

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RESISTÊNCIA À ABRASÃO DE VIDRADOS
UTILIZADOS PARA REVESTIMENTO DE PISOS CERÂMICOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

MÍRIAM ANTONIO DE ABREU ROSSINI

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1992

RESISTÊNCIA À ABRASÃO DE VIDRADOS
UTILIZADOS PARA REVESTIMENTO DE PISOS CERÂMICOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO, APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA.

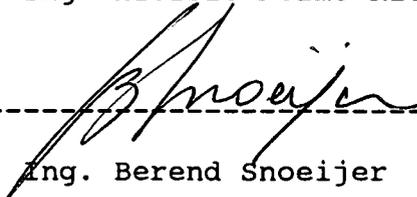
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ing. Orestes Estevam Alarcon - Orientador

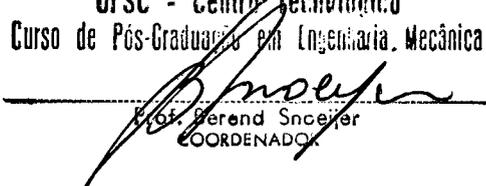


Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein



Prof. Dr. Ing. Berend Snoeijer

UFSC - Centro Tecnológico
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica



Prof. Berend Snoeijer
COORDENADOR

. Agradeço a Deus pelas forças que me destes.

. Aos meus queridos avós, a minha mãe e aos meus tios, pela estima e esforços dedicados ao meu estudo.

PROGRESSO INCESSANTE

Masaharu Taniguchi

ESTE É UM MUNDO DE PROGRESSO CONSTANTE,
PORQUE É A MANIFESTAÇÃO DO MUNDO
PERFEITO DE DEUS.

TAL COMO AS FOLHAS CRESCEM TODOS OS
DIAS, TAMBÉM CRESCO E PROGRIDO TODOS OS
DIAS, QUER FISICAMENTE, QUER INTELECTU
ALMENTE, QUER MATERIALMENTE.

MINHA CAPACIDADE DE ESTUDAR E TRABALHAR
TAMBÉM AUMENTAM PORQUE, SENDO FILHO DE
DEUS, POSSUO CAPACIDADE INFINITA.

MUITO OBRIGADO!

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Orestes E. Alarcon pela orientação e apoio na execução desta dissertação.

Aos profs. Aloísio N. Klein, Berend Snoeijer, Arno Blass pelas sugestões, correções do texto e incentivo.

A Indústria Portobello, pelo apoio financeiro e disponibilidades experimentais deste trabalho. Aos Engs. Edgar Más e Sérgio Gargioni pelo valioso incentivo à pesquisa e trabalho junto à universidade. Aos Engs. Celso J. de Oliveira, Renzo Scuccato, Nilson S. Silva e Sandra Klotz pelas discussões e elaboração experimental de cada etapa deste trabalho. Ao Eng. Roberto G. Dias e Humberto Santana, laboratoristas e pesquisadores pertencentes aos laboratórios de produção e desenvolvimento, pela amizade e grande apoio prático experimental. Aos departamentos de esmaltação, massa e manutenção mecânica pelos dados técnicos fornecidos e a confecção de equipamentos necessários.

Ao SENAI pelas disponibilidades laboratoriais e bibliográficas.

A JICA / Japan International Cooperation Agency e INAX Corporation pelo excelente curso " Ceramic Building Materials Technology " e as análises químicas de espectroscopia por fluorescência de raios X das matérias-primas em estudo.

Ao Prof. Ivo Vencatto pertencente ao Instituto de Física e José Geraldo Catarino pertencente ao Instituto de Física e Química de São Carlos - USP pelo valioso apoio às análises por difração de raios X.

A Indústria Embraco / Laboratório de Materiais e ao colega Paulo Cesar Borges (LABMAT) pelas análises de porosidade.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN / departamentos de Cerâmica através do Eng. J. Carlos Bressiani, Ana Helena A. Bressiani e Celso V. de Moraes pelas análises em microscópio eletrônico de varredura / EDS e ao departamento de Metalurgia pelas análises de microdureza Vickers.

Aos bolsistas Danilo Landowski, Edson Otto, Rogério T. Barreiros, Ruy H. Golbbi, Márcio Mafra, Ivens W. Junior pela colaboração e execução de parte deste trabalho.

Aos colegas do LABMAT Valdyr Ristow J., Marcos Schiefler, Pedro Novaes, Maria da Graça S. Saraiva e todos aqueles que direta ou indiretamente participaram na execução deste trabalho.

Ao Carlos Henrique B. Rossini pelo incentivo sempre constante a cada etapa desta dissertação.

A CAPES e CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado, imprescindível para a execução deste trabalho.

ABSTRACT

Abrasion resistance is the property of a body by which it resists the variation of aspect and/or dimension of its surface with the time, by the action of attrition due to the other body.

The abrasion resistance is of special importance when it is needed to choose a material for specific applications. In particular, in the case of ceramic tiles submitted to conditions of high traffic (schools, subways, hospitals, etc.) the abrasion is a problem that has always worried manufacturers of these materials. With time, substantial changes can be observed in its surface appearance, mainly in the areas of high access. Dirty and sand particles cause the loss of visual aspect of glazed surfaces, changing important aesthetic characteristics - color, brightness and texture - besides of causing serious problems of abrasion at the surface. Thus the ceramic tiles require a combination of technical and aesthetic properties, that are obtained by a fine glaze layer deposited over the ceramic mass. These covers are applied to the mass in order to get some characteristic properties: abrasion resistance, chemical and mechanical resistances, hardness, opacity, color, brightness, texture, impermeability, easiness to clean, besides of exhibiting a feeling to touch and eyes.

The ceramic tiles have been increasingly used in construction area, and the interest of industries has increased in the search for quality of its products, many compositions of glazes being developed with high

abrasion resistance. Besides, because of the high competition of this industrial area and the consequent necessity of quality control of product, the manufacturer decided to inform the user about its lifetime, defining methods to measure the abrasion resistance and to classify glazed tiles in accordance with its intrinsic resistances, and local characteristics of where it will be applied. This methodology, that supports to adequate tiles and environment, guarantees to the user the best possible performance.

This work has the purpose of studying the compositions of glazes, usually utilized in Ceramic Industries, as to the abrasion resistance starting by characterising the main raw materials FRITS and, in a second phase the influence of ADDITIVES in its formulations. Many methods describe the abrasion resistance of ceramic coverings but in this work it done by PEI / EN 154 - 12000 rotations. In order to get a complete description of the tested products, other techniques were used: test of images for the determination of porosity in glazes, X ray diffraction in order to determine crystalline phases, electronic scanning microscopy for the characterization of these phases, and its composition by EDX, Vickers microhardness and chemical resistance.

ÍNDICE

APRESENTAÇÃO	i
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - FRITAS E VIDRADOS	3
2.1. Introdução - Definições básicas	3
2.2. Matérias-primas e suas influências nas características dos vidrados	6
2.3. TIPOS DE FRITAS	9
2.3.1. Fritas transparentes (com e sem chumbo)	9
2.3.2. Fritas opacas (silicato de zircônio)	9
2.3.3. Fritas mates de cálcio e zinco (com e sem chumbo)	10
2.4. TIPOS DE VIDRADOS	10
2.4.1. Vidrados transparentes	10
2.4.2. Vidrados opacos	11
2.4.3. Vidrados mates	13
2.5. MICROESTRUTURA DOS VIDRADOS	14
2.6. PROPRIEDADES DOS VIDRADOS	16
2.6.1. Viscosidade e Tensão Superficial	16
2.6.2. Dilatação térmica	19
2.6.3. Dureza	19
2.7. MECANISMOS DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO VIDRADO	20
2.7.1. Mecanismos da Opacificação	20

2.7.2. Mecanismos da Matificação	22
2.7.3. Mecanismo de Devitrificação	23
2.8. INTERFACE MASSA CERÂMICA / VIDRADO	24
2.9. TEMPERATURA E CICLO DE QUEIMA	25
2.10. DEFEITOS DOS VIDRADOS	27
CAPÍTULO 3 - DESGASTE	30
3.1. INTRODUÇÃO	30
3.2. RESISTÊNCIA À ABRASÃO DE VIDRADOS CERÂMICOS	32
3.2.1. Influência do Aspecto Visual	35
3.2.2. Influência da Composição	36
3.2.3. Influência da Porosidade	38
CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES	41
4.1.1. Material Fritado	41
4.1.2. Aditivos	42
4.1.3. Engobe	43
4.1.4. Materiais Auxiliares de Preparação	44
4.1.5. Massa Cerâmica	44
4.2. PROCESSAMENTO DO PRODUTO	44
4.2.1. Preparação dos Vidrados e sua Aplicação	47
4.2.2. Queima dos Vidrados	48
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO	50
4.3.1. Ensaio de Abrasão	50
4.3.2. Ensaio de Resistência química	51
4.3.3. Análise de Microdureza	52

4.3.4. Análise química	53
4.4. ANÁLISE MICROESTRUTURAL	53
4.4.1. Porosidade	53
4.4.2. Identificação de Fases Presentes	54
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1. Análise do Material Fritado	55
5.2. Estudo das Composições das Fritas - 164/ 1041/ 620	62
5.3. Análise do Efeito dos Aditivos nas Fritas	69
5.3.1. Frita 164 + Óxido de Titânio	77
5.3.2. Frita 164 + Óxido de Estanho	81
5.3.3. Frita 164 + Óxido de Zinco	82
5.3.4. Frita 164 + Óxido de Silício	83
5.3.5. Frita 164 + Wollastonita	85
5.3.6. Frita 164 + Silicato de Zircônio	86
5.3.7. Frita 164 + Óxido de Alumínio	90
5.3.8. Frita 164 + Coríndon	94
5.3.9. Frita 1041 + Óxido de Titânio	103
5.3.10. Frita 1041 + Óxido de Estanho	103
5.3.11. Frita 1041 + Óxido de Zinco	104
5.3.12. Frita 1041 + Óxido de Silício	104
5.3.13. Frita 1041 + Wollastonita	104
5.3.14. Frita 1041 + Silicato de Zircônio	105
5.3.15. Frita 1041 + Óxido de Alumínio	108
5.3.16. Frita 1041 + Coríndon	109
5.3.17. Frita 620 + Óxido de Titânio	118
5.3.18. Frita 620 + Óxido de Estanho	118
5.3.19. Frita 620 + Óxido de Zinco	120

5.3.20. Frita 620 + Óxido de Silício	120
5.3.21. Frita 620 + Wollastonita	120
5.3.22. Frita 620 + Silicato de Zircônio	121
5.3.23. Frita 620 + Óxido de Alumínio	124
5.3.24. Frita 620 + Coríndon	124
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	128
BIBLIOGRAFIA	136

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A resistência à abrasão [1] é a propriedade de um corpo em se opor a variação de aspecto e/ou dimensão de sua superfície no tempo, pela ação de atrito provocada por um outro corpo.

A resistência à abrasão é de especial importância quando se necessita escolher um material para aplicações específicas. Em particular, no caso de pisos cerâmicos sujeitos a condições de alto tráfego (escolas, metrô, hospitais, etc.) [2] a abrasão é um problema que tem continuamente preocupado os fabricantes desses materiais [3]. Com o passar do tempo, nota-se uma acentuada mudança em sua aparência superficial, principalmente em áreas de maior acesso. A sujeira e partículas de areia carregadas através das solas de sapatos, causam a perda de aspecto visual da superfície vidrada, alterando importantes características estéticas - cor, brilho e textura - além de causarem sérios problemas de desgaste da superfície. Assim, os pisos cerâmicos requerem uma combinação de propriedades técnicas e estéticas, as quais são obtidas por uma fina camada vidrada depositada sobre a massa cerâmica. Tais coberturas são aplicadas à massa a fim de se conseguir determinadas características [4], como: resistência à abrasão, química e mecânica, dureza, impermeabilidade, cor, brilho, textura, opacidade, facilidade de limpeza e ainda ser esteticamente agradável ao toque e aos olhos.

Como os pisos cerâmicos estão cada vez mais sendo usados na área de construção, têm aumentado o interesse das indústrias na busca da melhoria da qualidade de seus produtos, desenvolvendo-se várias composições de vidrados com elevada resistência à abrasão [5]. Além disso, devido a alta competitividade deste segmento industrial e a consequente necessidade da garantia de qualidade do produto, os produtores decidiram informar ao usuário sobre seu "tempo de vida"[6,7], definindo-se métodos de medida da resistência à abrasão e sua classificação de acordo com suas resistências intrínsecas, e ainda, características locais de onde serão aplicados. Esta metodologia, a qual faz a adequação do piso ao ambiente, garante ao usuário melhor desempenho possível.

Este trabalho tem por objetivo o estudo das composições de vidrados, comumente utilizados na Indústria Cerâmica, quanto a sua resistência à abrasão, caracterizando, inicialmente, sua matéria-prima principal "FRITAS" e, em uma segunda fase, a influência de "ADITIVOS" em sua composição. Muitos métodos descrevem a resistência à abrasão de revestimentos cerâmicos porém, o método eleito foi Porcelain Enamel Institute - PEI/EN154 à 12000 giros. A fim de se obter uma completa caracterização dos produtos ensaiados, outras técnicas de análises foram utilizadas como: análise de imagens para a determinação da porosidade presente nos vidrados, difração dos raios X visando a determinação das fases cristalinas presentes no vidrado, microscopia eletrônica de varredura para a caracterização destas fases e sua composição por EDX, microdureza Vickers e resistência química.

CAPÍTULO 2

FRITAS E VIDRADOS

2.1. INTRODUÇÃO - DEFINIÇÕES BÁSICAS

As fritas são compostos vítreos obtidos por fusão de suas matérias-primas, no intervalo de temperatura entre 1000 - 1550°C, e subsequentemente resfriadas em água. Através deste processo, consegue-se: insolubilizar compostos solúveis em água (carbonatos alcalinos, nitratos, boratos, etc.), os quais de outra maneira poderiam reagir com a massa cerâmica alterando sua composição, além de permitir variação do pH da suspensão vidrada ocasionando sua decantação e endurecimento; promover maior homogeneidade final; eliminar de suas composições componentes tóxicos presentes (chumbo, bário, etc.); e ainda, obter maior intervalo de queima dos vidrados formulados [8]. Muitos tipos de fritas, com diferentes características de fusão, brilho, opacificação e acabamento fosco, estão atualmente disponíveis no mercado.

Vidrados, são coberturas vítreas, que se fundem sobre a superfície da massa cerâmica durante o processo de queima. Basicamente, sua composição é constituída de fritas, material cru (não fritado) e aditivos; sendo este último para garantir propriedades específicas ao material vidrado. As formulações de suas composições devem garantir determinadas propriedades físicas, químicas, mecânicas, além de perfeita aderência com a massa

cerâmica.

Todos os corpos vítreos resultam da fusão dos diferentes tipos de constituintes relacionados abaixo:

- Agentes vitrificantes: SiO_2 - B_2O_3
- Fundentes: Na_2O - K_2O - PbO - B_2O_3 - Li_2O
- Estabilizadores: CaO - BaO - MgO - PbO - Al_2O_3 - ZnO
- Opacificantes: ZrO_2 - SnO_2 - TiO_2
- Devitrificantes: ZnO - CaO - BaO - MgO - TiO_2

Zachariasen e Warren [9] , demonstraram que os vidrados mantêm uma estrutura tetraédrica do silício, tendo uma construção geométrica sem nenhuma periodicidade e simetria, composta principalmente de silício e oxigênio. Assim, como os vidros, os vidrados são caracterizados como isotrópicos, isto é, manifestam as mesmas propriedades em todas as direções. Algumas dessas propriedades são tipicamente ópticas - reflexão, absorção, transparência, dispersão e difração.

Essencialmente, o vidrado é um vidro contendo multicomponentes silicatos, assim, a principal diferença entre um vidrado cerâmico e um vidro industrial é que o vidrado funde e forma uma fina película com uma forte ligação ao substrato cerâmico; porém, possui pior degazeificação durante o ciclo de queima e frequentemente contém constituintes que permitem reações incompletas e formações cristalinas, não sendo então caracterizados como tipicamente amorfos. A fusão e solidificação do vidro caracterizam-se como processos reversíveis. Ao contrário das substâncias cristalinas, as quais se fundem a uma determinada temperatura, o vidro amolece gradual e progressivamente em um largo intervalo de

temperatura. A temperatura de transformação do vidro é uma propriedade tão importante quanto a temperatura de fusão o é para os materiais cristalinos. Tal temperatura pode ser determinada pelo ponto de inflexão na curva de aquecimento, obtida quando se relaciona a temperatura com determinadas propriedades físicas, como exemplos: dilatação, viscosidade, etc..

As figuras 1. e 2., mostram as estruturas bidimensionais relacionadas com as formas cristalográficas do quartzo e da sílica fundida, respectivamente.

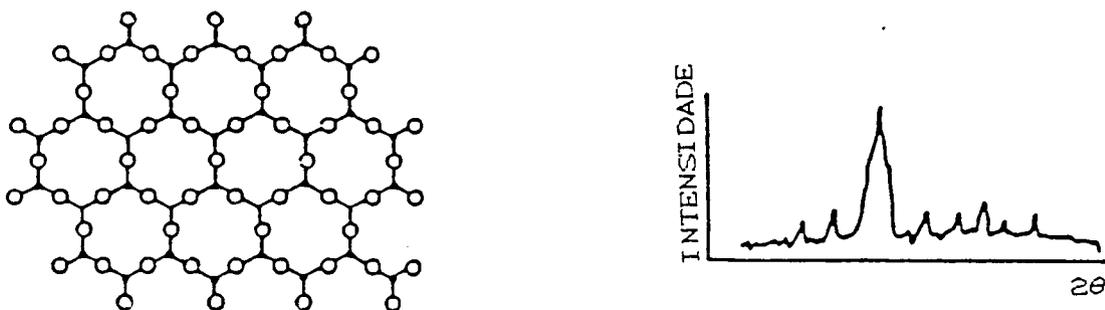


FIGURA 1 - Estrutura cristalina e correspondente espectro do quartzo.

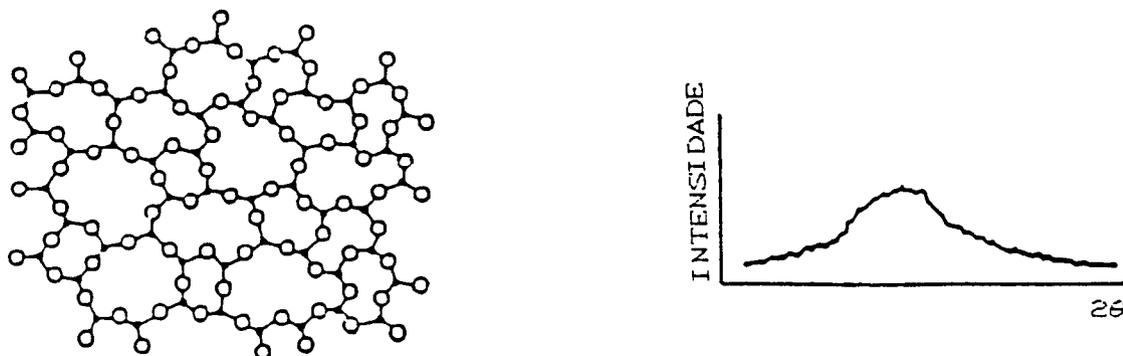


FIGURA 2 - Estrutura vítrea e correspondente espectro da sílica fundida.

