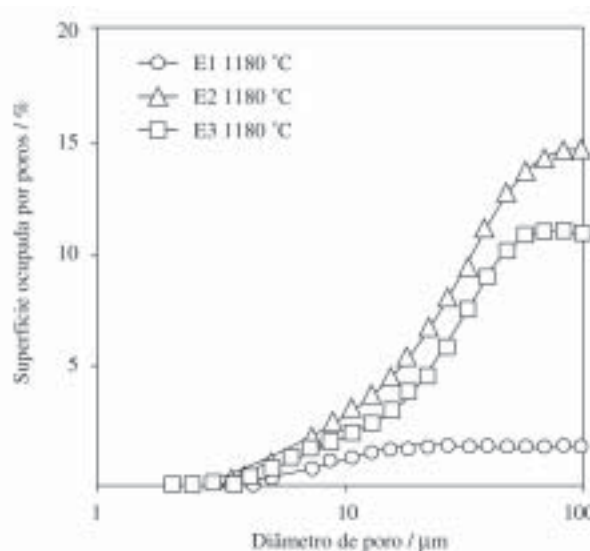
Na Tabela II são apresentados os valores de porosidade dos vidrados obtidos a 1180 °C e o diâmetro médio de

**Tabela II.** Porosidade dos vidrado obtidos a 1180 °C.

Vidrado	$\epsilon$ (%)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
E1 (1180 °C)	1.7	7.5
E2 (1180 °C)	14.6	24.0
E3 (1180 °C)	10.9	24.9



**Figura 5.** Variação da porosidade superficial em função da espessura da camada eliminada.



**Figura 6.** Porosidade na secção dos vidrados E1, E2 e E3 queimados a 1180 °C.

poro ( $d_{50}$ ), obtidos das secções transversais polidas dos vidrados. As distribuições de tamanhos de poro são apresentadas na Fig. 6.

Quando comparamos os valores de porosidade superficial dos vidrados polidos (Fig. 1) com os valores da Tabela II de porosidade destes mesmos vidrados medidos na secção transversal – representados pelas retas pontilhadas na Fig. 1 – verifica-se que os resultados estão relacionados entre si. De fato, o valor da porosidade superficial correspondente à metade da espessura da camada de vidrado coincide ou é ligeiramente maior que a porosidade medida na secção. O motivo é que a porosidade na secção representa uma projeção para toda a espessura do vidrado e, junto à superfície, existem menos poros e de menor tamanho que no interior.

Como conseqüência, para estimar a porosidade máxima que pode ser atingida na superfície polida, basta realizar as medidas nas secções transversais dos vidrados. Estas secções podem ser preparadas para observação (polidas) de forma automática com equipamentos de laboratório adequados.

### 3.3. Sinterização de Vidrados

#### 3.3.1. Curvas de retração dos esmaltes E1, E2 e E3

A maioria dos poros que existem no vidro são originados pelo empacotamento das partículas durante a aplicação do esmalte<sup>1</sup>, fato pelo qual considerou-se conveniente analisar a eliminação da porosidade em função da temperatura comparando as curvas de retração de E1, E2 e E3 (Fig. 7).

A retração máxima observada para E1 é superior que observadas para E2 e E3. Os três esmaltes têm distribuição de tamanhos de partícula semelhantes, o que faz crer que a porosidade a verde deve ser bastante parecida, resultando em que um valor mais elevado para a máxima retração implica que foram eliminados mais poros, ou, o que dá na mesma, que a porosidade resultante do vidro é menor, tal como foi verificado anteriormente no item 3.1.

A retração do esmalte E1 começa acima de 840 °C, e vai se desenvolvendo progressivamente com o aumento da temperatura até que se finalize em 1080 °C. Esta curva de retração é típica da sinterização por fluxo viscoso, para materiais de natureza exclusivamente vítrea<sup>4,11</sup>.

A sinterização de E2 começa em 790 °C, e é interrompida a 890 °C, sendo verificada uma retração pequena até aí (0,18). As dimensões do corpo-de-prova se mantêm estáveis até 1050 °C, temperatura em que é retomado o processo de densificação. Este patamar na curva de retração é característica dos materiais que devitrificam<sup>8,9</sup>, e é devido ao aumento da viscosidade do sistema devido à formação de cristais, que diminuem ou até paralisam a sinterização por fluxo viscoso. Nos sistemas de dois componentes, um

vítreo e outro cristalino, nos quais, durante a queima, o vidro se funde e os cristais não reagem, tem sido verificado que a velocidade de densificação diminui na medida em que aumenta a proporção de cristais, chegando a ser paralisada quando esta proporção atinge a casa dos 30% em volume<sup>6</sup>.

No vidro E3 a sinterização se inicia em 840 °C e para um amplo intervalo de temperaturas a velocidade de retração é muito baixa. Isto pode estar associado a duas causas: a um processo de devitrificação ou a uma elevada proporção de matérias-primas cristalinas na composição<sup>6</sup>.

Para confirmar as hipóteses propostas, foram realizados ensaios de difração de raios-X nos vidrados obtidos a 1180 °C. As fases cristalinas identificadas em E2 e E3 foram ortoclásios de bário. A intensidade dos picos é maior para E2, o que indica que a proporção de fases cristalinas neste vidro é maior. Através de ATD verificou-se que E2 tem um pico exotérmico cujo máximo ocorre em 850 °C, o que confirma que, para E2 e E3, a cristalização é produzida antes que se atinja a temperatura de máxima sinterização.