Todos os vidros de interesse para o ceramista são combinações de óxidos. Os cátions, que no estado óxido, podem ser transformados ao estado vítreo por simples aquecimento do material, são chamados de **óxidos formadores de rede**, são eles: SiO_2 e B_2O_3 . Os cátions, que entram nos interstícios, separando os poliedros de silício e causando a ruptura das ligações, são chamados **modificadores de rede**, podendo até comprometer a existência do próprio vidrado, são eles na sua forma óxida: Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO e BaO . Sua adição deve ser limitada, quanto mais modificadores se adiciona, menor a viscosidade e menor a resistência ao ataque químico. Ainda, os **óxidos intermediários**, são aqueles que não formam vidros por si mesmos, mas podem entrar na rede e substituir o Si^{4+} e o B^{3+} , são eles: Fe_2O_3 , ZnO , CdO , Al_2O_3 , ZrO_2 , PbO e TiO_2 . Com relação a resistência entre as pontes de ligação da rede na formação do vidro, os formadores de rede, possuem grande resistência de ligação, os modificadores baixa e os intermediários a resistência fica entre os dois anteriores.

2.2. MATÉRIAS PRIMAS E SUA INFLUÊNCIA SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DO VIDRADO [10,11]

A. **SÍLICA** - SiO_2 - é introduzida no vidrado como quartzo, sendo esse o composto principal nas composições vítreas, devido a sua capacidade de vitrificar, dentro de um amplo intervalo de temperaturas, sob a influência de fundentes. Confere resistência aos agentes químicos e dureza.

B. **ÓXIDO BÁRIO** - BaO - é um dos mais poderosos agentes de fluxo; aumenta o índice de refração, proporcionando assim um vidrado brilhante.

C. **ANIDRIDO BÓRICO** - B_2O_3 - é o segundo composto principal, quanto a sua

capacidade de vitrificação. O boro dissolve diversos óxidos coloridos, proporciona brilho, resistência ácida, dureza, diminui a viscosidade e abaixa o coeficiente de expansão térmica.

D. ÓXIDO DE CHUMBO - PbO - confere ao vidro alta fusibilidade, aumenta o índice de refração, densidade e brilho; diminui a viscosidade, tensão superficial, resistência química e a abrasão, proporciona toxidez.

E. ÓXIDOS ALCALINOS DE SÓDIO - Na_2O , POTÁSSIO - K_2O E LÍTIO - Li_2O - são modificadores de rede, debilitando a estrutura de um vidro e abaixando o seu ponto de fusão. Os álcalis e o lítio aumentam o coeficiente de expansão do vidro e dão um brilho notável.

F. ÓXIDO DE CÁLCIO - CaO - é um estabilizador, aumenta a força de ligação, a adesão do vidro à massa cerâmica, resistência à abrasão e ao ataque químico.

G. ÓXIDO DE ALUMÍNIO - Al_2O_3 - é o principal óxido estabilizador, quando adicionado nas devidas proporções (4 a 8%) confere ao vidro determinadas características como: aumento da viscosidade, força de ligação e resistência aos ácidos e álcalis. O mineral coríndon (alumina cristalizada), é utilizado como abrasivo devido a sua elevada dureza.

H. ÓXIDO DE MAGNÊSIO - MgO - similar ao CaO , porém confere aos vidros maior viscosidade, aumenta a resistência química e dureza, reduz o coeficiente de expansão, mas aumenta a tensão superficial.

I. ÓXIDO DE ZINCO - ZnO - é um importante agente de fluxo, contribui para a opacificação e matificação, aumenta o brilho e a resistência química, ainda é utilizado para reduzir o coeficiente de expansão térmica eliminando problemas de fissuras no vidro.

J. ÓXIDO DE TITÂNIO - TiO_2 , aumenta a resistência do vidro à ação

química e à gretagem. Sua adição em determinadas porcentagens (acima de 2%) colore o vidro, podendo dar aparência fôca, dura e áspera. Devido a isto, contribui para opacificação e cristalização. Ocorre em três formas cristalinas: rutilo, anatasa e broohita.

K. ÓXIDO DE ZIRCÔNIO - ZrO_2 - é adicionado aos vidrados na forma de silicato de zircônio, sendo usado principalmente para sua opacificação. Vários estudos comprovam que sua adição proporciona aumento da resistência à abrasão, durabilidade química, redução da formação de gases, resistência a gretagem e alta dureza [5,9].

L. ÓXIDO DE ESTANHO - SnO_2 , é um forte agente opacificante, devido a sua baixa solubilidade em silicatos fundidos, possui alto poder de cobertura e coloração branca superior, diminui o coeficiente de expansão do vidro e aumenta a resistência aos ácidos e bases. Seu uso é limitado devido ao alto custo.

M. CAULIM - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ - é uma argila plástica cujo principal constituinte é a caulinita (silicato de alumínio hidratado). É um componente essencial como agente de suspensão do vidro. Por ser adicionado em pequenas quantidades, não interfere no processo de fusão durante a queima.

N. WOLLASTONITA - $CaSiO_3$ - é um silicato de cálcio natural. Suas funções são semelhantes a adição de CaO em vidrados.

O. CARBOXI-METIL-CELULOSE (CMC) - é um agente ligante orgânico, o qual evita a decantação do vidro, aumenta a capacidade de fixação sobre a massa, além de aumentar a plasticidade do vidro.

2.3. TIPOS DE FRITAS

2.3.1. FRITAS TRANSPARENTES

São fritas com baixo ponto de fusão, a base de SiO_2 (50-60%), contendo fundentes (20-25%), incluindo Na_2O , K_2O , PbO e B_2O_3 . A parte restante consiste em estabilizadores (Al_2O_3 , ZnO , CaO , BaO e MgO) presentes em porcentagens mais baixas (máx. 7-9%). Sua utilização aumenta quando se deseja vidrados que queimam a baixas temperaturas. Tais fritas aceleram o processo de vitrificação, tornando o produto mais fusível. As fritas transparentes dividem-se em dois grupos:

-FRITAS COM CHUMBO: São formadas de silicatos, aluminossilicatos e boratos de chumbo. Classificam-se em: monossilicatos ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$), bissilicatos ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), borossilicatos, rocaille e cristalinas (borácicas) com PbO .

-FRITAS TRANSPARENTES SEM CHUMBO: Englobam-se nesta classificação muitos tipos de fritas, tais como: boratos, boratos alcalinos, boratos de cal, fundentes de zinco, bário ou lítio, etc. com uma grande amplitude de formulações.

2.3.2. FRITAS OPACAS

Sua opacifidade é devida a presença de silicato de zircônio, cujo conteúdo em sua composição está entre 8 a 14%, tornando as mesmas,

quando fundidas, muito viscosas. Tais fritas são utilizadas para produzir vidrados brancos brilhantes, dependendo de suas composições podem fundir tanto a altas como baixas temperaturas.

2.3.3. FRITAS MATES

Podem ser divididas em três grupos fundamentais:

- MATES DE CÁLCIO COM OU SEM CHUMBO: são fritas viscosas, duras e pouco opacificadas, podendo conter de 20 a 40% de CaO .
- MATES DE ZINCO SEM CHUMBO: são fritas viscosas, contém 20 a 25% de ZnO .
- MATES DE ZINCO COM CHUMBO: são fritas brancas, em relação as transparentes cristalinas e mates de zinco sem chumbo, podem conter 20 a 40% de PbO e 10 a 30% de ZnO .

2.4. TIPOS DE VIDRADOS [12]

2.4.1. VIDRADOS TRANSPARENTES

Estes vidrados, quando queimados, possuem igual índice de refração em toda a superfície, tal que a luz incidente na interface do vidrado é transmitida através da mesma, antes de ser refletida ou parcialmente absorvida pela massa cerâmica. Devido a não apresentarem cristais ou partículas em suspensão em seu interior, a luz incidente penetra diretamente através da fase vítrea [13], como mostra a figura 3.

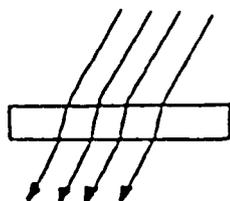


FIGURA 3 - Luz transmitida através do vidro transparente.

2.4.2. VIDRADOS OPACOS

A opacificação [12] é o resultado da dispersão da luz em um meio no qual aparece uma fase heterogênea, uniformemente distribuída, constituída por minúsculas inclusões de distintos índices de refração em relação a matriz vítrea a qual se encontra, como mostra a figura 4.

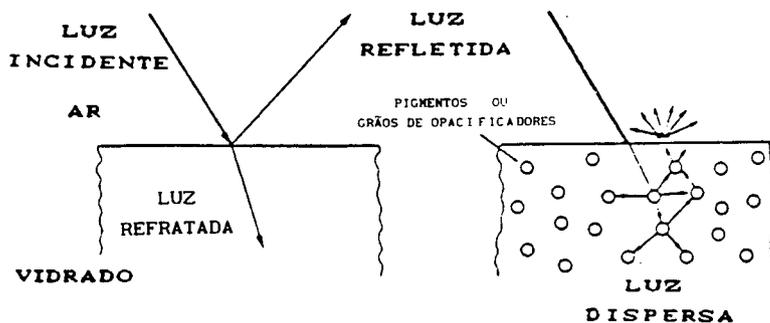


FIGURA 4 - Refração, reflexão, absorção parcial e dispersão da luz através do vidro opacificado.

Esta dispersão ocorre porque as partículas possuem um índice de refração (alto ou baixo) diferente em relação a fase vítrea. A opacidade do vidro queimado depende da concentração da fase opacificante presente, do tamanho das partículas do opacificador, da diferença entre os índices de refração entre as fases vítreas e opacificante, e da espessura do vidro. Estes vidros são obtidos saturando-se o vidro com elementos cristalizadores ou endurecedores. Existem várias possibilidades de se atingir esta fase opacificada [13], das quais a mais simples é adicionar componentes muito finos no vidro transparente que, durante a queima, quase não se dissolvem. Para este tipo de opacificação, o agente mais importante é o óxido de estanho. Uma outra possibilidade é a cristalização por meio da formação de pequenos cristais durante o resfriamento do vidro. Assim, por exemplo, o silicato de zircônio ($ZrSiO_4$) pode ser "fritado" junto com um agente fundente, a alta temperatura, de forma a se obter uma frita vitrificada. Sua queima posterior, causará a cristalização da fase opacificante durante a temperatura de queima, com a formação de cristais de $ZrSiO_4$ [9].

A introdução de outros óxidos aos vidros, como: óxido de zinco, titânio, cálcio, bário e magnésio, também opacificam por cristalização, entretanto a alumina e coríndon opacificam por endurecimento.

Quanto maior a diferença entre os índices de refração da fase vítrea e a dispersa, mais intensa é a opacificação. A tabela I mostra os índices de refração de alguns opacificantes. Pode-se observar que os óxidos têm índices de refração superiores aos dos vidros, os quais

normalmente encontram-se entre 1,50 e 1,55 [13].

TABELA I - Índices de Refração de Alguns Agentes Opacificantes.

NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA	ÍNDICE DE REFRAÇÃO
Óxido de arsênico	As ₂ O ₃	1,87 - 2,01
Óxido de cério	CeO ₂	2,10 - 2,33
Óxido de antimônio III	Sb ₂ O ₃	2,18 - 2,35
Óxido de antimônio V	Sb ₂ O ₅	2,09 - 2,60
Óxido de estanho	SnO ₂	1,99 - 2,09
Óx. titânio (anatasa)	TiO ₂	2,50 - 2,90
Óx. titânio (rutilo)	TiO ₂	2,60 - 2,70
Óxido de zinco	ZnO	2,00 - 2,10
Óx. zircônio	ZrO ₂	2,19 - 2,20
Silicato de zircônio	ZrSiO ₄	1,00 - 2,06
Fosfato de cálcio	Ca ₃ PO ₄	1,63
Ar	-	1,00

2.4.3. VIDRADOS MATES

A matização [13] consiste na aglomeração de pequenos cristais, desenvolvidos durante o ciclo de queima, que ficam incrustados e uniformemente divididos nas partes vítreas do vidro; ou ainda, pela adição a um vidro base de um excesso de material cristalino, tal que muitos ficam inalterados depois de completar o ciclo de queima. A cristalinidade dá a aparência mate ao vidro.

A matização pode ser produzida por diversos fatores: cristalização do vidro fundido durante o ciclo de resfriamento, espessura do vidro a qual pode afetar o desenvolvimento de fases cristalinas, ou pela adição de alumina na formulação do vidro em detrimento de sílica, a fim de se obter tal efeito.

Há dois tipos de vidrados Mate - CÁLCIO e ZINCO, sendo o primeiro obtido pela presença de cristais de wollastonita (CaSiO_3) no vidro, e o último devido a presença de willemita (Zn_2SiO_4).

Dependendo do tipo, da quantidade e do tamanho dos cristais [12], a superfície varia do mate liso acetinado até o mate áspero. Assim como o vidro opacificado, os vidrados mates são utilizados quando a cor da massa cerâmica pode interferir nas características finais desejadas, porém, esta interferência, para estes tipos de vidrados, serão mínimas ou às vezes imperceptíveis, garantindo uma grande variedade de decorações.

Vidrados mates exibem, dependendo de sua composição, menores durabilidades químicas e físicas; são também mais susceptíveis a sujidade.

2.5. MICROESTRUTURA DOS VIDRADOS

A microestrutura do vidro cerâmico é constituída de uma mescla de vidro e cristais. Fazem parte de sua constituição: (i) uma fase vítrea (matriz) na qual encontram-se partículas que dissolvem-se total ou parcialmente durante sua queima; (ii) microcristais e/ou macrocristais em suspensão na matriz, os quais podem ser adicionados durante sua moagem, ou como constituinte do material fritado; (iii) porosidade retida na

camada vidrada.

Muitos pesquisadores [3,19,22,23,24] têm estudado a correlação entre diversas propriedades dos vidrados e suas microestruturas, observando-se os seguintes resultados:

- As características da microestrutura, as quais estão diretamente associadas às propriedades finais de um determinado produto são: (a) número e distribuição de fases vítreas, cristalinas e porosiade; (b) a morfologia de cada fase, tais como: tamanho de grão, orientação, distribuição granulométrica e solubilidade dos componentes presentes; (c) dureza da matriz e aditivos.
- Vidrados que consistem principalmente de fase vítrea com pouca cristalização e/ou sem quantidade suficiente de fases sólidas, possuem na média pobre resistência à abrasão.
- Composições de vidrados contendo cristais de silicato de zircônio, ou ricas em Ca-Ti-O, contribuem ao aumento da resistência à abrasão , além de exelentes resistências químicas.
- A existência de porosidade presente na microestrutura dos vidrados têm grande influência em suas propriedades. As causas desta porosidade estão associadas às características físicas e químicas dos vidrados, assim como aos parâmetros de processamento: temperatura de queima, espessura da película vidrada e composição do vidrado.

2.6. PROPRIEDADES DOS VIDRADOS

O vidrado cerâmico [14] é um vidro especial, ou uma mescla de vidro e cristal aplicada à massa cerâmica formando uma fina película.

As propriedades dos vidrados nas suas diversas etapas do processo tecnológico têm importância significativa na confiabilidade do produto. Algumas destas propriedades serão abordadas: viscosidade, tensão superficial, coeficiente de dilatação térmica e dureza.

2.6.1. VISCOSIDADE E TENSÃO SUPERFICIAL [15,16]

A viscosidade [13,17] é um fator que tem grande influência na formação do vidrado. Os vidrados permitem, através de suas diversas composições químicas, uma grande variação desta propriedade.

Os fatores que influem sobre a viscosidade são:

- elementos presentes;
- intensidade do enlace com o oxigênio;
- aumento do número de cátions e diminuição do seu raio atômico, os quais contribuem para a diminuição da viscosidade e;
- temperatura e tempo de queima.

A viscosidade, assim como a densidade, é um índice seguro da trabalhabilidade do produto, sendo um parâmetro de controle do método de aplicação do vidrado à massa cerâmica, caracterizando desta forma, se este pode ser aplicado por cortina ou véu-campana.

Durante o processo de queima não existe uma temperatura de fusão

fixa, mas sim um intervalo de queima para cada tipo de vidrado, isto é, compreendendo desde o início da temperatura de amolecimento do botão de fusão [14] até a temperatura em que o mesmo se espalhe, obtendo-se uma superfície lisa.

A viscosidade, no intervalo de queima, é uma característica importante dos vidrados, o qual determina a capacidade dos mesmos em cobrir a massa com uma película uniforme. Outrossim, durante a formação do vidrado pelos seus diferentes componentes, o valor da viscosidade é determinante na maior ou menor facilidade de eliminar da massa fundida as bolhas gasosas, provenientes de reações químicas. Os vidrados mais fluidos permitem uma saída mais completa e rápida dos gases inclusos na massa vítrea. Sob as mesmas condições de queima, os vidrados que apresentem alta viscosidade são frequentemente afetados por defeitos como agulhados, devido a uma saída mais lenta dos gases e ao menor tempo disponível para que o mesmo se espalhe sobre a massa cerâmica. A viscosidade deve ser baixa o suficiente, a fim de que durante a queima as bolhas escapem e a superfície fique lisa, porém, não excessivamente fluida para que não forme ondas por escorregamento nas paredes verticais.

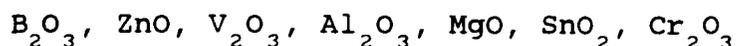
A tensão superficial tem um importante papel na capacidade de molhabilidade de um vidrado fundido e seu espalhamento uniforme sobre a superfície em que será aplicado [18]. Quanto mais alta for a tensão superficial, as bolhas gasosas que se formam estarão mais presas no interior do vidrado, enquanto que com uma baixa tensão superficial, as mesmas tendem a desaparecer. A excessiva tensão superficial poderá causar,

facilmente, ondulações características na película do vidrado.

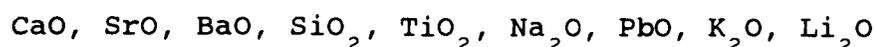
É importante a facilidade com que o vidrado fundido molha a massa cerâmica. Na medição do ângulo de molhabilidade [14] de um material vidrado, pode-se observar o comportamento de um botão de fusão sobre a massa cerâmica e obter informações sobre as forças que coexistem entre vidrado/massa e vidrado/ar, as quais dependem da potência de molhabilidade do vidrado fundido. Muitos autores [9] comprovaram que pode-se obter alta qualidade da cobertura vidrada com ângulo final de 25 - 40°.

Através de pesquisas sobre as tendências que os óxidos exercem sobre a tensão superficial [11], pode-se determinar os seguintes efeitos:

- Elevação da tensão superficial (ordem crescente):



- Diminuição da tensão superficial (ordem crescente):



A influência da viscosidade e tensão superficial, durante a queima do vidrado, pode ser melhor considerada observando-se experimentalmente os estágios de queima:

- sinterização das partículas fritadas;
- progressivo amolecimento da cobertura vidrada sinterizada, assim como a fase líquida do vidrado fundido;
- molhabilidade e espalhamento uniforme do vidrado fundido sobre a massa

cerâmica.

Tais influências, assim como as fases sucessivas do processo de queima, podem ser observadas utilizando-se um microscópio com câmara quente [16].

2.6.2. DILATAÇÃO TÉRMICA

A dilatação térmica [12] é uma das mais importantes propriedades dos vidrados, sendo a mesma expressa pelo coeficiente de expansão térmica linear, determinado experimentalmente em um dilatômetro. Através deste valor, pode-se observar a interação que existe entre a massa cerâmica e o vidrado após sofrer dilatações térmicas. A perfeita interação entre ambos tem fundamental importância na segurança contra gretagem do vidrado. As diferenças entre os coeficientes de dilatação da massa e vidrado, podem provocar tensões de tração e compressão. O vidrado deve ter um coeficiente de dilatação mais baixo em relação a massa, a fim de que não fique sob tensão de tração responsável pela gretagem.

2.6.3. DUREZA

A dureza é definida como a resistência que se opõe um corpo ao ser penetrado por outro, sendo um índice de coesão reticular [17].

A análise dos resultados obtidos, ao se estudar a resistência à abrasão (perda de massa) e dureza (microdureza Vickers) de pisos cerâmicos, comprovou que não existe uma relação entre ambas as propriedades. Porém, a medida que se aumenta somente a dureza da fase vítrea

presente, comprovou-se um aumento da resistência à abrasão [19].

Em geral, os vidrados queimados a altas temperaturas são os mais duros [14]; o PbO e o alto conteúdo em álcalis tendem a amolecê-los. Koch [20], demonstrou que o Li_2O e BeO aumentam a dureza dos vidrados comerciais em aproximadamente 20%. Porém, o berílio nunca pode ser utilizado em produção devido a sua alta toxicidade. Roberts [21] demonstrou que o intervalo de dureza da maioria dos vidrados situa-se entre 520 e 640 Kgf/mm^2 . Já na escala Mohs a dureza normalmente encontrada em vidrados é 5 a 6, o valor 5 está associado com vidrados brilhantes e 6 a vidrados opacos [22].

2.7. MECANISMOS DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO VIDRADO [9,15]

2.7.1. MECANISMOS DA OPACIFICAÇÃO

Estão classificados em três grupos:

1. OPACIFICAÇÃO POR PARTÍCULAS CRISTALINAS

A. Partículas insolúveis no fundido

Adição de opacificadores finamente dispersos à fritada ou ao vidrado, durante sua moagem, os quais são praticamente insolúveis durante sua queima. Ocorre a formação de uma fina suspensão de partículas insolúveis na matriz vítrea. Os opacificadores que pertencem a este grupo são:

SnO_2 - praticamente insolúvel em vidrados com chumbo e solúvel em até 10% em vidrados alcalinos,

ZrSiO_4 - bastante insolúvel em vidrados crus,

TiO_2 - solúvel somente em temperaturas superiores a 1050°C .

B. Partículas solúveis e recristalizadas durante o resfriamento

O opacificador dissolve-se total ou parcialmente na frita fundida e cristaliza-se durante o subsequente resfriamento, formando um novo componente. Pertencem a este grupo o TiO_2 , ZrSiO_4 quando presente em vidrados fritados, arseniados, antimoniados, etc..

C. Partículas recristalizadas, formadas por reação de determinadas substâncias incorporadas com alguns componentes da mistura vítrea

São exemplos deste grupo de opacificantes:

- Opacificação com fluoretos: NaF e CaF_2 , opacificantes de baixa temperatura, fundentes e voláteis; possuem ação opacificante devido a formação de microcristais de fluoretos alcalinos e alcalinos terrosos, a partir do vidro fundido.
- Opacificação com titanatos: ocorre por recristalização de (CaTiSiO_5) , obtendo-se aspecto superficial branco e brilhante.

D. Partículas recristalizadas, não adicionadas previamente à composição

A opacificação ocorre por separação de fases, sendo conseguido melhores resultados quando da utilização de ciclos de resfriamento lentos. Fazem parte deste grupo, a willemita (ZnSiO_3), wollastonita (CaSiO_3), quartzo (SiO_2), silicatos de lítio, etc..

2. OPACIFICAÇÃO POR IMISCIBILIDADE DE FASES LÍQUIDAS

Alguns opacificadores causam liquefação, a qual se processa dentro da fase vítrea do vidro. Este fenômeno de liquefação pode levar a opacificação, como também a cristalização. A elevadas temperaturas podem ocorrer total ou parcial dissolução dos componentes individuais presentes no vidro, durante seu resfriamento pode ocorrer separação de fases, resultando na formação de uma emulsão leitosa, produzindo muitas gotículas de natureza vítrea. Tem-se como exemplos a sua ocorrência em vidros contendo boro, cálcio e zinco, produzindo emulsões leitosas de boratos cálcicos, boratos de zinco, arseniados, antimoniatos e fosfato cálcico.

3. OPACIFICAÇÃO DEVIDO A BOLHAS GASOSAS

A opacificação pode também ser resultante da presença de bolhas de gases uniformemente distribuídas no vidro. Entretanto, não tem sido encontrado na prática comercial.

2.7.2. MECANISMOS DA MATIFICAÇÃO

A superfície mate provoca fraca reflexão da luz incidente. Assim, se o meio for transparente, a matificação é devida a um baixo índice de refração do mesmo. Por outro lado, se o meio for opaco, a matificação é devida a existência de cristais de tamanho superior ao comprimento de onda da luz visível.

Seus mecanismos são similares aos da opacificação, permitindo a cristalização do vidro fundido, durante o ciclo de aquecimento ou resfriamento, por dois caminhos:

- na formulação do vidro, pelo aumento da alumina presente em detrimento da sílica;
- ativando-se o processo de cristalização pela adição de agentes matizantes como: carbonato de cálcio, óxido de zinco, óxido de bário, rutilo, talco, ou ainda, suas combinações obtendo-se diferentes efeitos.

2.7.3. MECANISMO DE DEVITRIFICAÇÃO

É um fenômeno ligado a composição do vidro, extremamente condicionado ao ciclo de queima e principalmente ao ciclo de resfriamento. Ocorre devido a ruptura das pontes de ligação dos vidros, quando da entrada de determinados íons (modificadores de rede), de forma que podem comprometer a existência do próprio vidro. Isto é devido ao fato de que, quanto maior a liberdade adquirida pelos tetraedros das pontes de ligação, mais notória é a sua tendência para assumir a estrutura regular cristalina e, como consequência disto, o vidro se devitrifica em uma massa de pequenos cristais distribuídos desuniformemente em sua superfície. Assim, a devitrificação por sua complexidade é causa de problemas, devendo-se evitar tal fenômeno nos ciclos convencionais de queima. Seu controle pode ser feito através da relação entre o conteúdo de sílica e óxidos básicos, ou por um perfeito controle do ciclo de queima. Um resfriamento mais lento significa uma devitrificação mais completa, por outro lado, uma temperatura mais alta de queima pode representar um aumento do brilho. Este fato explica porque os vidros brilhantes, opacos e mates são sensíveis a devitrificação, se o ciclo de queima não for adequado. Este fenômeno é tipicamente observado no processo de monoqueima em fornos tipo rolos, devido a desuni

formidade da temperatura no resfriamento e à extrema sensibilidade dos vidrados à devitrificação. Estes fatores podem dar origem a um aumento rápido da viscosidade, com conseqüente aparição de bolhas gasosas, ou o aparecimento de regiões devitrificadas, formando conjuntamente regiões opacas e brilhantes respectivamente.

2.8. INTERFACE MASSA CERÂMICA / VIDRADO [12,13]

No processo de monoqueima, tanto o vidrado como a massa cerâmica alcançam o ponto de maturação ao mesmo tempo, desenvolvendo por reação uma camada intermediária que garante uma forte aderência entre os dois materiais. Quando esta técnica é empregada, é usual incluir um ligante ao vidrado com a função de controlar a taxa de remoção d'água e o seu próprio movimento dentro do corpo poroso. Os ligantes aumentam a adesão da película vidrada a massa cerâmica após sua aplicação, facilitando o manuseio do produto antes da queima.

Os elementos que contribuem à formação da interface são: (a) calcita, sendo a matéria-prima fundamental, pois é um elemento que eleva o coeficiente de dilatação da massa, oferecendo segurança contra a gretagem do vidrado (outros materiais cálcicos como a wollastonita e dolomita, têm o mesmo poder de formação da camada intermediária); (b) ácido bórico, também aumenta sensivelmente a camada intermediária, pois tem um alto poder de solubilidade, penetrando facilmente na massa cerâmica; (c) engobes (composições terrosas), vitrificados o suficiente para aderir perfeitamente a massa cerâmica sem deixar poros; têm a função de deter possíveis degazeificações de substâncias voláteis (CO_2 e SO_2) da massa, evitar

poluentes presentes na massa, os quais podem interferir com o vidrado (pirita), e ainda, permitir uma completa adesão entre vidrado e massa cerâmica.

2.9. TEMPERATURA E CICLO DE QUEIMA

A temperatura e ciclo de queima influem decisivamente na formação do vidrado. As relações entre os óxidos fundentes, os componentes vitrificantes e estabilizadores, presentes na composição dos vidrados, variam de acordo com as mudanças requeridas na temperatura de queima. A duração do ciclo de queima afeta a composição do vidrado [11].

Blakely [14] realizou um dos estudos mais completos sobre a reação do vidrado durante sua queima. O vidrado, tal como se aplica a massa, é uma fina película de pequenas partículas de frita, argila, materiais crus (carbonato de cálcio, feldspato, quartzo, etc.), água e aglutinante orgânico. No estado inicial, a película d'água, especialmente associada às partículas de argila, volatiliza, e a camada de vidrado tende a contrair-se um pouco. Sua plasticidade procura uma adaptação suficiente, a fim de que a camada vidrada não se rompa sob tensão.

Durante o ciclo de queima muitas etapas são observadas. Apreciáveis quantidades de cristobalita e/ou quartzo, presentes na massa cerâmica, promovem inversões cristalinas, envolvendo acréscimo de seu volume na temperatura entre aproximadamente, 200°C e 550°C, relativos ao ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente. A 500°C os grupos OH⁻ são expulsos da argila, possibilitando maior porosidade. Entre 500 e 600 °C há oxidação da matéria orgânica presente, a qual tende a volatilizar-se, com

consenquente aumento da porosidade do vidrado de 30 a 50% . Acima de 700°C até 1100°C, para determinadas composições de vidrados, ocorre a formação do vidro e dissolução dos constituintes do vidrado, até atingir a temperatura de queima. Próximo a esta temperatura, bolhas gasosas aprisionadas na massa vidrada, como demonstra Caron e Munier & Meneret [14], atravessam sua película até libertarem-se, conforme a figura 5. No ponto de maturação, cessa-se esse fenômeno e a superfície se nivela, ficando em repouso. Porém, ao resfriar, apresenta furinhos em forma de pequenas covinhas, perfeitamente visíveis com iluminação adequada.



FIGURA 5 - Fases de desaparecimento de uma bolha gasosa no vidrado.

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse dos fabricantes de pisos na utilização de fornos com ciclos rápidos de queima (40 minutos ou menos). Para tanto, são necessárias composições de vidrados de queima rápida, formuladas com alto conteúdo de fritas. No entanto, a fim de se alcançar certos efeitos cristalinos, faz-se necessário incluir materiais não fritos ao vidrado, para dar uma desejável textura à superfície. Isto

se faz necessário devido ao rápido resfriamento imposto pelo ciclo, pois não haverá tempo de se efetuar o processo de cristalização, a fim de se obter a textura desejada.

A figura 6, mostra um ciclo típico de queima de pisos cerâmicos realizados na indústria, utilizando-se fornos do tipo rolos.

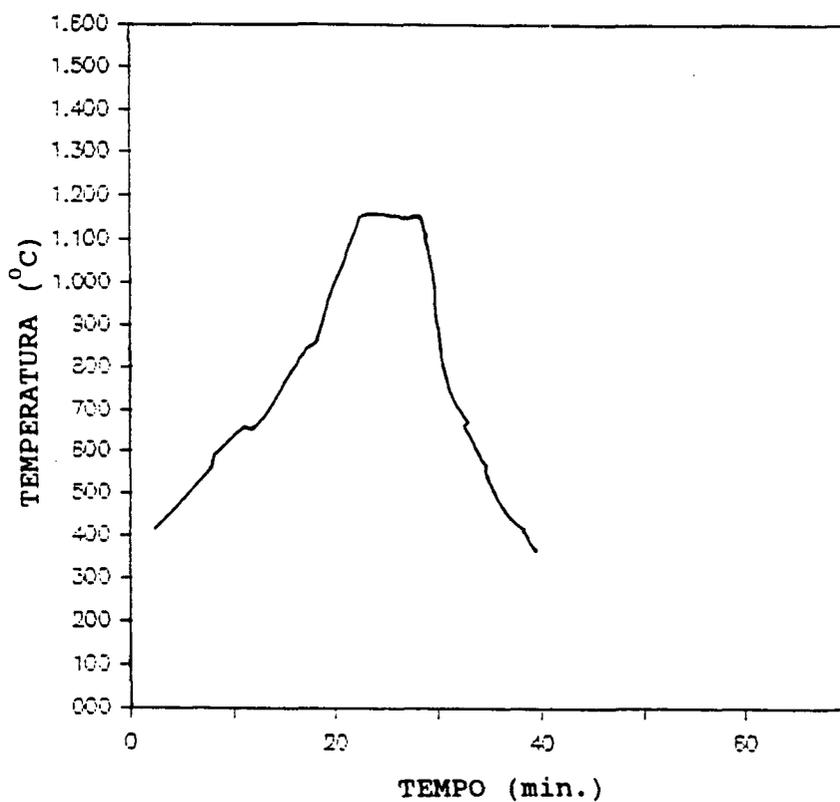


FIGURA 6 - Ciclo de queima de pisos cerâmicos industrial.

2.10. DEFEITOS DOS VIDRADOS APÓS QUEIMA

Os defeitos que afetam a superfície da peça possuem origens diferentes e distintas; não ocasionam a deterioração da qualidade da peça, mas prejudicam sua aparência estética. Citaremos abaixo os defeitos mais comuns:

A. AGULHADOS : São pequenos furos no vidrado, resultantes de pequenas bolhas gasosas do vidrado fundido, as quais estouram ao ganharem a tensão superficial do vidrado.

B. FERVIDO : pequeníssimas bolhas quase sempre abertas, agrupadas ou espalhadas na superfície do vidrado; causada pela temperatura inadequada do forno, ou imperfeição da frita, presença de partículas de carbonatos, sulfatos, etc.

C. FISSURAÇÃO : são finas fissuras presentes na camada do vidrado, as quais formam uma rede mais ou menos extensa e de malhas mais ou menos apertadas, e que indicam a ruptura e descontinuidade do vidrado. Dá-se devido a tensões de tração, as quais o vidrado pode estar sujeito, devido a um coeficiente de dilatação muito alto em relação a massa cerâmica.

D. FUMOS : manchas enegrecidas estendidas em zonas menores e maiores formadas pela decomposição de matérias orgânicas e atmosfera redutora do forno.

E. BOLHAS : são furos maiores e menores, ou bolhas facilmente rebentáveis, as quais aparecem nas superfícies vidradas, principalmente quando a espessura do vidrado é grande. São formadas por muitos fatores, entre estes: pela massa (má granulometria, homogeneização, ar incorporado, presença de flúor, etc.); pelo vidrado (matéria orgânica, moagem excessiva, aplicação do vidrado, ar incluso na interface, decomposição de carbona

tos, etc.) ; queima muito rápida e tipo da atmosfera de queima.

F. POEIRAS : pequenos pontos salientes na superfície, cobertos ou não pelo vidrado, tendo como causa as partículas dispersas no ambiente, ou ainda, vidrado crú sujo de impurezas.

G. RACHOS : fendas na peça cozida ou não, obtidas devido ao forte aquecimento, choque térmico, ou desuniformidade da espessura das peças.

H. RECHUPADO : imperfeita vitrificação e conseqüente falta de brilho, o qual parece sujo de partículas grosseiras de pó, causadas pela não homogeneização da temperatura interior do forno.

I. VIDRADO MATE : perda de brilho do vidrado, causada pela volatilização de fundentes, presença de materiais não dissolvidos (Si, Al, Sn, Ca, etc); sulfatos presentes, devitrificação, etc..

J. CASCA DE OVO : aspecto opaco, às vezes mais ou menos finamente rugoso. Tem por causa o excesso de cal, sílica, alumina ou anidrido bórico; desigual aplicação ou insuficiente temperatura do forno.

K. ONDULAÇÕES : desigual espessura do vidrado, o qual se condensa segundo traços ou cordões, obtendo-se um aspecto ondulado. Tem como causa a má viscosidade, insuficiente temperatura do forno ou inadequada fusibilidade.

L. DESCASQUE : Separação da película do vidrado em relação a massa cerâmica, devido a tensões de dilatação entre ambos.

CAPÍTULO 3

DESGASTE

3.1. INTRODUÇÃO

O desgaste de materiais é consequência do movimento relativo entre superfícies em contato, resultando em perdas de material superficial e cumulativa mudança de dimensões. O desgaste é um fenômeno muito complexo e difícil de se quantificar; inclui fatores como a dureza das superfícies, rugosidades e mudanças de fases presentes na composição de materiais cerâmicos.

No campo de materiais vidrados as pesquisas sobre desgaste são bastante recentes. Alguns trabalhos sugerem que seu estudo será melhor entendido conhecendo-se os distintos e independentes mecanismos envolvidos. Tem-se 4 mecanismos básicos de desgaste [25], sendo eles:

A. DESGASTE ADESIVO - Este tem lugar como resultado das uniões formadas nos pontos de contato de superfícies em movimento. Se a adesão for alta, o material mais macio será transferido, em forma de partículas para a superfície mais dura, com a separação dos pontos de contato. Se a resistência do material, em relação a interface de adesão entre os pontos de contato for maior, não haverá transferência, rompendo-se o contato na interface.

B. DESGASTE ABRASIVO - Este mecanismo ocorre quando são arrancadas partículas de uma determinada superfície, devido ao movimento relativo de partículas abrasivas. O mecanismo de desgaste pode ser apresentado em duas formas [26]:

a - de dois corpos

b - de três corpos

O desgaste abrasivo de dois corpos, conforme figura 7, se caracteriza pela dureza superior de uma superfície em relação à outra, e pela rugosidade da superfície mais dura. Nesta modalidade de desgaste, as pontas da superfície dura, as quais deslizam sobre a mole, risca-a arrancando partículas.

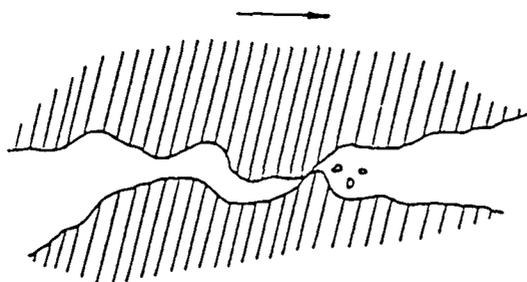


FIGURA 7 - Mecanismo de abrasão de dois corpos.