#### 3.3.2. Evolução da porosidade dos vidrados em função da temperatura de queima.

A evolução da porosidade dos vidrados foi avaliada através de diferentes técnicas, em razão da temperatura de queima. Para temperaturas inferiores à temperatura de selamento, nas quais a porosidade é majoritariamente aberta, fez-se a medição através de porosimetria de mercúrio, enquanto que, para temperaturas superiores, os vidrados foram cortados em secções transversais e a porosidade foi estudada através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para o estudo da porosidade em baixas temperaturas, foram confeccionados corpos-de-prova prensados com os esmaltes E1, E2 e E3, que foram queimados nas temperaturas de 875, 950 e 1050 °C. As temperaturas de queima foram escolhidas devido a que, neste intervalo, tanto o valor absoluto para a retração dos três esmaltes, quanto o formato da curva de retração, são muito diferentes (Fig. 7).

A evolução da porosidade e da distribuição de tamanhos de poro (DTP), obtidas pela técnica de porosimetria de mercúrio, são apresentadas nas Figs. 8, 9 e 10.

Verifica-se para o vidro E1 uma diminuição da porosidade aberta entre 875 e 950 °C. O valor da porosidade aberta vem dado pelo valor assintótico (valor em que as curvas se estabilizam) apresentado por cada uma das curvas. Em 1050 °C a porosidade aberta é praticamente eliminada, inviabilizando a realização do ensaio para este esmalte. Estes resultados são consistentes com a curva de sinterização de E1 (Fig. 7). Observa-se que, para estes vidrados, ainda que com o aumento de temperatura ocorra uma diminuição do volume dos poros, o tamanho médio de poro (valor do diâmetro para o qual o volume de intrusão

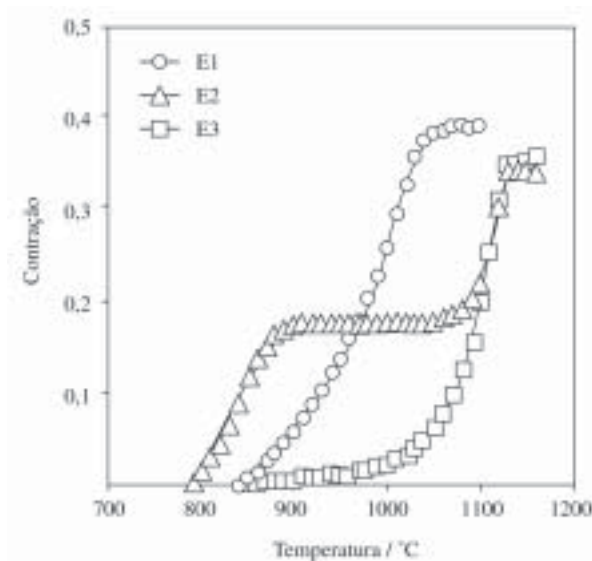
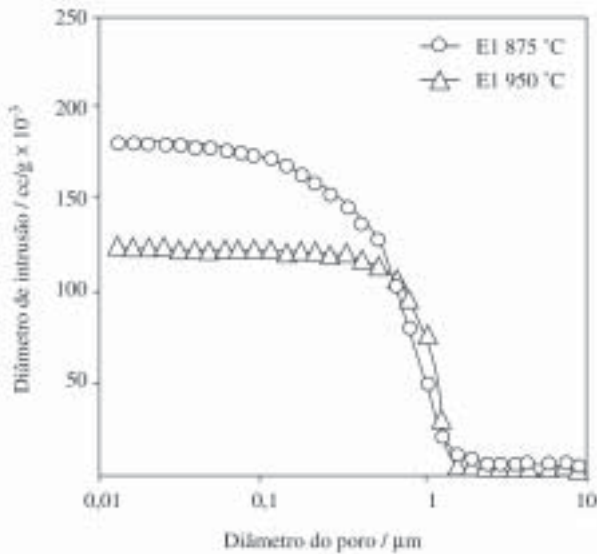
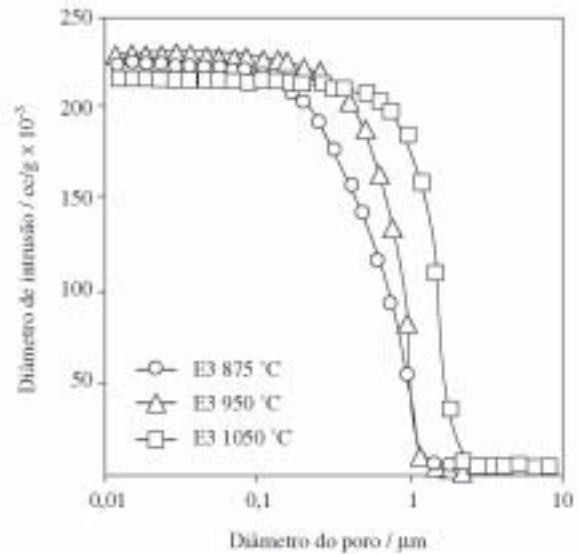


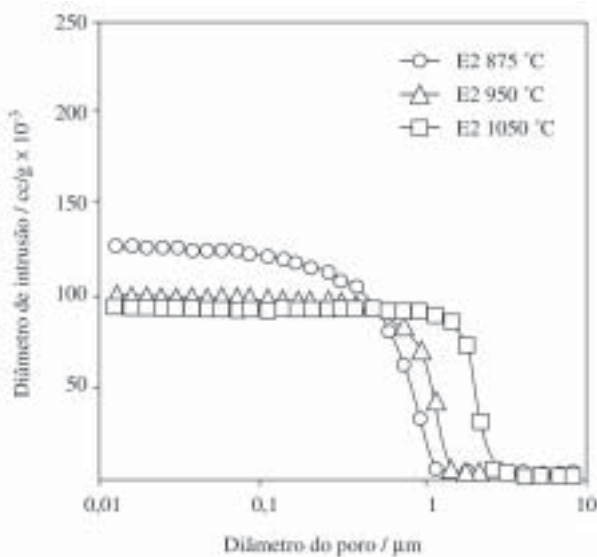
Figura 7. Curvas de sinterização dos esmaltes E1, E2 e E3.



**Figura 8.** Distribuição de tamanhos de poro para E1 queimado a 875 e 950 °C.



**Figura 10.** Distribuição de tamanhos de poro para E3 queimado a 875, 950 e 1050 °C.



**Figura 9.** Distribuição de tamanhos de poro para E2 queimado a 875, 950 e 1050 °C.

corresponde à metade do valor máximo) é apenas ligeiramente alterado.

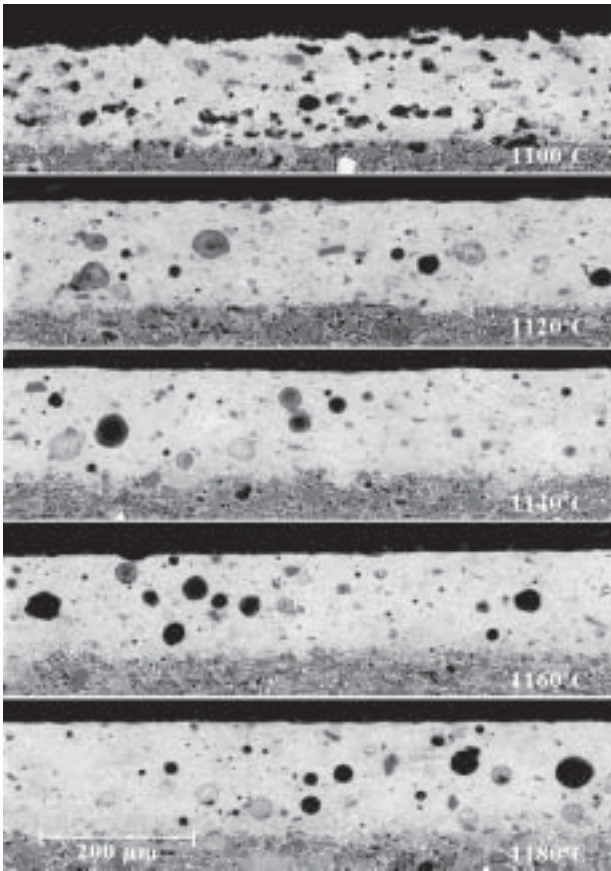
As curvas de DTP do vidro E2 (Fig. 9) também estão de acordo com sua curva de retração (Fig. 7): a porosidade aberta diminui entre 875 e 950 °C, e se mantém constante entre 950 e 1050 °C. À medida que aumenta a temperatura, as curvas se deslocam para a direita, o que significa que aumenta o tamanho dos poros, devido ao crescimento dos poros maiores pela migração e incorporação dos menores<sup>12</sup>.

Na Fig. 10 verifica-se que, para o intervalo de temperatura estudado, a porosidade do vidro E3 é muito elevada e se mantém praticamente inalterada. Para este intervalo de temperatura, apesar do vidro retrair muito pouco, o tamanho dos poros aumenta significativamente (as curvas se deslocam para a direita), de maneira análoga à que ocorre nos estágios finais da sinterização<sup>11,12</sup>.

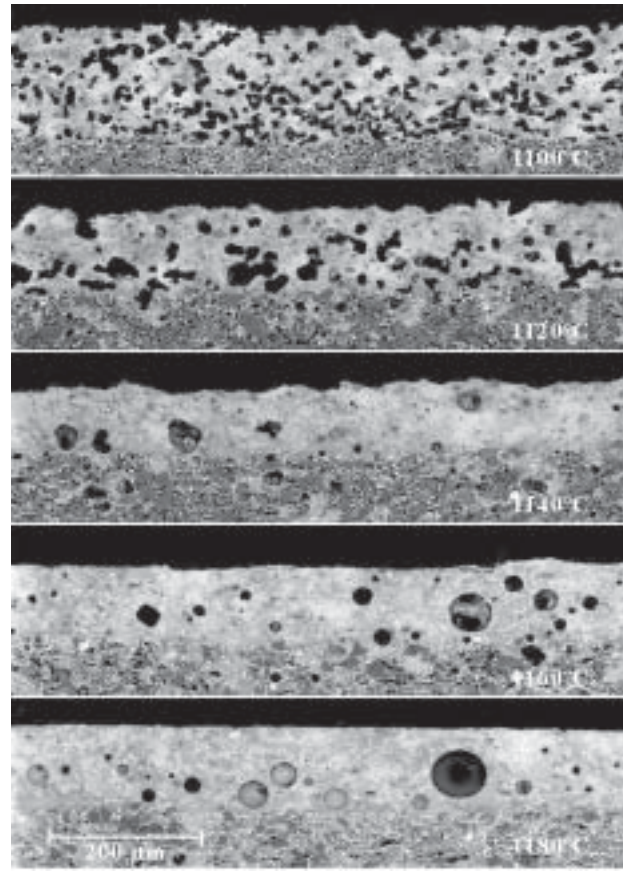
As Figs. 11 e 12 correspondem a seções transversais de peças sobre as quais foram aplicados os esmaltes E2 e E3, queimadas em diferentes temperaturas, para observação da evolução da porosidade na camada aplicada.