No desgaste abrasivo de três corpos, conforme figura 8, a presença de uma partícula abrasiva entre as superfícies irá causar prejuízo na superfície de dureza superior. Isto porque, há uma tendência de algumas partículas abrasivas se incrustarem na superfície mais mole, riscando a

outra. Esta aderência é temporária enquanto que outros grãos abrasivos ficam rolando entre as superfícies sem causar prejuízo significativo. Para que este tipo de desgaste ocorra, é necessário que as partículas abrasivas sejam mais duras em relação as superfícies do sistema.

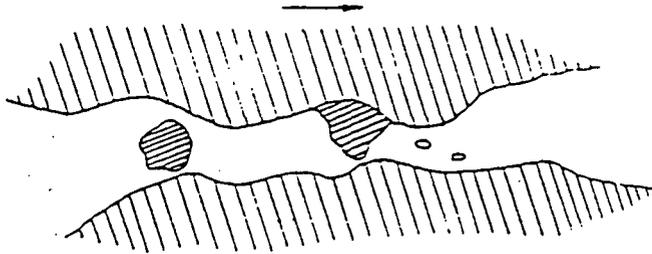


FIGURA 8 - Mecanismo de abrasão de três corpos.

D. DESGASTE POR FADIGA SUPERFICIAL - Os mecanismos de desgaste abrasivo e adesivo dependem de um contato direto entre as superfícies e tem seus efeitos cumulativos desde o início do deslizamento. No caso da fadiga superficial, este desgaste não é progressivo e se manifesta de forma abrupta em um tempo que dificilmente pode ser previsto. Ocorre por diferenças de tensões de compressão e cisalhamento, as quais levam a propagação de uma trinca na superfície, dando início ao desgaste por fadiga superficial.

3.2. RESISTÊNCIA À ABRASÃO DE VIDRADOS CERÂMICOS

Abrasão é definida pela mudança que sofre uma superfície devido a ação de um meio mecânico, o qual produz arraste de partículas, com conseqüente perda de massa [5].

Segundo estudos de Gill e Romano [28], a abrasão ocorre de duas formas: ABRASÃO SUPERFICIAL, visualmente inconveniente; e ABRASÃO INTERSUPERFICIAL, a qual afeta a durabilidade ou a vida do vidrado cerâmico como um revestimento protetor. A figura 9, mostra estes dois tipos de abrasão, a área à esquerda representa o desgaste superficial ou perda de brilho; à direita, inicia-se o desgaste abaixo desta superfície em uma taxa essencialmente linear.

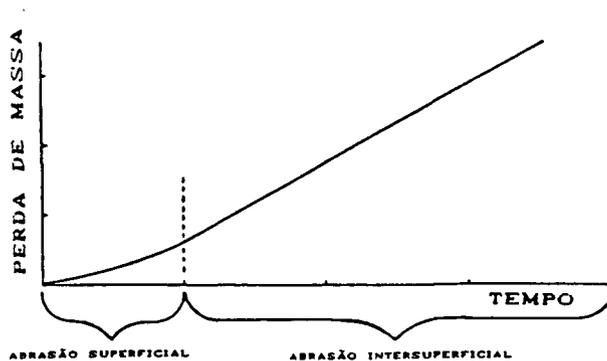


FIGURA 9 - Taxa de abrasão.

A tabela II apresenta os diversos métodos de ensaios utilizados para a determinação da resistência ao desgaste de revestimentos cerâmicos vidrados.

TABELA II - Métodos de Desgaste de Revestimentos Cerâmicos Vidrados.

MÉTODOS	FUNDAMENTOS
PEI (EN154 / ASTM)	Via úmida Movimento de rotação de bolas de aço e coríndon Avaliação da perda de aspecto
EN / Perda de peso a 6000 revoluções	Via úmida Movimento de rotação de bolas de aço e coríndon Avaliação da perda de peso
MCC (EN)	Via seca Movimento de cilindros de porcelana e carbetto de silício Avaliação da perda de aspecto
Queda de areia	Via seca Queda de areia a velocidade controlada Avaliação da perda de aspecto
Robinson (ASTM,UPEC)	Via seca Movimento de esferas Avaliação da perda de aspecto

O método Porcelain Enamel Institute - PEI / EN154, é o que melhor simula sua utilização real, pois determina a resistência à abrasão interperifical. Observações realizadas por microscopia eletrônica, de pisos cerâmicos desgastados durante sua utilização real (trânsito de pessoas) e segundo o método PEI, comprovam que os resultados são similares confirmando que o método PEI simula muito bem o desgaste mecânico que se produz durante a utilização real de um pavimento vidrado [19].

3.2.1. INFLUÊNCIA DO ASPECTO VISUAL

A estimativa visual da perda de aspecto em que o método PEI/EN 154 se baseia, está relacionada de uma maneira ainda bastante empírica com a resistência à abrasão e com outros fatores, tais como: a perda de brilho, mudança de cor, textura, etc.. De todos estes fatores a resistência à abrasão, medida como perda de massa, é a que melhor se relaciona com as propriedades físicas do vidrado, as quais estão diretamente relacionadas com a microestrutura e as propriedades de seus constituintes - dureza da matriz vítrea, dureza dos aditivos, ligação matriz / aditivos, etc. .

Feliú, Ibáñez e outros pesquisadores [19] analisaram os resultados de um elevado número de peças cerâmicas, desgastadas durante o seu uso, observando a influência do aspecto visual, relacionando este com a mudança de cor, perda de brilho, textura e espessura do vidrado.

(i) COR DO VIDRADO

A cor [29] é determinada pela absorção seletiva que o corpo exerce sobre a luz que recebe.

Dois vidrados podem ser exatamente iguais em todas as características químicas e físicas, desgastar-se do mesmo modo sem variação alguma da cor em seu interior, mas parecerem visualmente distintos.

A abrasão aumenta substancialmente a microrugosidade da superfície vidrada, tal mudança na textura superficial é uma das causas reais de deterioração da superfície vidrada.

As cores claras mascaram melhor a mudança de tonalidade produzida pela abrasão, em relação as cores escuras. Em consequência, os vidrados

claros, têm geralmente classes PEI mais altas. Porém, durante sua utilização, dado que a abrasão está associada com a retenção de sujeira sobre a superfície vidrada, podem apresentar um comportamento menos adequado que os restantes.

(ii) BRILHO DA SUPERFÍCIE VIDRADA

O brilho é uma dimensão ligada a distribuição geométrica ou espacial da luz emitida de qualquer cor existente.

Apesar de que, mediante a avaliação visual PEI, não ocorra perda de aspecto da superfície vidrada apreciável, devido a perda de brilho, esta é detectada ao se observar as superfícies de pisos cerâmicos instalados e desgastados durante sua utilização. Por isto, este fator deve ser considerado na hora de projetar a superfície vidrada.

(iii) TEXTURA E ESPESSURA DO VIDRADO

Outros fatores, como a textura e espessura do vidrado, têm menor influência sobre a perda de aspecto, sendo difícil estabelecer relações entre o método PEI e tais fatores. Ademais, a percepção visual real da deterioração do material em uso depende em muitas ocasiões do lugar em que foi instalado e de suas condições de iluminação.

3.2.2. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO

A perfeita escolha das matérias-primas, para a preparação de fritas e vidrados é um compromisso a ser respeitado para garantir as exigências

técnicas e estéticas do produto final. Vários pesquisadores através de trabalhos experimentais [3,5,27,30] têm já selecionado algumas matérias-primas que atuaram favoravelmente na composição de vidrados, quanto a resistência à abrasão e demais propriedades, estas são:

- A presença de silicato de zircônio, rutilo e quartzo aumentam a resistência à abrasão e durabilidade química;
- O CaO, componente de quase todas as fritas e vidrados, caracteriza-se por aumentar a resistência química e à abrasão;
- Composições de vidrados contendo óxido de alumínio finamente moído, obtém um aumento da resistência à abrasão.

Alguns fatores dentro da composição dos vidrados estão diretamente relacionados com a porosidade, são eles:

. Natureza e Conteúdo dos Aditivos:

A presença na composição de vidrados de componentes que não se dissolvem, ou possuam baixa solubilidade, durante a queima, influenciam consideravelmente o tamanho e número de poros no vidrado. Assim, as composições contendo silicato de zircônio, coríndon, quartzo, carbonato de cálcio, etc., atuam no vidrado durante a queima, modificando a fase vítrea e sua viscosidade quando fundido, dissolvendo-se principalmente na fase líquida do vidrado, resultando no maior ou menor crescimento dos poros.

. Distribuição Granulométrica dos Aditivos:

Em geral, a porosidade e o tamanho médio do poro do vidro diminuem ligeiramente com a redução do tamanho médio das partículas dos aditivos. Do mesmo modo, diferentes distribuições granulométricas dos aditivos influenciam a porosidade e tamanho médio dos poros do produto acabado.

. Matérias-primas presentes

Vidrados e fritas retêm grandes quantidades de gases originados durante sua vitrificação [12]. Tem -se como causas: (a) incorporação de água na estrutura vítrea, (b) matérias-primas mal moídas (ou moagem excessiva), má granulometria e homogeneização, (c) fermentação de matérias orgânicas, (d) decomposição química de carbonatos, sulfatos, ou presença de impurezas como exemplo o carbeto de silício, (e) ação redutora da atmosfera do forno de queima, (f) queima muito rápida das peças vidradas, utilizando-se fritas com fusibilidade inadequada.

3.2.3. INFLUÊNCIA DA POROSIDADE

Os vidrados cerâmicos apresentam microestrutura porosa [24], a qual está relacionada com a composição do vidro e com as variáveis de operação do processo de fabricação. Esta porosidade, inicialmente fechada, converte-se em aberta, a medida que a superfície está sendo desgastada, ocasionando uma perda de aspecto por retenção de sujeira. Assim, a porosidade no interior da película do vidro tem uma importância decisiva na

qualidade final dos produtos de pavimentos vidrados [19].

Tão importante quanto a porosidade total do vidrado é o tamanho dos poros e sua distância da superfície. Quanto mais próximo situa-se o poro fechado da superfície, o que acontece geralmente com o poro de maior tamanho, maior a facilidade em se converter em poro aberto susceptível em a reter sujeira.

Alguns defeitos superficiais (agulhados, fervido, etc.), são causa dos por bolhas no vidrado, as quais durante o processo de queima, alcançam a superfície, permanecendo nesta após o resfriamento do produto [12]. A medida que aumenta a temperatura de queima, diminui consideravelmente a viscosidade do vidrado, e em menor grau sua tensão superficial, favorecendo o crescimento das bolhas no fundido. Dois mecanismos são os causadores do citado crescimento do tamanho médio de poros:

- . Coalescência de poros - ao aumentar a temperatura de queima, há diminuição do número de poros/mm² do vidrado. Os poros de menor diâmetro vão diminuindo (em número e volume), e os poros maiores vão aumentando.
- . Aumento do volume do gás ocluído - na temperatura de maturação do vidrado, a dilatação térmica do gás ocluído e/ou a geração de gases por reação entre seus componente, permitem um aumento do volume de seus poros remanescentes.

Tem sido comprovado que a perda de aspecto da superfície vidrada, durante o seu uso, é mais acentuada quando o tamanho dos poros abertos for grande (superior a 60 μm), já que estes poros podem ser visualizados a olho nú. Os poros menores, quando sujos conduzem a um obscurecimento

uniforme e gradual, sendo menos perceptível a degradação causada pela abrasão.

A espessura da película do vidrado também está diretamente relacionada com a porosidade. Observa-se por dados experimentais [24], que ao aumentar a espessura da película do vidrado, tanto o tamanho de poros, como a fração de poros por área, são aumentados linearmente. Além disso, nota-se que o efeito da temperatura sobre a porosidade é tanto maior quanto mais espessa a película do vidrado. Ao aumentar a temperatura de queima, de 1100°C a 1150°C, para uma espessura de 250µm ocorre um considerável aumento do volume e tamanho dos poros; mas este mesmo aumento da temperatura, para pequenas espessuras (< 150µm) conduz a um ligeiro aumento da porosidade e tamanho dos poros. A medida que cresce a espessura do vidrado, aumenta o tempo necessário para que as bolhas gasosas percorram o seu interior até atingirem a superfície, assim sendo, um maior número de bolhas ficam retidas, aumentando a porosidade total do vidrado.

Além da porosidade, a microrugosidade da superfície vidrada desgastada também retém sujeira; em consequência, superfícies vidradas sem porosidade aberta apreciável, podem apresentar perda de aspectos se sua superfície for bastante rugosa .

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES

As matérias-primas utilizadas neste trabalho são pertencentes a linha de produção da Indústria Cerâmica Portobello S/A.

4.1.1. MATERIAL FRITADO

O material fritado industrial está classificado em três classes: fritas opacas, fritas transparentes e fritas mates. Foi controlado sua granulometria restringindo-se ao tamanho de partícula $<4\text{mm}$. Os demais dados quanto a suas características e fabricantes encontram-se na tabela III.

TABELA III - Material Fritado

CLASSES	CÓDIGOS	CARACTERÍSTICAS	FABRICANTES
FRITAS	FOA 2061	Fritas	Ferro Enamel
	CRF 100164		Ferro Enamel
OPACAS	PF 9015	brancas de	Degussa
	PF 9016		Degussa
	AMF 147	zircônio	Marazzi
FRITAS	CRF 1235	Fritas	Ferro Enamel
	CRF 1041		Ferro Enamel
TRANSPARENTES	CRF 100358	alcalinas	Ferro Enamel
	PF 008		Degussa
	90003	crystalinas	Degussa
FRITAS	CF 620	Frita mate de cálcio	Ferro Enamel
	1271	Frita mate de zinco	Ferro Enamel
MATES	PF9017	Frita mate de cálcio	Degussa

4.1.2. ADITIVOS

A relação e respectivas granulometrias dos aditivos utilizados nas formulações dos vidrados estão descritos na tabela IV.

TABELA IV - Aditivos

TIPOS	FABRICANTES	GRANULOMETRIA (% retidos)				
		200	250	325	400	<400 mesh
Dióxido de Titânio-TiO ₂	Tibrás	-	-	0.02	-	-
Óxido de Estanho-SnO ₂	Estanbrás	-	-	<0.1	-	-
Óxido de Zinco-ZnO	Brazinco	-	-	0.10	-	-
Quartzo produção-QP-SiO ₂	Roge	15.62	-	43.45	16.48	24.45
Quartzo-Q*/325mesh-SiO ₂	Roge	-	-	100	-	-
Wollastonita WE-CaSiO ₃	Energyac	6.0	30	-	-	-
Wollastonita WV/30-CaSiO ₃	Vanderbilt	-	-	0.03	-	-
Silicato Zircônio-ZrSiO ₄	M&T	-	100	-	-	-
Silicato Zircônio MO	Zirconium	-	-	-	0.00	-
Óxido Alumínio-AlP-Al ₂ O ₃	Alcoa	60.0	-	36	-	-
Óxido Alumínio-Al*/325mesh	Alcoa	-	-	100	-	-
Coríndon-α Al ₂ O ₃	Eufusa	15.38	-	14.54	70.08	-

Obs. - Dados fornecidos pelos fabricantes.

4.1.3. ENGOBE

O engobe 272 utilizado, pertence a linha de produção de pisos por monoqueima, sendo composto de material fritado e aditivos, possuindo densidade de 1.45g/cm^3 . O mesmo foi aplicado em peças $10 \times 20 \text{ cm}^2$, com peso de aplicação de 5 a 6 gramas.

4.1.4. MATERIAIS AUXILIARES DE PREPARAÇÃO

Foi utilizado nas composições de vidrados os seguintes produtos:

- Agentes ligantes orgânicos: Disperlan L 1:1/ Lambra, atuante como agente suspensor, diminuindo a viscosidade do vidrado e; CMC (carboxi metil - celulose) / Organo Química, agente ligante que impede a remoção da película do vidrado da massa cerâmica. Além destes, utilizou-se Caulim /UBM, aditivo que reage quimicamente, atuando como suspensor, a fim de evitar a decantação indesejável do vidrado, com consequente endurecimento.

4.1.5. MASSA CERÂMICA

Na realização dos experimentos foi utilizado suportes de grês de monoqueima, prensado industrialmente a 250 kgf/cm^2 .

4.2. PROCESSAMENTO DO PRODUTO

O estudo da resistência à abrasão de vidrados foi dividido em duas fases. Na primeira, realizou-se a caracterização de 13 FRITAS selecionadas, pertencentes às três classes : opacas, transparentes e mates. A partir dos resultados experimentais - abrasão, porosidade e resistência química - foram selecionadas uma frita de cada classe, para um estudo mais detalhado. Na segunda fase deste trabalho, pesquisou-se a influência de 12 ADITIVOS à estas fritas, em três níveis de adições (%peso) e diferentes granulometrias. Um esquema do procedimento experimental utilizado neste estudo pode ser observado nos fluxogramas das figuras 10 e 11.

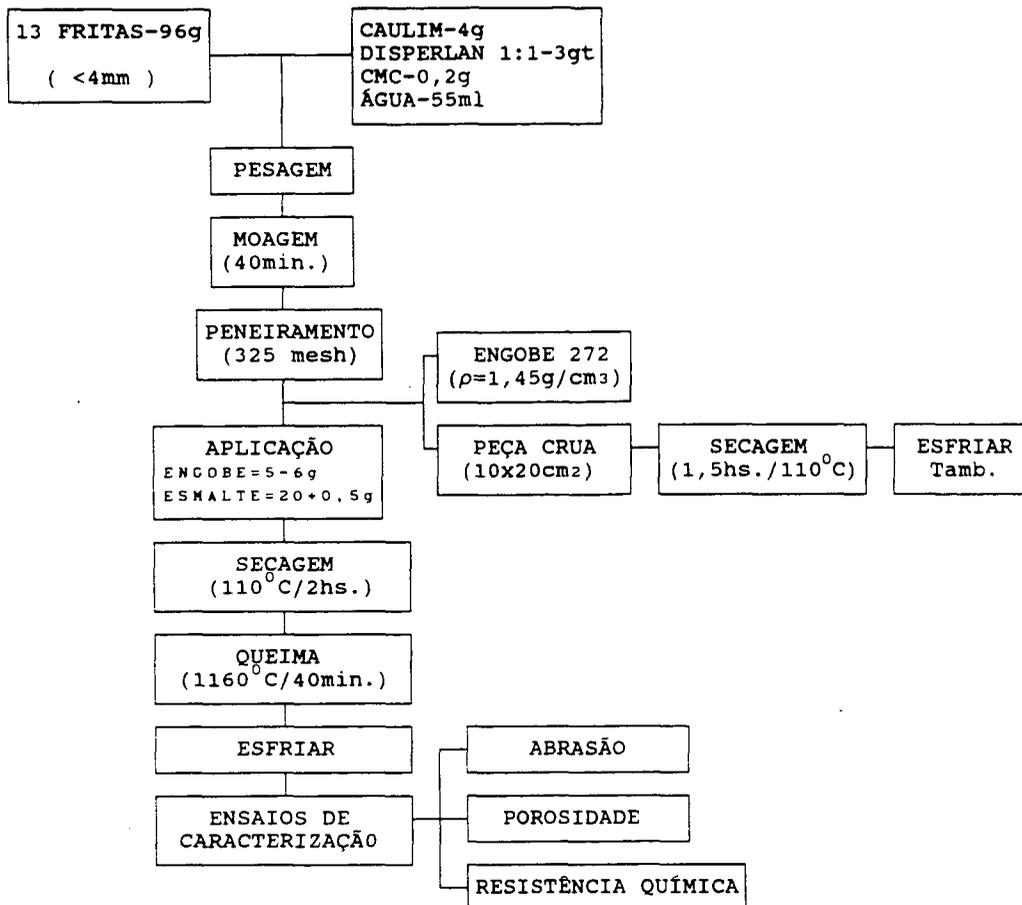


FIGURA 10 - Fluxograma das rotas realizadas na 1ª fase do trabalho.