Observa-se que a eliminação da porosidade começa pela superfície da camada esmaltada, porque a transmissão de calor é favorecida nesta região<sup>3</sup>. No vidro E2, a eliminação dos poros abertos parece ser total em 1120 °C, enquanto que para E3 a eliminação parece ser completa a 1160 °C. Nestas temperaturas, a viscosidade efetiva do fundido é suficientemente baixa para que os poros apresentem formatos esféricos. A presença de cristais na massa fundida provavelmente impede que a eliminação de poros prossiga a partir destas temperaturas. Por esta razão, o vidro E1 é o menos poroso dos três estudados. Nas Figs. 11 e 12 também se observa que a camada superficial (de aproximadamente 20 μm) é praticamente isenta de poros, e que a porosidade da superfície polida varia em função da espessura da camada eliminada. Ainda, confirma-se que a porosidade destes vidros é modificada apenas no intervalo de temperaturas entre 1160 e 1180 °C, o que vai de encontro aos resultados do Item 3.1, onde não havia sido observada variação de porosidade da superfície polida em função da temperatura de queima.





**Figura 11.** Seções do vidro E2, obtidas em diferentes temperaturas.



**Figura 12.** Seções do vidro E3, obtidas em diferentes temperaturas.

### 3.4. Efeito da Composição do Esmalte Sobre a Porosidade do Vidrado Resultante

#### 3.4.1. Influência da natureza da frita

Para avaliar a influência da natureza da frita sobre a porosidade do vidro resultante foram preparados os esmaltes E4 e E5.

Na Tabela III são apresentados os valores de porosidade e diâmetro médio de poros dos vidrados obtidos em queima a 1180 °C. Foram incluídos também os valores referentes ao brilho dos esmaltes.

As distribuições de tamanhos de poro obtidas são apre-

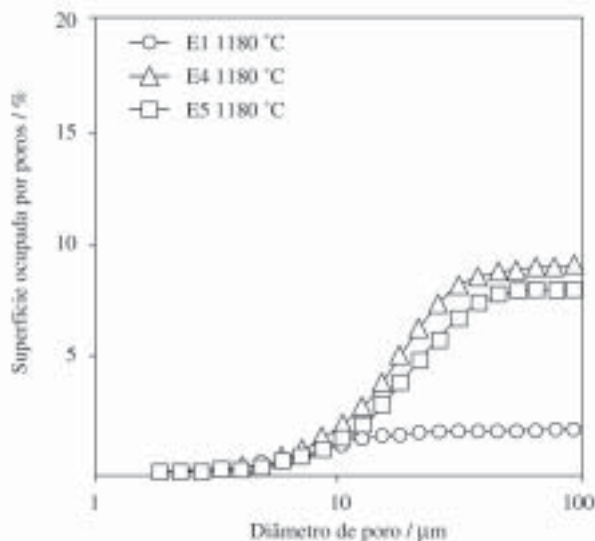
sentadas na Fig. 13. As porosidades dos vidrados que contém fritas do tipo mate (E4 e E5) são muito maiores que a do vidro E1. Isto se deve a que a devitrificação dificulta e até interrompe a eliminação de poros via fluxo viscoso, uma vez que promove um aumento brusco da viscosidade efetiva do sistema<sup>4,12</sup>. Ainda, um aumento na temperatura para reduzir a viscosidade não apresenta bons resultados, pois acarreta um crescimento dos poros<sup>12</sup>.

Na Fig. 14 são apresentadas as curvas de sinterização dos esmaltes e na Fig. 15 as curvas correspondentes das fritas F1, F2 e F3, isentas de quaisquer aditivos.