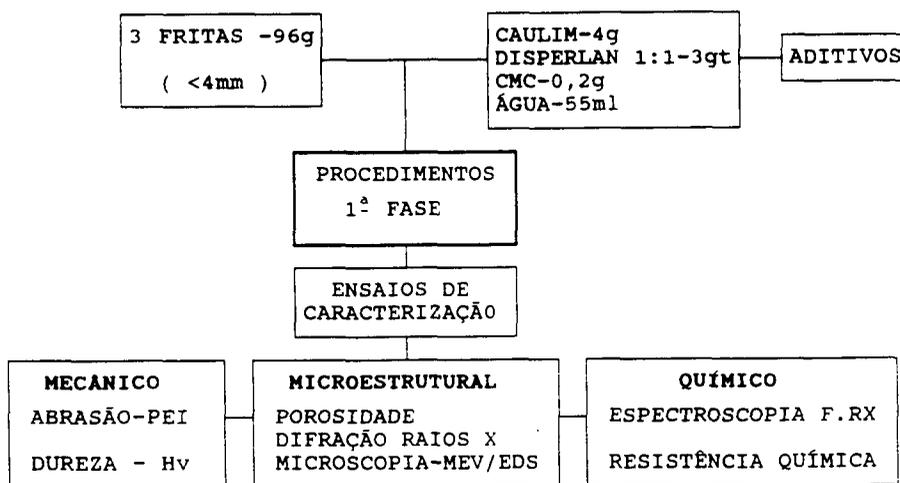


FIGURA 11 - Fluxograma das rotas realizadas na 2ª fase do trabalho.

4.2.1. PREPARAÇÃO DOS VIDRADOS E SUA APLICAÇÃO

Foram preparados os vidrados conforme os fluxogramas anteriores e tabela V , moendo-se por via úmida a mistura em moinhos piriquito- 400cm³, contendo bolas de alumina padronizadas, até obter-se um resíduo < 2.5% em peso sobre uma peneira de 325mesh, tendo como padrão a frita mais dura- Frita Branca de Zircônio-FOA 2061 . A partir deste dado, e de acordo com a linha de produção, foi possível determinar como 40 minutos o tempo de moagem dos vidrados, para se padronizar a granulometria final das demais fritas.

O engobe 272, com densidade 1.45g/cm³, foi aplicado às peças recém esfriadas a temperatura ambiente, mediante uma pistola pulverizadora com pressão de ar 2.0kgf/cm², tendo-se o cuidado de controlar a quantidade de engobe em 5[±]0.5gramas. Do mesmo modo segue-se a aplicação do vidrado em 20[±]0.5 gramas.

TABELA V - Formulações dos Vidrados

ADITIVOS	COMPONENTES (% peso)		
	FRITA	ADITIVO	CAULIM
TiO ₂ rutile	94.1	2	3.9
	89.8	6.5	3.7
	85.5	12	3.5
SnO ₂	94.1	2	3.9
	90.2	6	3.8
	86.4	10	3.6
ZnO	92.6	2.5	3.9
	89.8	6.5	3.7
	86.4	10	3.6
SiO ₂ : OP produção	91.2	5	3.8
	86.4	10	3.6
	81.6	15	3.4
SiO ₂ : Os 325 mesh	91.2	5	3.8
	86.4	10	3.6
	81.6	15	3.4
CaSiO ₃ /WE wollastonita	81.6	15	3.4
	74.9	22	3.1
	67.2	30	2.8
CaSiO ₃ /MV-30 wollastonita	81.6	15	3.4
	74.9	22	3.1
	67.2	30	2.8
ZrSiO ₄ /Zr 250mesh	86.4	10	3.6
	78.7	18	3.3
	72	25	3
ZrSiO ₄ /ZrMO	86.4	10	3.6
	78.7	18	3.3
	72	25	3
Al ₂ O ₃ : AlF produção	92.2	4	3.8
	85.3	7	3.7
	86.4	10	3.6
Al ₂ O ₃ : Al 325mesh	92.2	4	3.8
	89.2	7	3.7
	86.4	10	3.6
Corindon	91.2	5	3.8
	86.4	10	3.6
	81.6	15	3.4

4.2.2. QUEIMA DOS VIDRADOS

Todas as queimas foram realizadas em forno elétrico/ Pirometrol de ciclo rápido, temperatura controlada, baixa inércia térmica e boa uniformidade de temperaturas em toda câmara. A temperatura máxima de queima 1160°C, foi escolhida tendo-se como referência os dados computadorizados.

zados dos fornos industriais 5 e 6 - Portobello II, o qual foi selecionado a média da temperatura observada quando do início de nossos ensaios. A figura 12 apresenta a curva de queima (tempo X temperatura); como pode ser observado por comparação a curva de queima industrial (figura 6), tem-se um ciclo de aquecimento e resfriamento mais longo porém, respeitan do iguais intervalos (5 minutos) da temperatura de queima (1160°C). Este estudo oferece determinadas vantagens importantes para uma primeira pesquisa: (i) fácil degazeificação e (ii) a não interferência de gases redutores da atmosfera do forno industrial, os quais são responsáveis pela introdução de substâncias orgânicas dentro do vidrado.

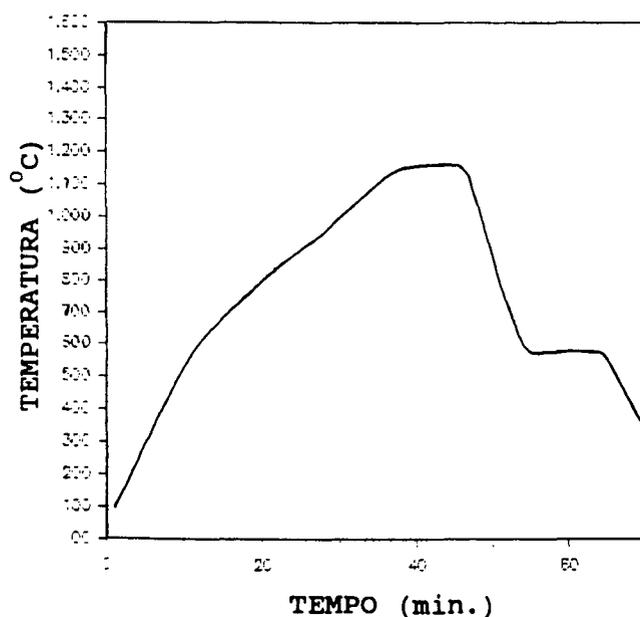


FIGURA 12 - Ciclo de queima de pisos cerâmicos em laboratório.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO

4.3.1. ENSAIO DE ABRASÃO

O método utilizado para este ensaio foi "Porcelain Enamel Institute - PEI, descrito pela norma europeia EN 154 [30] - "Determinação da resistência à abrasão de pisos cerâmicos". Este método foi eleito por simular melhor o desgaste da superfície vidrada durante sua utilização real .

O teste PEI consiste em submeter a superfície vidrada de uma peça 10X10 cm² à ação de uma carga abrasiva, composta de bolas de aço padronizadas, coríndon e água destilada; utilizando-se um abrasímetro - Ceramic Instruments - o qual realiza um movimento de rotação constante à 300 giros/minutos, perfazendo um total de 12000 giros. Para a realização dos ensaios utilizou-se:

- . 175g de esferas de aço de diâmetros: - 8.75g com ϕ = 1mm
 - 43.75g com ϕ = 2mm
 - 52.50g com ϕ = 3mm
 - 70.00g com ϕ = 5mm
- . 3.0g de coríndon com tamanho de grão 0.1-0.25mm
- . 20ml de água destilada

Posteriormente, as peças foram lavadas com ácido clorídrico diluído, água e escova, secando-se as mesmas em estufa a $110^{\circ}\text{C}/3$ horas e após foram armazenadas em dessecador para esfriar. Determinou-se quantitativamente a perda de massa (mg/cm^2), utilizando-se uma balança analítica com 4 casas decimais (0.0001g). Este ensaio está classificado no grupo IV, o qual é dirigido para uma área de intenso uso ou alta circulação pública. O cálculo da perda de massa (mg/cm^2), tendo como base a média de dois corpos de prova, é obtido pela superfície circular desgastada, com área de 49cm^2 .

4.3.2. ENSAIO DE RESISTÊNCIA QUÍMICA

Resistência química de vidrados ou pavimentos cerâmicos vidrados, é a capacidade dos mesmos em resistir aos ataques atmosféricos (umidade, CO_2), assim como à soluções ácidas e alcalinas, a fim de garantir sua utilização residencial e industrial.

O método utilizado para a determinação da resistência aos agentes químicos é baseado na Norma Européia EN 122 [31]. Este teste tem por objetivo determinar a agressividade química que sofrerá corpos de prova submetidos a exposição em soluções por determinado período. As peças ($10 \times 10\text{cm}^2$) foram limpas com álcool etílico, a fim de eliminar contaminações principalmente de gorduras as quais impedem o ataque químico. Preparou-se duas soluções: (i) solução ácida, ácido clorídrico 3% e;

(ii) solução básica, hidróxido de potássio 30g/l utilizando-se cilindros de plástico com diâmetro aproximado de 40mm em uma das extremidades, dentro dos quais colocou-se as soluções, sendo então invertidos cuidadosamente para que não haja vazamentos. Após um período de sete dias, retirou-se o copo cheio invertido, lavou-se com bastante água, secou-se e seguiu-se a análise dos resultados.

Os resultados são obtidos por observação visual, pela diferença de tonalidades da região atacada em relação aquela não afetada pela solução. O mesmo é classificado conforme descrito abaixo:

- Classe AA: nenhum efeito visível,
- Classe A : leve variação de aspecto,
- Classe B : nítida variação de aspecto,
- Classe C : perda parcial da superfície vidrada e,
- Classe D : perda total da superfície vidrada.

4.3.3. ANÁLISE DE MICRODUREZA

Para o estudo desta propriedade foi empregado o ensaio de microdureza Vickers, o qual consiste na indentação no vidrado de uma pirâmide invertida de diamante com dimensões normalizadas durante um período de tempo e carga previamente estabelecida, determinando-se a extensão da indentação. Utilizou-se o equipamento Otto Wolpert/Werke, tipo M-Testor com

carga de 300 e 400g, tempo de indentação de 15 segundos, em 5 regiões das superfícies vidradas aleatórias e distantes.

4.3.4. ANÁLISE QUÍMICA

Utilizou-se para a análise química quantitativa o espectrômetro de fluorescência de raios X, por dispersão de comprimento de onda; marca Rigaku Denki, modelo semi-automático com gerador Geigerflex [32].

4.4. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

4.4.1. POROSIDADE

A frequência relativa do número de poros (%) e a fração de poros em área (%), de acordo com a distribuição de tamanho de poros na película do vidrado, foram obtidas utilizando-se um Analisador de Imagens/Omnimet da Buchler. Faz parte de seu sistema, um Scanner Vidicon (explorador), módulo analizador, monitor de televisão e microscópio óptico.

A preparação da amostra é um fator crítico para a medição. Portanto, foram realizados cortes transversais obtendo-se amostras de $1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$. As mesmas foram embutidas a quente em baquelite, utilizando-se uma prensa de embutimento / marca Struers, com pressão de 1.0 tonelada. Seguindo-se, uma sequência de lixas 240/320/400 e $600 \mu\text{m}$ em lixadeira rotativa / marca Struers e polimento em politris /marca Görlitz com discos de polimento de

3,0/1,0 e 0,25 μ m, utilizando-se alumina (0,25 μ m). Finalmente limpeza em ultra-som TK52/marca Bandelin e secagem.

4.4.2. IDENTIFICAÇÃO DE FASES PRESENTES

A utilização da técnica de difração de raios X [33] teve como finalidade a identificação de fases cristalinas presentes nos vidrados. O equipamento utilizado para esta análise foi o difratômetro de Raios X / marca RIGAKU.

Finalmente, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura acoplado ao EDX/ Philips XL 30, a fim de caracterizar a microestrutura do vidro cerâmico ao longo de sua secção transversal, além de determinar a composição dos elementos presentes na matriz vítrea e em cada fase [34] .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE DO MATERIAL FRITADO

O objetivo da primeira fase deste trabalho foi definir o comportamento de cada FRITA, pertencentes às três classes - Fritas Opacas, Transparentes e Mates, com relação à : perda de massa (mg/cm^2), através do método PEI à 12000 giros; frequência relativa do número de poros (%) / fração em área de poros (%) e resistência química. Os resultados encontram-se na tabela VI. A figura 13 mostra os histogramas com as frequências relativas do número de poros (%) / frações em área de poros (%) e suas respectivas micrografias representativas da retenção de bolhas gasosas na camada do vidrado. (Para o seu complemento a tabela VII especifica as faixas de tamanho de poros (μm) dos histogramas apresentados).

TABELA VI - Resultados do Material Fritado

CLASSES	FRITAS	COR	BRILHO	PERDA DE MASSA (mg/cm ²)	%POROS EM ÁREA	RESISTÊNCIA QUÍMICA ÁCIDA	BÁSICA
F O	F. B CF164	branco	sim	0.91	2.88	AA	AA
R P	R PF9016	branco	sim	1.29	5.51	AA	AA
I A	A N FOA2061	branco	sim	1.65	3.74	AA	AA
T C	C AMF147	branco	sim	1.23*	8.13	AA	AA
A A	A PF9015	branco	sim	2.72	10.97	AA	AA
S S	Zr						
F R	F. A CRF1041	bege	sim	3.79	3.38	AA	AA
R A	N L C PF008	branco	sim	3.86	2.74	AA	AA
I S	P A 90003	bege	sim	3.16	2.97	AA	AA
T A	R L I CRF1235	bege	sim	3.68	4.24	AA	AA
A E	N I CRF358	bege	sim	3.94	6.33	AA	AA
S S	A C R.						
F R	Ca CF620	branco	sim	2.73*	25.14	AA	AA
I A	Zn 1271	branco	sim	3.93*	18.96	D	A
T T	Ca PF9017	branco	não	1.86	25.75	A	D
A E							
S S							

AA = nenhum efeito visível D = danificação total da superfície

A = leve variação de aspecto * = retenção de sujeira após abrasão

TABELA VII - Faixas de Tamanho de Poros

FAIXAS DE TAMANHO DE POROS		
	ϕ inf. (μ m)	ϕ sup. (μ m)
1	2,0	19,0
2	19,0	27,0
3	27,0	33,0
4	33,0	43,0
5	43,0	51,0
6	51,0	64,0
7	64,0	90,0
8	> 90,0	

FRITAS OPACAS

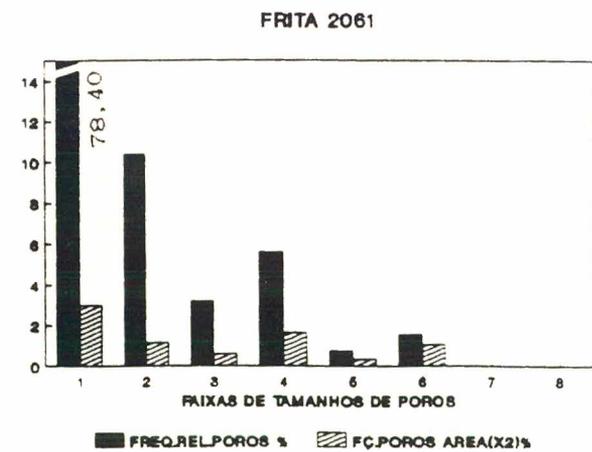
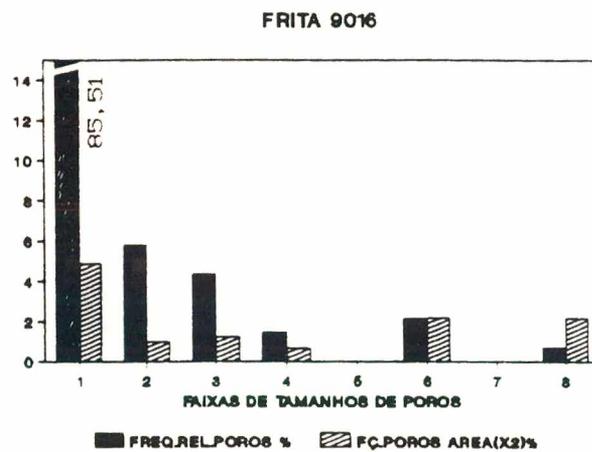
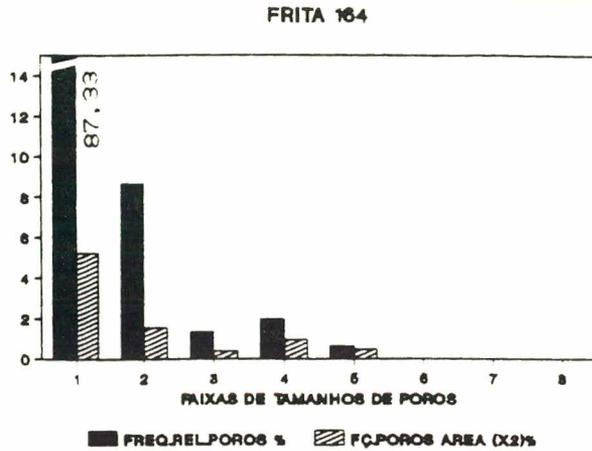
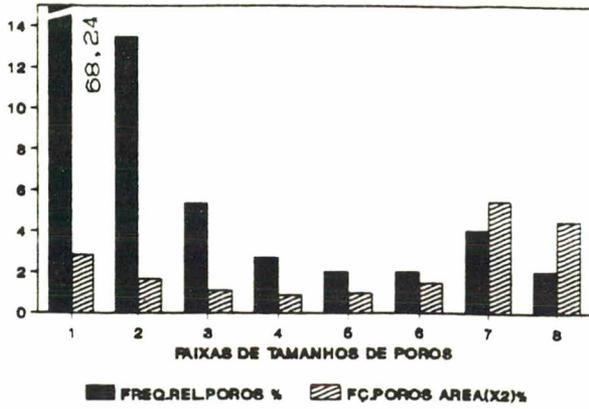
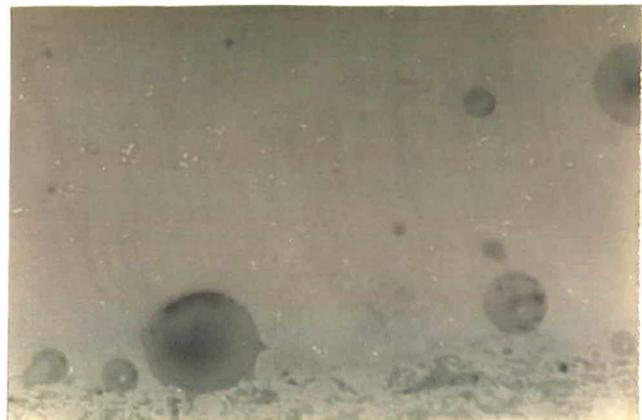
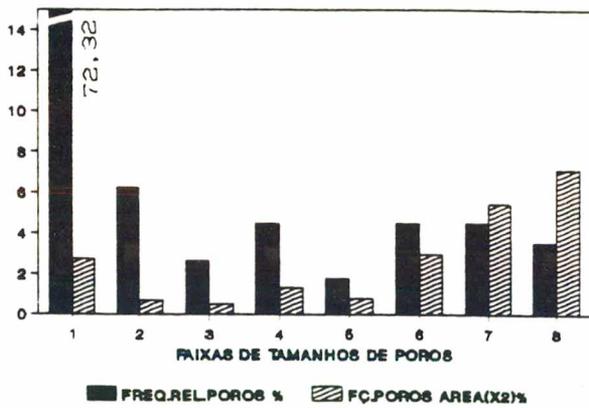


FIGURA 13 - Frequência relativa do número de poros (%), fração em área de poros (%) e micrografias correspondentes da secção transversal da película do vidro caracterizando a retenção de bolhas gasosas.

FRITA 147



FRITA 9015



FRITAS TRANSPARENTES

FRITA 1041

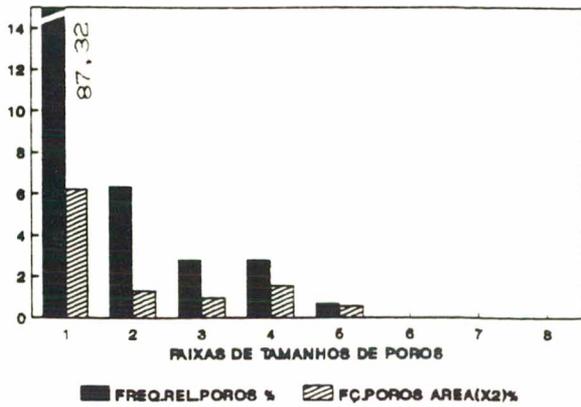
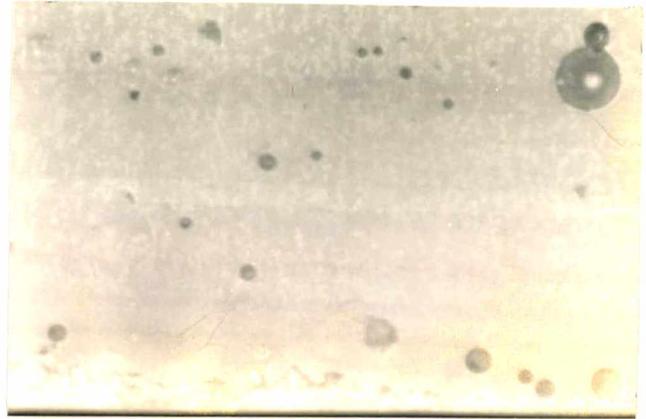
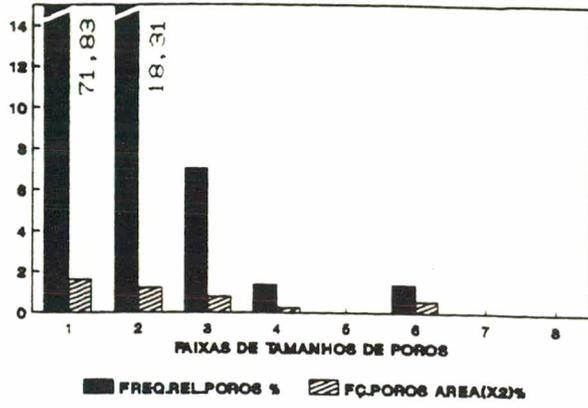
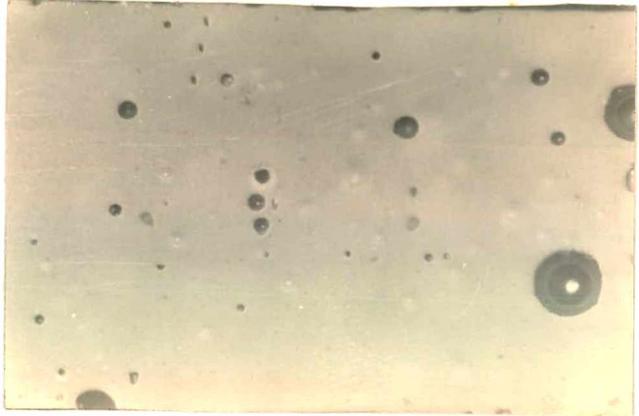
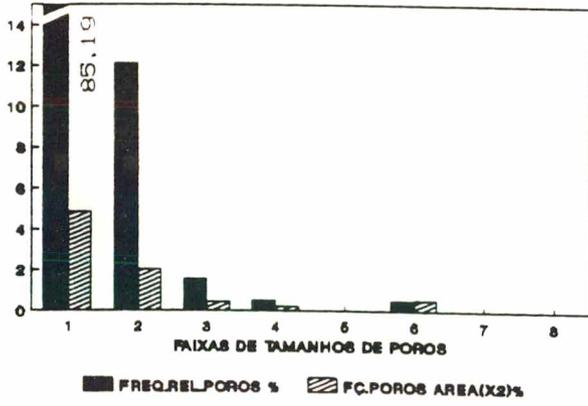


FIGURA 13 - Continuação.

FRITA 008



FRITA 90003



FRITA 1235

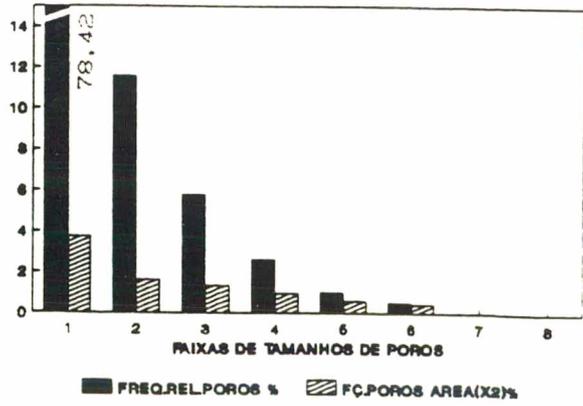
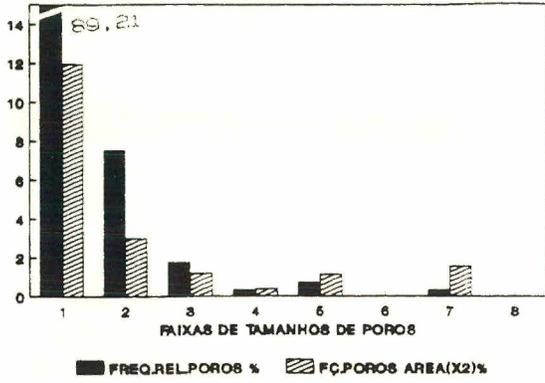


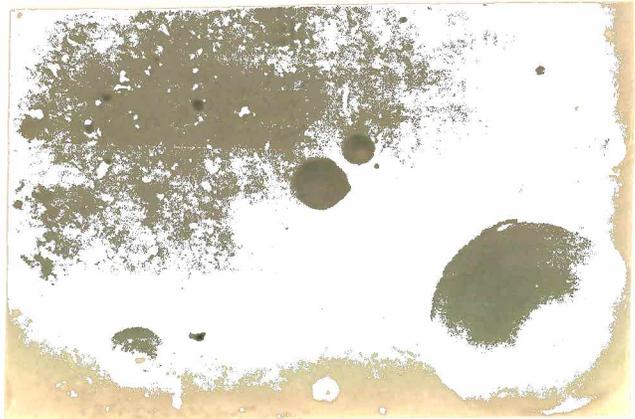
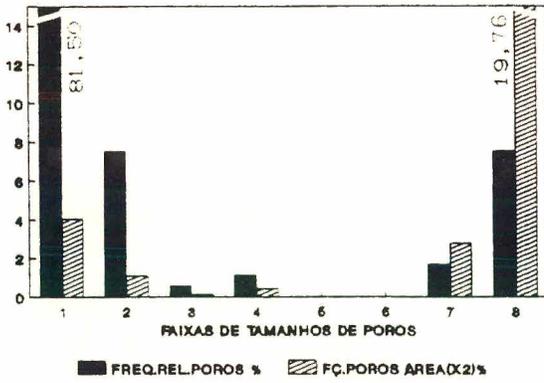
FIGURA 13 - Continuação.

FRITA 358



FRITAS MATES

FRITA 620



FRITA 1271

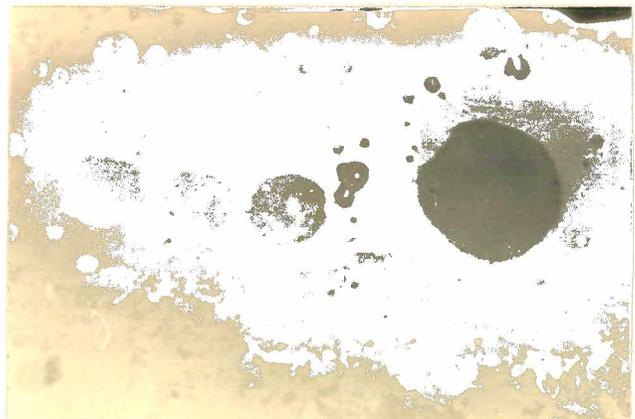
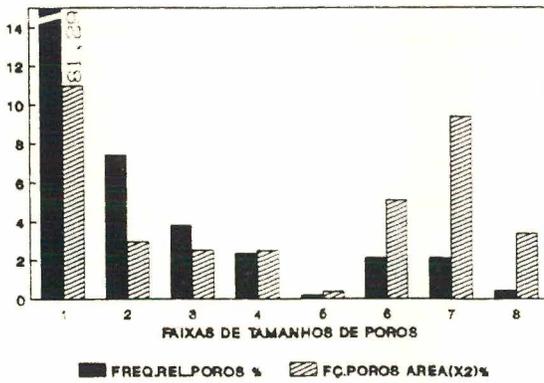


FIGURA 13 - Continuação.

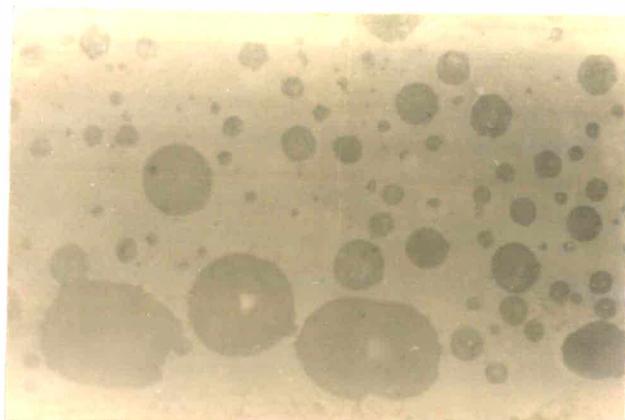
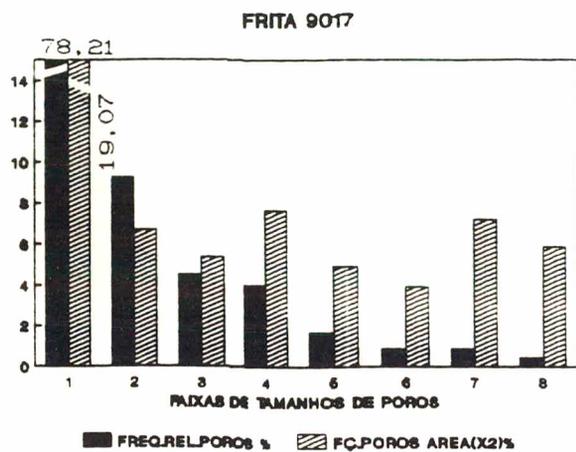


FIGURA 13 - Continuação.

Os resultados mostram que as Fritas Opacas - brancas de zircônio - apresentaram um comportamento excelente frente a resistência à abrasão, com perda de massa entre 0,91 à 2,72mg/cm².

As Fritas Transparentes - alcalinas cristalinas - tiveram resultados aceitáveis em relação a resistência à abrasão, obtendo-se perda de massa variando de 3,16 à 3,94 mg/cm². Comparando seus resultados de porosidade com as fritas anteriores pode-se concluir que, embora as fritas transparentes apresentem maior perda de massa, alguns resultados (fritas Pf008 e 90003) tiveram baixa frequência de poros retidos, ou ainda, melhor degazeificação durante o ciclo de queima.

As Fritas Mate - cálcio e zinco - apresentaram maior porosidade retida na película do vidrado, além de obter textura diferenciada em relação as demais; microrugosidade superficial, a qual é causa de alta retenção de sujeira. Devido a este parâmetro, houve influência nos dados de perda de massa os quais variaram de 1,86 à 3,93mg/cm².

Os dados acima obtidos concordam com resultados de pesquisas anteriormente realizadas [5]. A partir destes resultados e levando-se em consideração outros dados: textura inicial, textura após abrasão e sujidade (maior presença de porosidade aberta) foram selecionadas três FRITAS 100164 / 1041 / 620 comumente utilizadas, a fim de realizar um estudo mais detalhado.

5.2. ESTUDO DAS COMPOSIÇÕES DAS FRITAS - 164 / 1041 / 620

A tabela VIII mostra a análise química quantitativa das respectivas fritas .

TABELA VIII - Análise Química Quantitativa das Fritas em Estudo.

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DAS FRITAS (% peso)			
ÓXIDOS	FRITAS		
	164	1041	620
SiO ₂	51.0	57.0	48.0
Al ₂ O ₃	8.7	5.8	6.2
CaO	8.2	17.0	20.3
MgO	2.8	0.8	0.4
Fe ₂ O ₃	0.3	-	-
ZnO	7.1	9.7	2.0
ZrO ₂	8.1	0.4	12.0
TiO ₂	-	-	-
BaO	-	4.5	-
B ₂ O ₃	6.8	3.4	-
Na ₂ O	2.7	0.7	5.0
K ₂ O	3.6	1.3	0.1
HfO ₂	0.3	-	-
PbO	-	-	6.0

Partindo-se destes resultados, tem-se as seguintes conclusões quanto às suas composições:

A frita opaca 164, rica em ZrO_2 , apresenta em sua composição principalmente silicato de zircônio (figura 14), obtendo o melhor resultado quanto a resistência à abrasão. Seu comportamento frente a resistência química foi também excelente devido a apresentar como principal elemento o zircônio, o qual age como estabilizador da rede cristalina. Através dos resultados da composição química desta frita (tabela VIII) observa-se que o ZnO presente junto ao CaO , possui efeito estabilizador na composição do vidrado, impedindo sua ação negativa frente a resistência química [27].

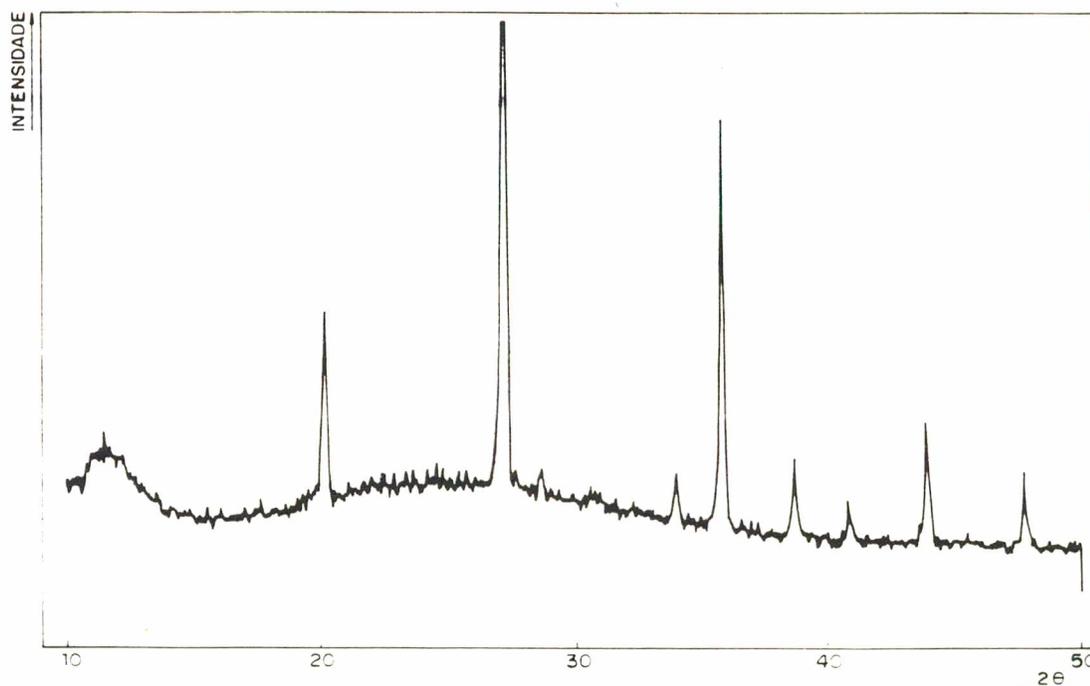


FIGURA 14 - Difratograma da frita opaca 164, contendo composição principalmente de silicato de zircônio.

A figura 15 mostra a micrografia da frita 164 em sua secção transversal, obtida utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDX para a identificação dos componentes presentes nas respectivas fases. Observa-se uma distribuição aleatória de partículas dispersas na matriz vítrea. A análise por EDX (figura 16) constatou que a matriz apresenta principalmente silício, alumínio e menores teores de Ca/ K/ Na/ Mg e Zr. A segunda fase, partículas dispersas na matriz, apresenta idêntica composição, contendo maior teor de zircônio; porém observa-se que tal resultado pontual obteve direta influência com a composição da matriz. Através da análise por difração dos raios X, anteriormente realizada, podemos concluir a presença de partículas de silicato de zircônio.



FIGURA 15 - Micrografia obtida em MEV da frita opaca 164 .