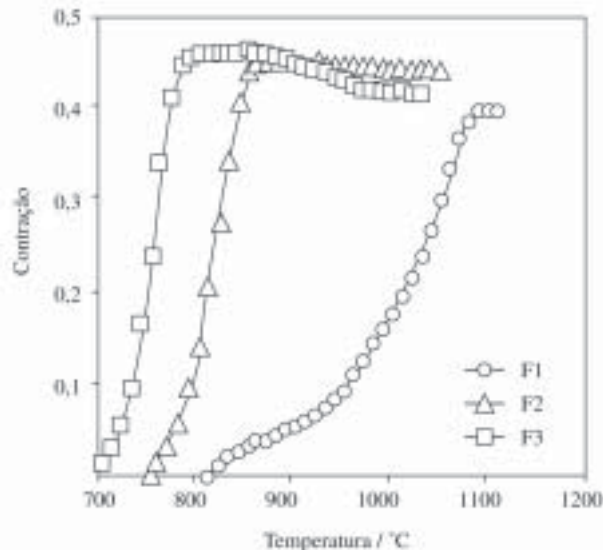
A partir da Fig. 15 conclui-se que a frita mais fundente é a F3, seguida pela F2 e pela F1. As fritas F2 e F3 sinterizam antes de cristalizar, enquanto que, surpreendentemente, a frita F1 apresenta uma região onde a velocidade de sinterização diminui, que está associada a uma cristalização de cristobalita verificada através de DRX. Através de ATD, foi verificado que a frita F2 começa a cristalizar em 880 °C e a máxima velocidade de cristalização ocorre em 905 °C, enquanto que F3 começa a cristalizar em 800 °C e atinge velocidade de cristalização máxima aos 840 °C.

**Tabela III.** Vidrados obtidos a 1180 °C. Espessura da camada: 300 µm.

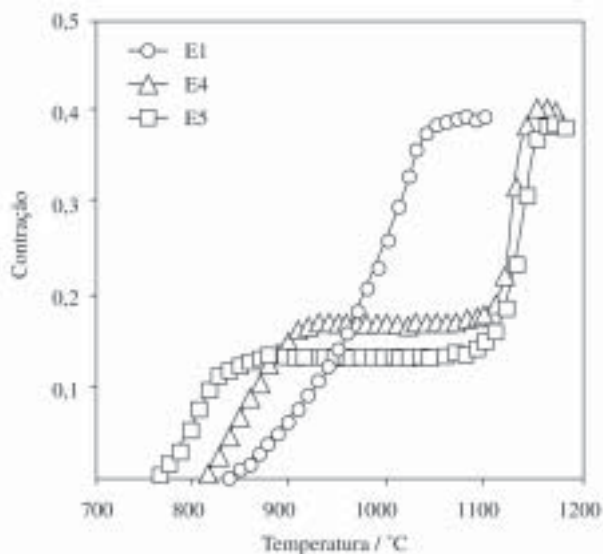
Vidrado	$\beta$ (%)	$\epsilon$ (%)	$d_{50}$ (µm)
E1 (1180 °C)	96	3.2	15.6
E4 (1180 °C)	12	8.9	16.8
E5 (1180 °C)	4	8.0	18.9



**Figura 13.** Distribuição de tamanhos de poro dos vidrados E1, E4 e E5, queimados a 1180 °C.



**Figura 15.** Curvas de sinterização das fritas F1, F2 e F3.



**Figura 14** Curvas de sinterização dos esmaltes E1, E4 e E5.

Comparando as curvas de sinterização das fritas F1, F2 e F3 com as curvas dos esmaltes obtidos a partir delas, E1, E4 e E5, observa-se que a adição de 15% de caulim, em todos os casos, retarda o início da sinterização quando comparado à sua frita correspondente. Isto é devido a que o caulim, nas temperaturas em que o corpo-de-prova começa a se retrair, comporta-se como um material rígido. Entretanto, cabe colocar que o processo de cristalização, que se desenvolve sobre a superfície de cada partícula individual de frita, permanece inalterado. Para o esmalte E4,

a retração é interrompida no valor de 0,17, em 920 °C, e não é retomada até superar os 1100 °C. O esmalte E5 é muito mais fundente (a frita F3 também é), começa a sinterizar antes, e o segmento de reta de retração constante aparece em temperatura menor (850 °C) e é mais largo (até 1090 °C).

Por analogia com o que ocorre com E2 e E3, é de se esperar que no intervalo de retração constante de E4 e E5 seja produzido um crescimento dos poros que leve, ao final do ciclo de queima industrial, a que os vidrados resultantes apresentem poros de grande tamanho.

As Figs. 16, 17 e 18 correspondem às secções polidas destes vidrados. No vidro E1 (1180 °C) observa-se umas regiões escuras cuja análise por EDS indica que são compostas por silício e oxigênio, e que devem corresponder a devitrificações de cristobalita. Esta fase deve encontrar-se em concentração muito baixa, uma vez que não foi detectada no vidro através de DRX e, em certos casos, cristaliza durante a sinterização de vidros com alto teor de sílica<sup>14</sup>. No vidro E4 (Fig. 17), os cristais de ortoclásio báricos são tão numerosos que impedem uma visão da fase vítrea em que estão imersos. O vidro E5 (Fig. 18) também apresenta um número elevado destes cristais.