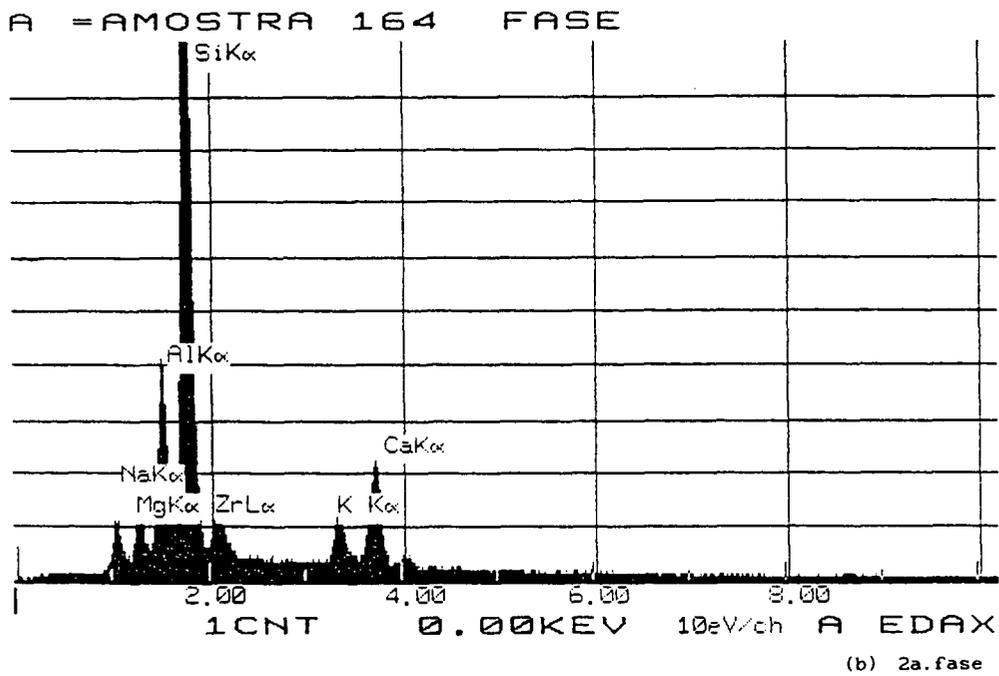
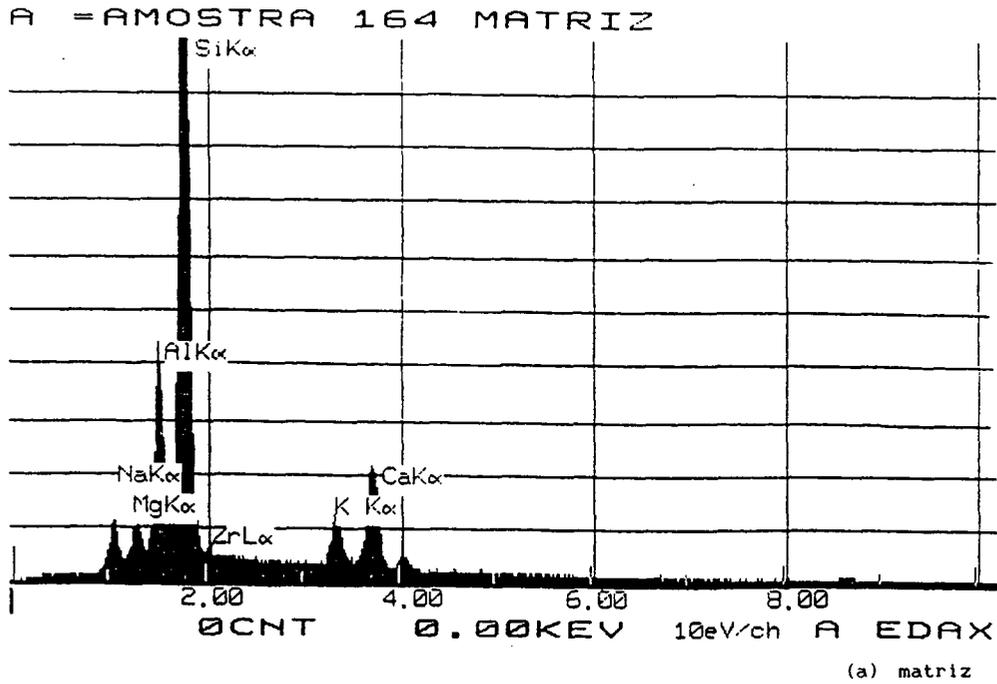


FIGURA 16 - Análise por Energia Dispersiva de Raios X da frita 164, mostrando as composições da matriz (a) e 2ª fase(b).

A frita transparente 1041, rica em SiO_2 / CaO e ZnO , contendo baixos teores de álcalis, e composição amorfa (figura 17), apresentou bons resultados frente à abrasão e resistência química. O SiO_2 , elemento principal das composições vítreas, garante alta resistência aos agentes químicos e dureza da matriz [3].

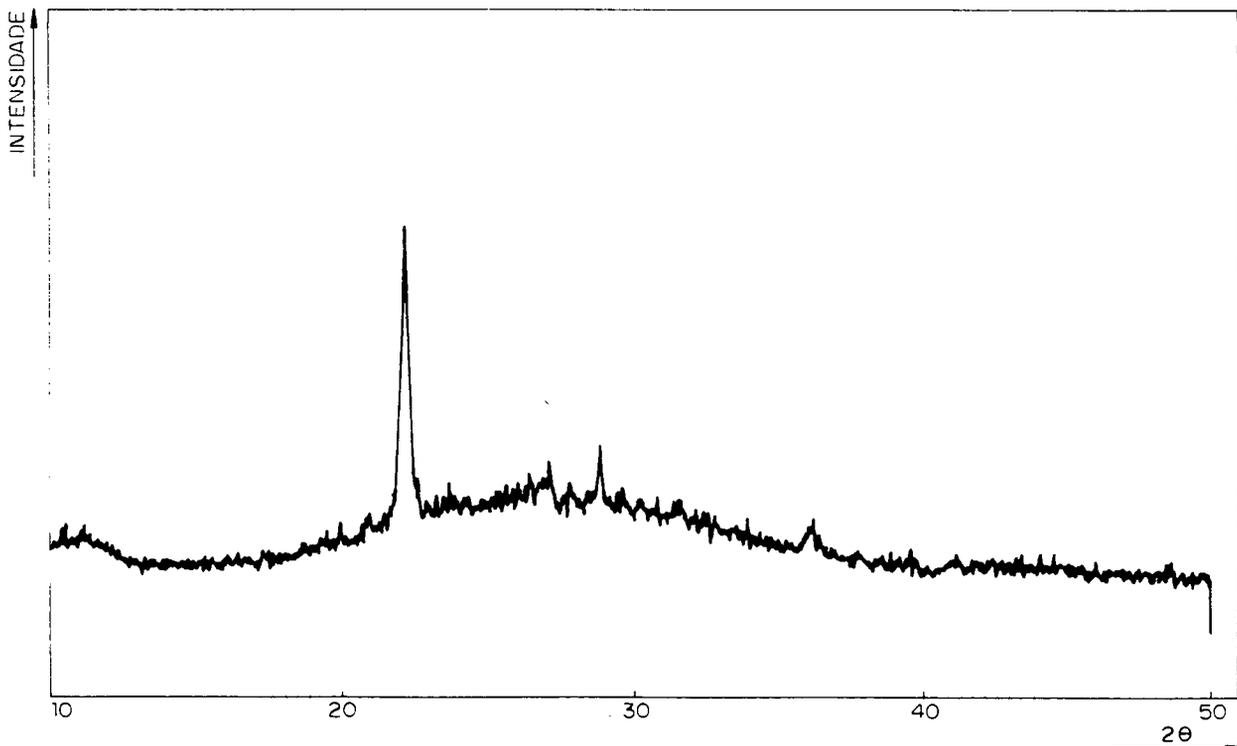


FIGURA 17 - Difratograma da frita transparente 1041, contendo composição amorfa.

A fritta mate 620 é rica em SiO_2 / CaO e ZrO_2 , contendo altos teores de PbO e Na_2O , e composição mineralógica principalmente de silicato de zircônio (figura 18). Seu resultado apresentou alta retenção de sujeira (não removível) após o ensaio de abrasão, portanto errôneo valor da perda de massa; alta porosidade, e boa resistência química ácida e básica. A presença de altos teores de PbO e Na_2O em sua composição química (tabela VIII) proporciona alta fusibilidade a mesma, concluindo que a temperatura de queima deste estudo foi muito elevada, não sendo adequada, devido ao aparecimento do defeito de ferverdo.

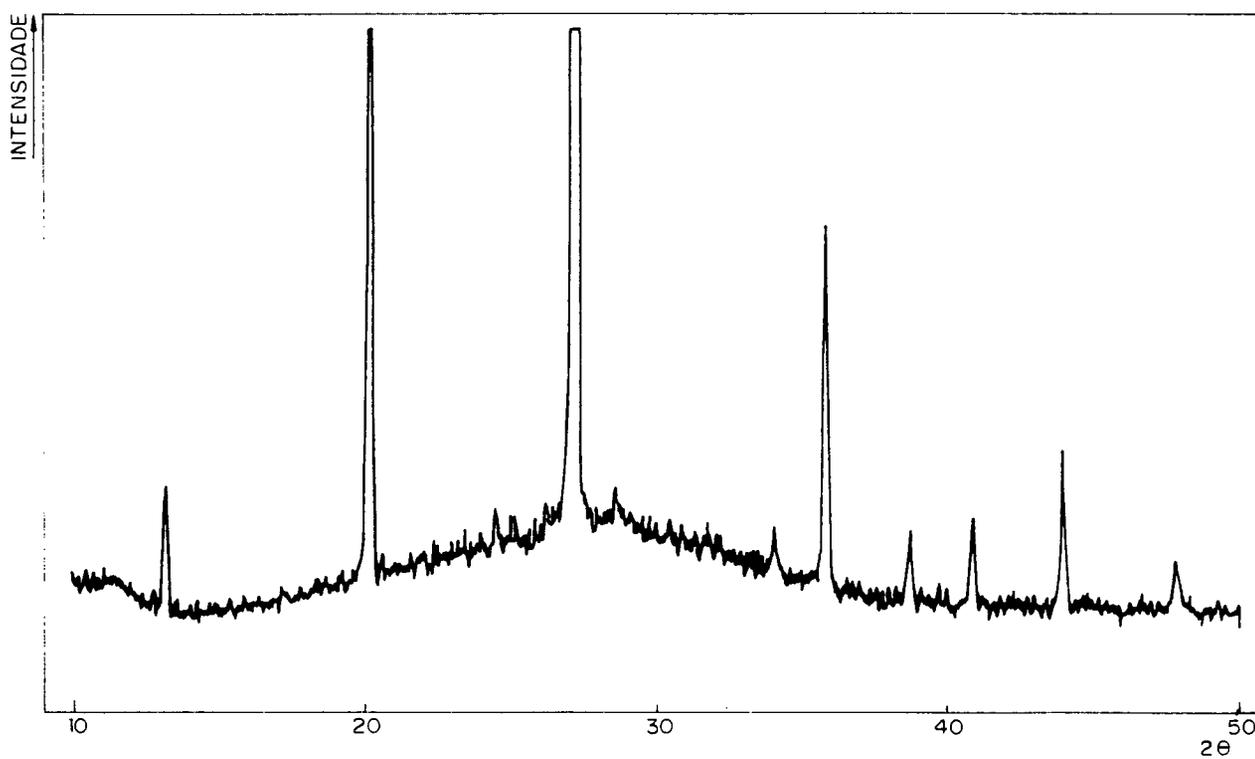


FIGURA 18 - Difratograma da fritta mate 620, contendo composição principalmente de silicato de zircônio.

5.3. ANÁLISE DO EFEITO DOS ADITIVOS NAS FRITAS

A segunda fase deste trabalho objetivou o estudo do efeito dos aditivos - dióxido de titânio, óxido de estanho, óxido de zinco, quartzo produção, quartzo 325mesh, wollastonita Energiac e Vansil, silicato de zircônio 250mesh e silicato de zircônio micronizado MO, óxido de alumínio produção, óxido de alumínio 325 mesh e coríndon - quando adicionados às três fritas.

A tabela IX mostra os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados no produto final da frita 164, pela adição de aditivos e a figura 19 as frequências relativas do número de poros e fração de poros em área (%).

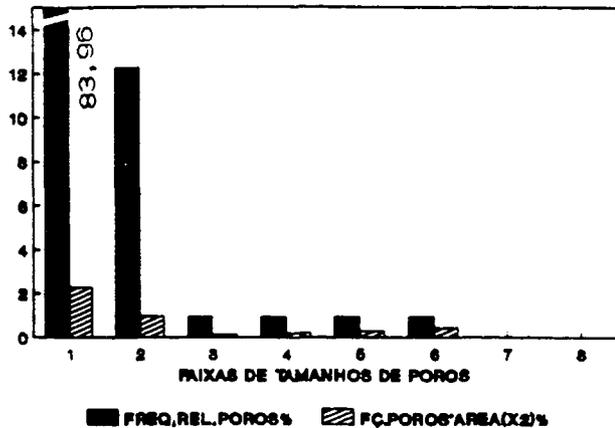
A seguir discute-se em maior detalhes os resultados obtidos pela adição de aditivos na Frita 164.

TABELA IX - Resultados do Vidrado 164 + ADITIVOS.

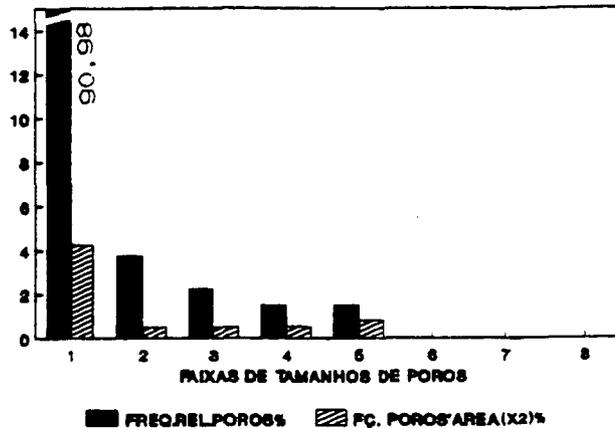
AMOSTRAS ENSAIOS	COR	BRILHO	PERDA MASSA FÇ. (mg/cm ²)	ÁREA (%)	RESIST. ÁCIDA	QUÍMICA BÁSICA	DUREZA VICKERS (Hv)	TEXTURA Ti/Tf/S
FRITA 164	branco	sim	0.91	2.8823	AA	AA	613	MF/PF/S
164+Ti 2.0 Z	branco	sim	1.18	1.6777	AA	AA	726	MF/MdF/S
164+Ti 6.5 Z	branco	sim	1.61	2.7136	D	A	666	MF/MdF/S+
164+Ti 13.0 Z	amarelo	sim	1.19**	2.9735	D	AA	791	MF/PF,S/S+
164+Sn 2.0 Z	branco	sim	0.99	2.5213	AA	AA	727	MF/PF/S
164+Sn 6.0 Z	branco	sim	1.23	3.559	AA	AA	712	NMF,*/MdF/S
164+Sn 10.0 Z	branco	sim	1.07	11.691	AA	AA	787	+*/MdF/S
164+Zn 2.5 Z	branco	sim	1.33**	3.7509	AA	AA	727	MF/PF,S/S
164+Zn 6.5 Z	branco	sim	1.41**	5.0308	AA	A	654	MF/MdF,S/S+
164+Zn 10.0 Z	branco	sim	1.22**	5.6594	AA	D	608	MF/MdF,S/S+
164+Op 5.0 Z	branco	sim	1.08	3.2737	AA	AA	682	MF,N/PF/S
164+Op 10.0 Z	branco	sim	1.12	3.13	AA	AA	650	MF,+*/PF,+*/S
164+Op 15.0 Z	branco	p/pouco	0.98	2.9583	AA	AA	605	MF,+*/PF,+*/S
164+Op 5.0 Z	branco	sim	1.18	3.64	AA	AA	683	MF/MdF,N/S+
164+Op 10.0 Z	branco	sim	0.98	4.1432	AA	AA	720	MF/MdF/S+
164+Op 15.0 Z	branco	sim	0.93	5.1903	AA	AA	657	MF/MdF/S+
164+WE 15.0 Z	branco	sim	1.45	3.1953	AA	AA	629	MF/MF/S
164+WE 22.0 Z	bege	sim	1.37	3.3669	AA	AA	661	MF/MdF/S
164+WE 30.0 Z	bege	sim	1.40	3.9467	AA	AA	678	MF/PF/S
164+WV 15.0 Z	branco	p/pouco	1.18**	5.3849	AA	AA	723	MF,C/NMF,S/S
164+WV 22.0 Z	branco	sim	1.55**	6.8981	AA	AA	671	MF,C/NMF,S/S
164+WV 30.0 Z	branco	sim	2.02**	10.1118	AA	AA	614	MF,C/NMF,S/S
164+Zr 10.0 Z	branco	sim	1.06	3.9115	AA	AA	765	MF/PF/S+
164+Zr 18.0 Z	branco	sim	0.51	1.7937	AA	AA	826	MF/PF/S
164+Zr 25.0 Z	branco	sim	1.02	3.9751	AA	AA	685	MF/PF/S+
164+ZrM0 10.0 Z	branco	sim	1.42**	3.083	AA	AA	663	MF/PF,S/S
164+ZrM0 18.0 Z	branco	sim	0.74	6.8421	AA	AA	793	MF/PF/S
164+ZrM0 25.0 Z	branco	sim	0.86	5.3722	AA	AA	747	MF,*/PF/S+
164+AlP 4.0 Z	branco	sim	0.98	6.7858	AA	AA	713	MF/PF/S+
164+AlP 7.0 Z	branco	sim	0.95	8.0568	AA	AA	689	MF/PF/S
164+AlP 10.0 Z	branco	sim	1.18	12.3348	AA	AA	659	NMF/MdF/S
164+AlM 4.0 Z	branco	sim	1.03	6.5991	AA	AA	674	MF/MdF/S
164+AlM 7.0 Z	branco	sim	0.83	3.0966	AA	A	762	MF/PF/S
164+AlM 10.0 Z	branco	sim	0.98	1.9365	AA	AA	742	MF/PF/S
164+COR 5.0 Z	branco	sim	1.02	4.3017	AA	AA	717	MF,N/PF/S+
164+COR 10.0 Z	branco	sim	0.86	3.5499	AA	AA	810	MF,N,C/PF/S+
164+COR 15.0 Z	branco	sim	0.69	5.6449	AA	AA	700	MF,N,C/PF/S+

P/pouco = perdeu pouco brilho Bh = bolhinhas S+ = sujou mais St = nenhum efeito visível
 trp = transparente C = grandes covinhas ** = sujeira retida após abrasão A = leve variação de aspecto
 PF = poucos furos / = pintas F = fissuras B = nítida variação de aspecto
 MdF = média quantidade de furos +/ = maior quantidade de pintas - = problemas/ peça ou resultado D = danificação total da superfície
 MF = muitos furos * = enrugamento Ti = textura inicial (após queima)
 NMF = muitos, muitos furos S = sujidade ou sujou Tf = textura final (após abrasão)