#### 3.4.2. Efeito da adição de agregados cristalinos na composição do esmalte a verde

Para avaliar a influência dos componentes cristalinos dos esmaltes sobre a porosidade dos vidrados foi preparado o esmalte E6, de composição similar ao E3, porém, substituindo os 20% de F2 e os 11% de F3 por 31% de F1. A partir deste esmalte foram obtidos vidrados e foram comparadas suas porosidades com as dos vidrados E1 e E3. Os



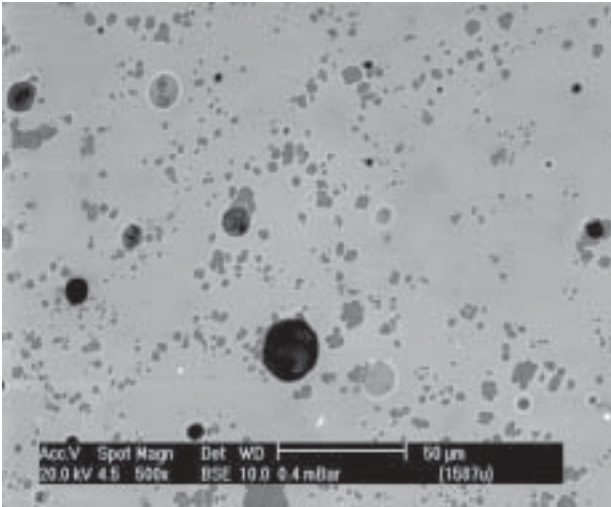


Figura 16. Secção do vidro E1 (1180 °C).

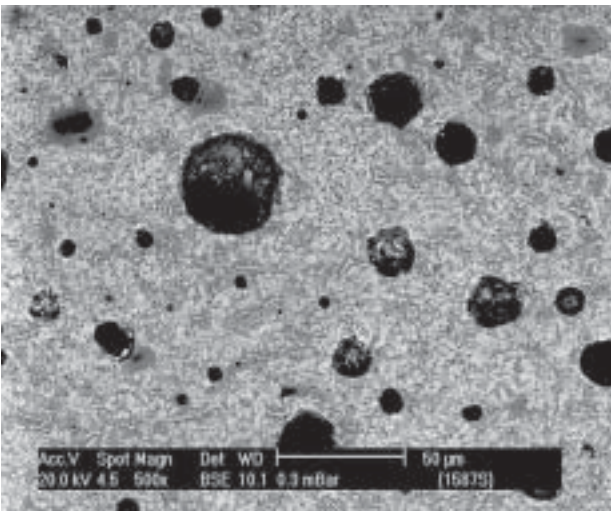


Figura 17. Secção do vidro E4 (1180 °C).

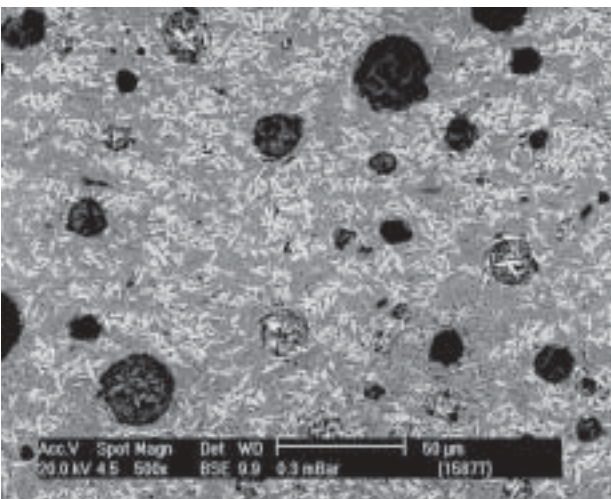


Figura 18. Secção do vidro E5 (1180 °C).

resultados obtidos, juntamente com os valores de brilho dos vidrados, são apresentados na Tabela IV.

Comparando-se os valores de porosidade correspondentes a E1 e a E6 verifica-se que, introduzindo componentes cristalinos em um esmalte constituído por uma fritas que não devitrifica, o que foi feito em baixa proporção, ocorre um aumento considerável na porosidade do vidro resultante. Isto se deve, conforme indicado anteriormente, ao fato de que a presença de heterogeneidades no fundido dificulta a sinterização<sup>7</sup>. Ainda, a existência de regiões onde a sinterização está ocorrendo junto a outras onde a sinterização está paralisada resulta em retrações diferenciadas dentro de uma mesma peça, sendo que as zonas que retraem mais “tiram” das demais, com o que aumenta o tamanho de poro destas últimas.

Por outro lado, para uma mesma proporção e tipo de componentes cristalinos no esmalte (vidrados E3 e E6) a porosidade é consideravelmente maior quando as matérias-primas vítreas do esmalte são fritas que devitrificam. Estes resultados estão de acordo com os obtidos no item anterior.

Na Fig. 19 estão representadas as curvas de sinterização dos respectivos esmaltes. Verifica-se que, para E6, a

Tabela IV. Vidrados obtidos a 1180 °C. Espessura da camada: 300 µm.

Vidrado	$\beta$ (%)	$\epsilon$ (%)	$d_{50}$ (µm)
E1 (1180 °C)	96	3.2	15.6
E3 (1180 °C)	21	11.0	28.4
E6 (1180 °C)	90	6.6	23.9

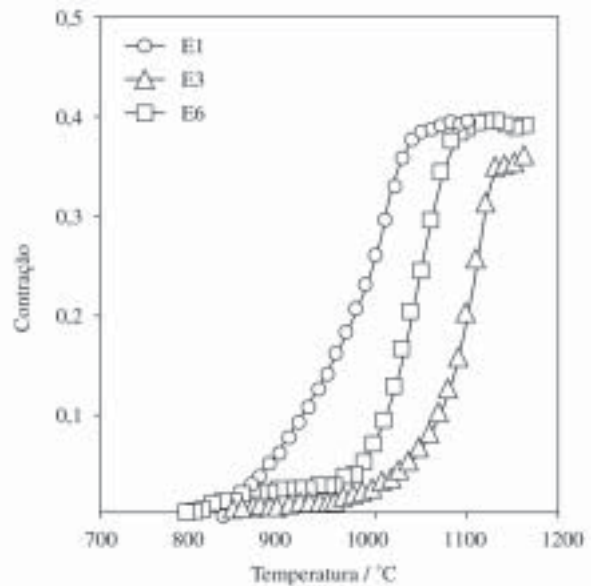


Figura 19. Curvas de sinterização dos esmaltes E1, E3 e E6.

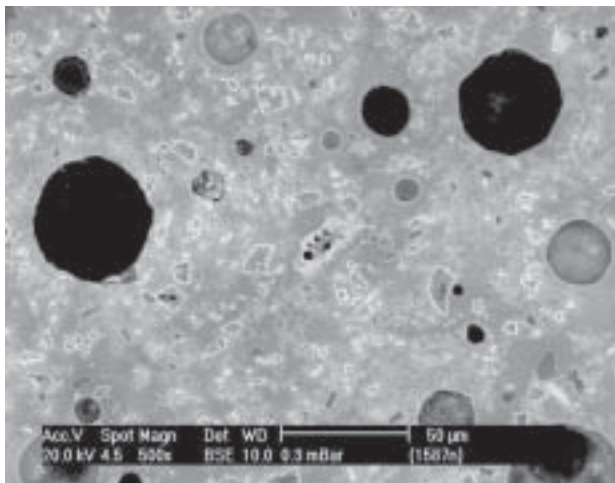


Figura 20. Secção do vidro E3 (1180 °C).

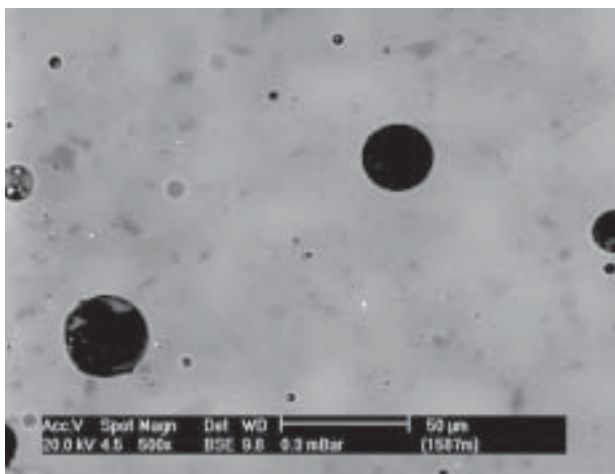


Figura 21. Secção do vidro E6 (1180 °C).

sinterização começa em temperaturas menores, quando comparado com E3, e que a retração máxima alcançada por E3 é menor, o que está de acordo com a maior porosidade do vidro resultante.

Comparando estas curvas entre si e observando as curvas de sinterização das fritas (Fig. 15) verifica-se que o esmalte E6, apesar da elevada proporção de matérias-primas cristalinas que contém, começa a sinterizar antes que E1. Isto deve estar relacionado à presença de nefelina que, nos pontos de contato com as partículas de frita, pode provocar reações eutéticas que aumentam a fundência das partículas de frita. A proporção elevada de material rígido (não fritado) provoca uma paralisação da retração, que só é reiniciada após a temperatura de 790 °C.

O comportamento de E3 é similar ao de E6, porém, começa a sinterizar depois, apesar de conter as fritas F2 e F3, que são mais fundentes que E1. Disto se deduz que a cristalização em E3 ocorre antes da retração, e o intervalo

de retração constante representa tanto a influência de inclusões (que retardam o início da sinterização) como da cristalização (que impede seu avanço).

O aspecto dos vidrados E3 e E6 é apresentado nas Figs. 20 e 21. Comparando E6 (Fig. 20) com E1 (Fig. 16) pode-se observar que o primeiro apresenta mais fase vítrea, o que significa que a maioria dos componentes cristalinos do esmalte foi dissolvida durante a queima. Os fatos de que na microestrutura de E1 são observados cristais em maior número e que sua porosidade seja consideravelmente menor que a do vidro E6 devem-se a que a devitrificação de cristobalita em E1 foi produzida depois da sinterização, quando a porosidade já havia sido eliminada.

Na Fig. 20 observa-se a elevada proporção de cristais presentes no vidro E3. As matérias-primas vítreas deste esmalte foram as fritas F2 e F3, que são do tipo mate. Durante a queima, ocorreu cristalização nestas fritas, aumentando a viscosidade do fundido e impedindo a dissolução das matérias-primas cristalinas do esmalte. Esta mistura foi a que menos sinterizou e a porosidade do vidro resultante foi a mais elevada.

#### 4. Conclusões

Em vidrados obtidos pela aplicação de suspensões de esmalte foi comprovado que os valores de porosidade obtidos a partir de medidas na secção transversal polida dos mesmos são da ordem dos obtidos através de medidas na superfície polida. Este último procedimento é muito mais trabalhoso para ensaios em escala laboratorial, podendo ser empregado o primeiro para estudos de porosidade.

A distribuição dos poros na camada vidrada não é homogênea, e por isto a porosidade da superfície vidrada em uma peça polida dependerá da espessura da camada vidrada removida durante o polimento. Ainda, como as peças não são planas, a espessura da camada eliminada não pode ser a mesma ao longo de toda a peça.

Foi verificado que o tipo de suporte e o ciclo térmico, no intervalo estudado, não influem sobre a porosidade do vidro. A influência destas variáveis observada habitualmente em ensaios industriais é devida à modificação da curvatura das peças e, como conseqüência, da espessura da camada eliminada durante o polimento.

A porosidade dos vidrados depende da composição do esmalte de partida, sendo obtida a mínima porosidade quando as matérias-primas são vítreas e não são produzidas cristalizações durante a queima. A inclusão de matérias-primas cristalinas neste tipo de esmalte aumenta a porosidade do vidro resultante.

Em um esmalte com elevada proporção de matérias-primas cristalinas, a porosidade do vidro resultante é mais elevada se as matérias-primas são fritas que devitrificam. Durante a queima, a cristalização aumenta a viscosidade do sistema e impede a sinterização da camada de esmalte. Por outro lado, tratando-se de fritas que não devitrificam,

forma-se um fundido no qual vão sendo dissolvidas as matérias-primas cristalinas, ao mesmo tempo em que se produz a eliminação dos poros.

A devitrificação das fritas F2 e F3 em temperaturas relativamente baixas, nas quais ainda não foi eliminada a porosidade da camada de esmalte, impede o avanço da densificação, interrompendo a eliminação dos poros. O aumento de viscosidade decorrente da cristalização acarreta na diminuição da sinterização por fluxo viscoso. Alguns autores<sup>4,9</sup> realizam um ataque básico após a moagem para que se forme uma camada de gel de sílica que dificulte a cristalização superficial e facilite a eliminação de poros antes que ocorra a cristalização. Como consequência, os vidrados obtidos a partir de fritas que devitrificam tendem a ser mais porosos que aqueles nos quais não são formados cristais e, dentro do primeiro grupo, a porosidade final será maior na medida que aumente a viscosidade aparente do fundido com o avanço da cristalização.

Quando as curvas de sinterização são paralisadas, a retração não avança, enquanto que os poros seguem aumentando seus tamanhos. Quando a sinterização é retomada, a diminuição brusca de viscosidade da fase vítrea faz com que se fechem muito rapidamente e preferencialmente pela parte superior do vidrado. Isto é devido ao fato de que a temperatura da superfície é maior e também ao fato de que é mais fácil que o ar seja eliminado sem ficar preso. Os poros remanescentes são de grande tamanho e sofrem inchamento com o aumento da temperatura.

## Referências Bibliográficas

1. Alvarez-Estrada, D. Formación y eliminación de burbujas en vidriados cerámicos, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, v. 1, n. 8, p. 511-525, 1962.
2. Ferraris, M.; Verne, E. Viscous phase sintering of particle-reinforced glass matrix composites, *J. Europ. Ceram. Soc.*, v. 16, p. 421-427, 1996.
3. Boccaccini, A.R.; Ondracek, G. Viscous sintering of non-spherical borosilicate-glass powder, *Glastech. Ber.*, v. 65, n. 3, p. 73-78, 1992.
4. Clark, T.J.; Reed, J.S. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, n. 11, p. 837-846, 1986.
5. Orts Tarí, M.J. *Sinterización de piezas de pavimento gresificado*. Castellón: Universitat de València, Departament d'Enginyeria Química, 1991, Tese de doutorado.
6. Boccaccini, A.R. Sintering of glass matrix composites containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelet inclusions, *J. Mat. Sci.*, v. 29, p. 4273-4278, 1994.
7. Rahaman, N.M.; De Jonghe, L.C. Effect of rigid inclusions on the sintering of glass powder compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 70, n. 12, p. C348-C351, 1987.
8. Escardino, A. Vidriados cerámicos de naturaleza vitrocrystalina. En: IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara Oficial de Industria, Comercio y Navegación, 1996, p. 91-112.
9. Helgesson, C.I. Properties of codierite glass ceramics produced by sintering and crystallization of glass powder. *Sci. Ceram.*, v. 8, p. 347-61, 1981.
10. Eppler, R.E. Glazing defects and their control, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, v. 16, n. 3, p. 43-50, 1995.
11. Amorós, J.L.; Orts, M.J.; Belda, A.; Gozalbo, A.; Sanmiguel, F.; Rodrigo, J.L.; Ferrando, V. Evolución de la porosidad de esmaltes durante la cocción. Mecanismo y cinética de la sinterización. EN: IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara Oficial de Industria, Comercio y Navegación, 1996, p. 115-135.
12. Gutzov, I.; Pascova, R.; Karamanov, A.; Schmelzer, J. The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials. *J. Mat. Sci.*, v. 33, p. 5265-5273, 1998.
13. Reijnen, P.; Firatli, A.C.; Goerg, H.; Arslan, R. The mechanisms of pore growth during vitrification. *Cfi/Ber. DKG*, v. 6, n. 8, p. 441-446, 1984.
14. Imanaka, Y.; Aoki, S.; Kamehara, N.; Niwa, K. Cristobalite phase formation in glass/ceramic composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 78, n. 5, p.1265-1271, 1995.