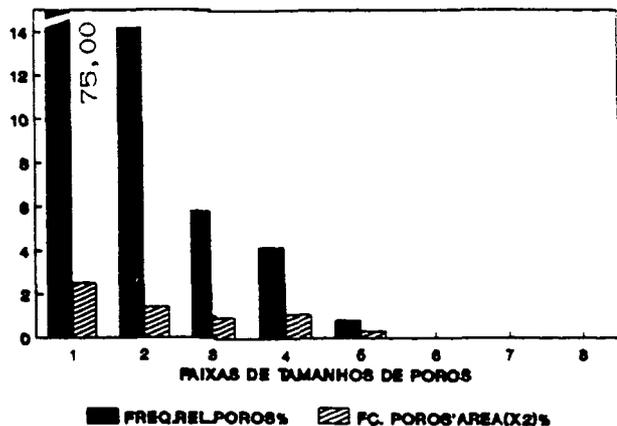
FRITA 164 + TiO₂ 2%



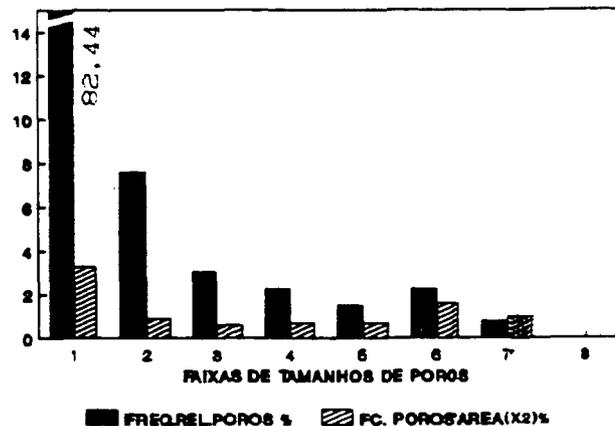
FRITA 164 + SnO₂ 2%



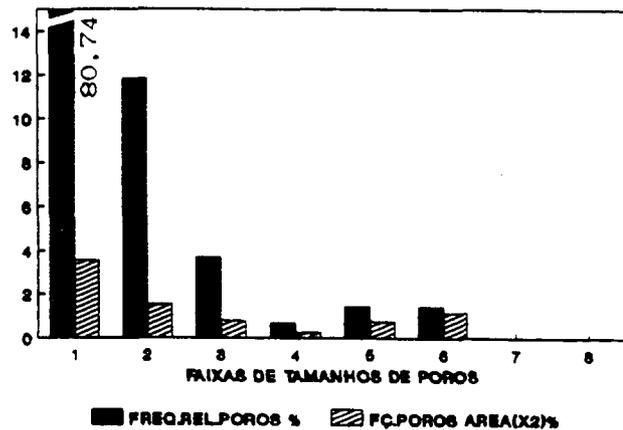
FRITA 164 + TiO₂ 6,5%



FRITA 164 + SnO₂ 6%



FRITA 164 + TiO₂ 13%



FRITA 164 + SnO₂ 10%

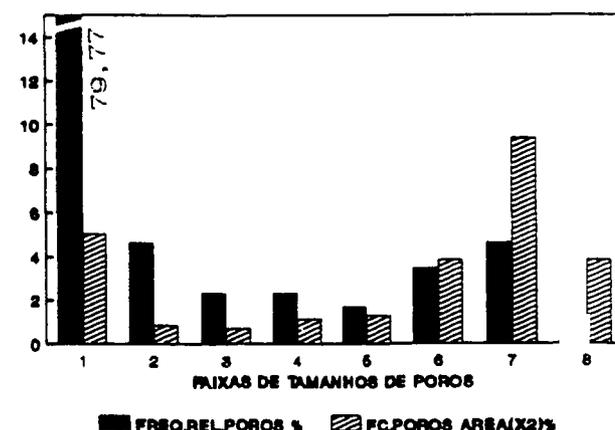
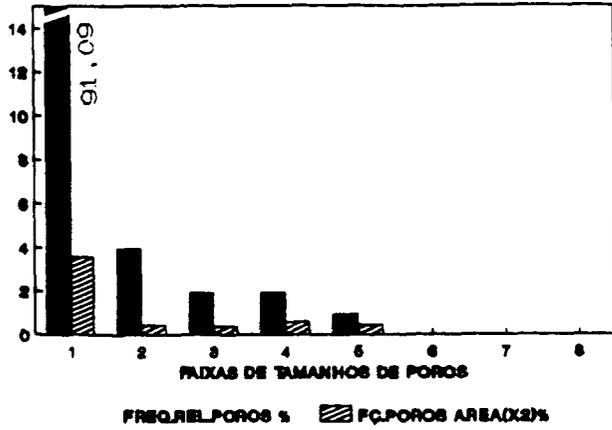
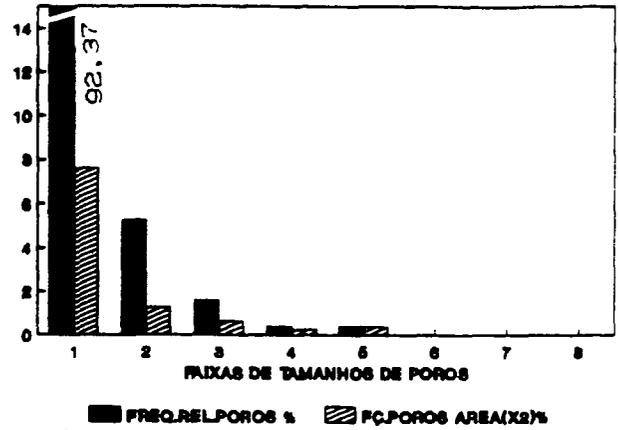


FIGURA 19 - Frequência relativa de poros (%) e Frequência de poros em área (%) da FRITA 164 + ADITIVOS.

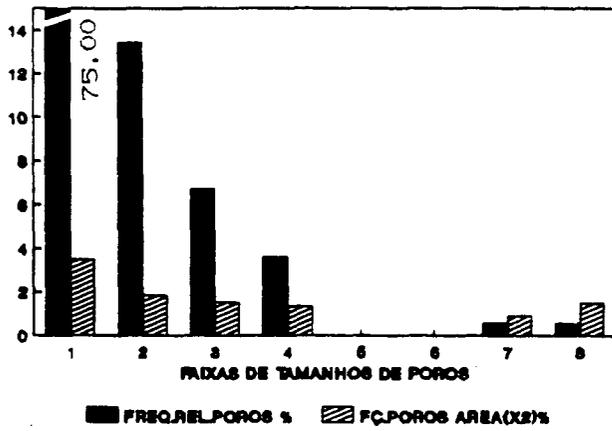
FRITA 164 + ZnO 2.5%



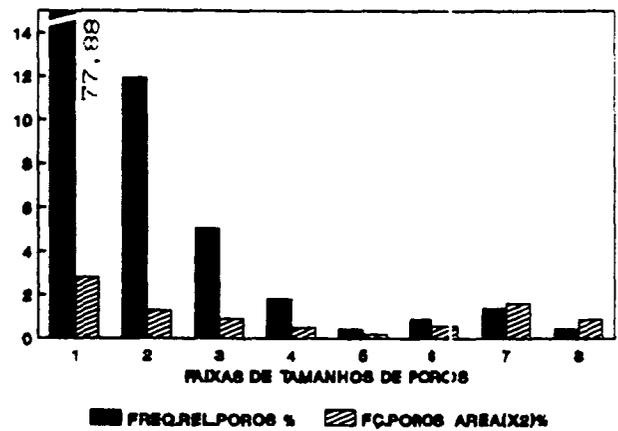
FRITA 164 + SiO2/P 5%



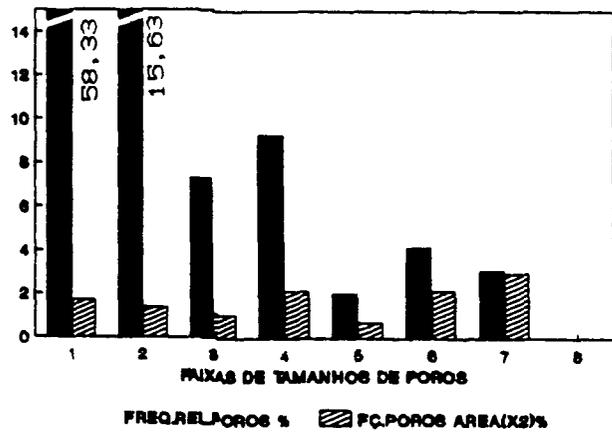
FRITA 164 + ZnO 6.5%



FRITA 164 + SiO2/P 10%



FRITA 164 + ZnO 10%



FRITA 164 + SiO2/P 15%

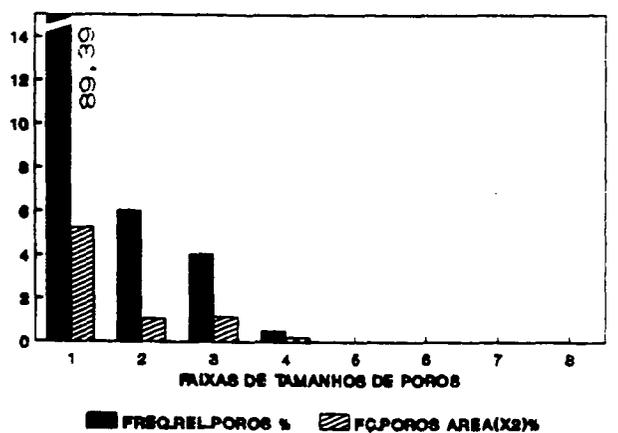
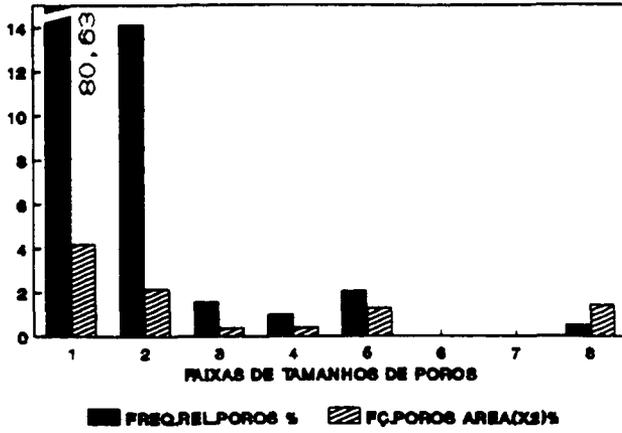
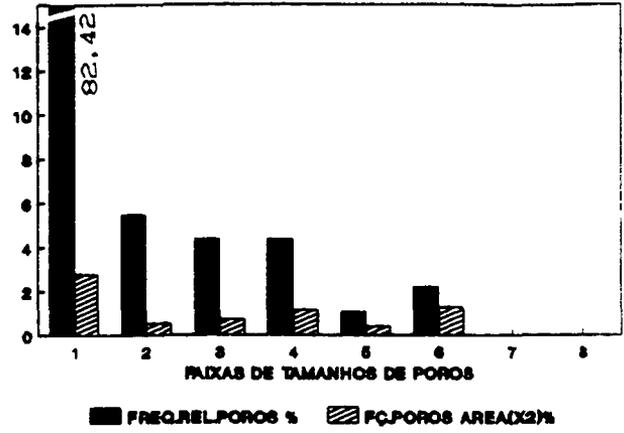


FIGURA 19 - Continuação.

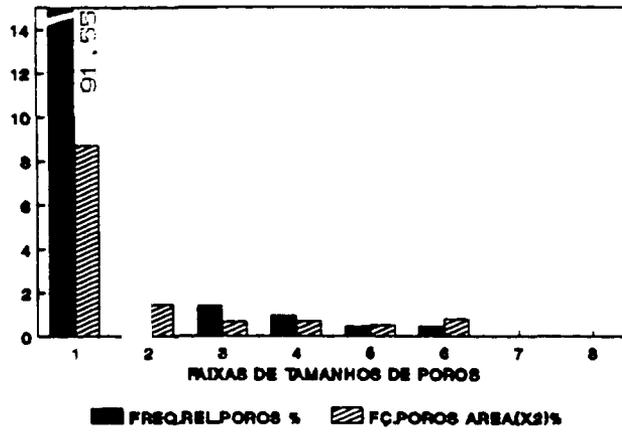
FRITA 164 + SiO₂ 5%



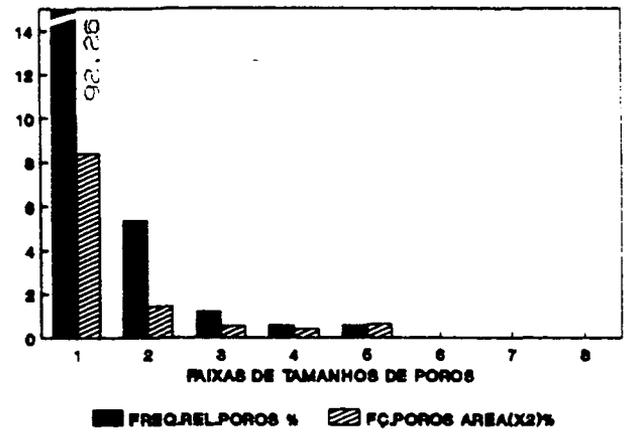
FRITA 164 + WOLLASTONITA/WE 15%



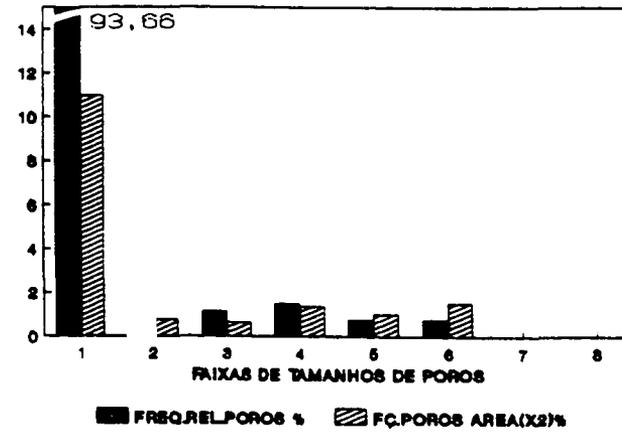
FRITA 164 + SiO₂ 10%



FRITA 164 + WOLLASTONITA/WE 22%



FRITA 164 + SiO₂ 15%



FRITA 164 + WOLLASTONITA/WE 30%

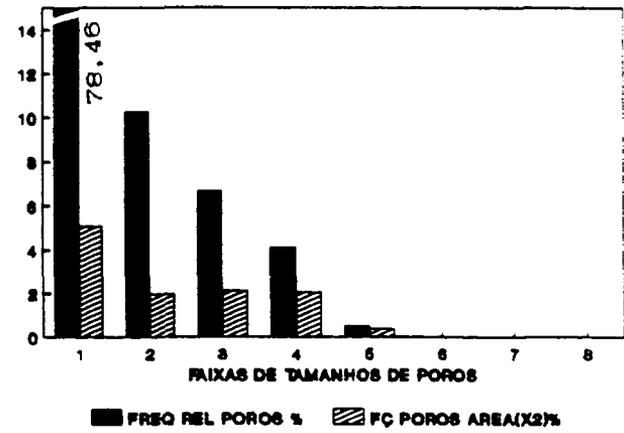
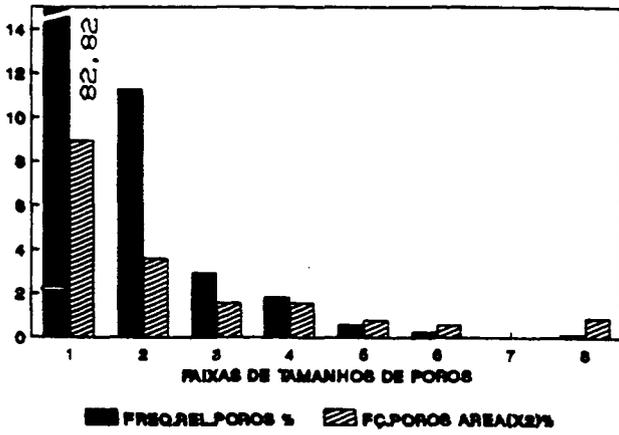
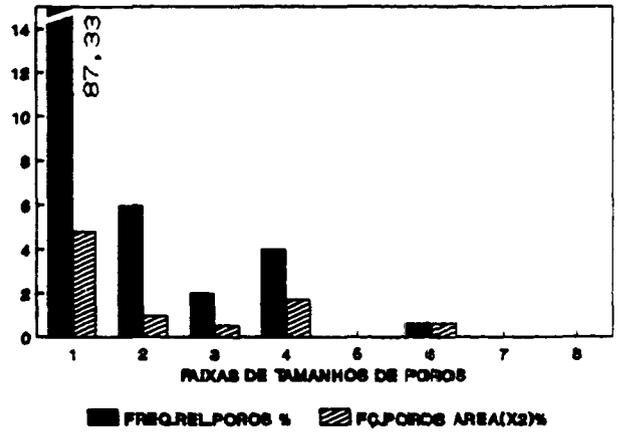


FIGURA 19 - Continuação.

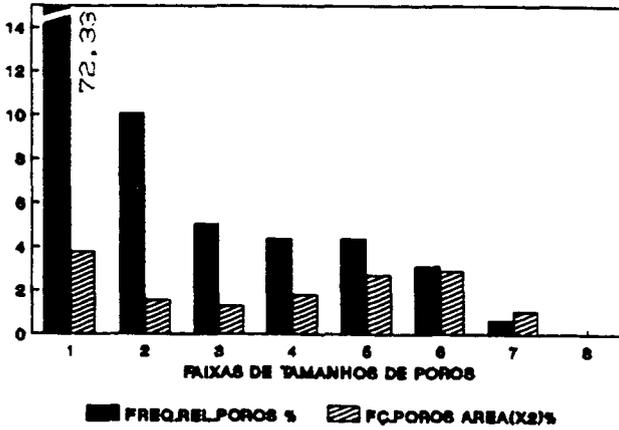
FRITA 164 + WOLLASTONITA/WV 15%



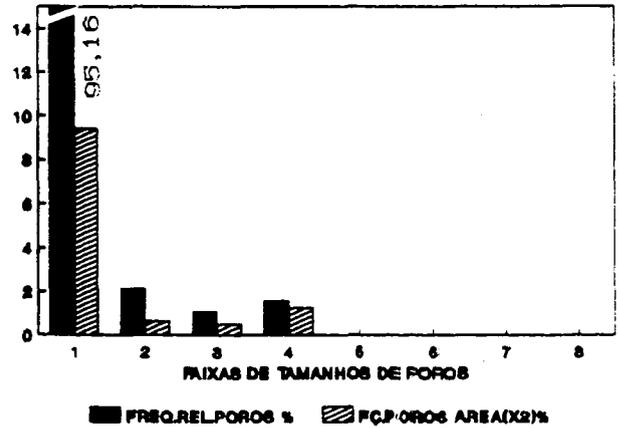
FRITA 164 + ZrSiO4 10%



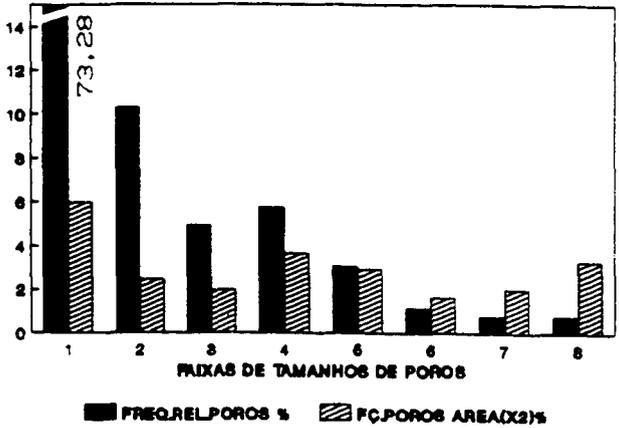
FRITA 164 + WOLLASTONITA/WV 22%



FRITA 164 + ZrSiO4 16%



FRITA 164 + WOLLASTONITA/WV 30%



FRITA 164 + ZrSiO4 25%

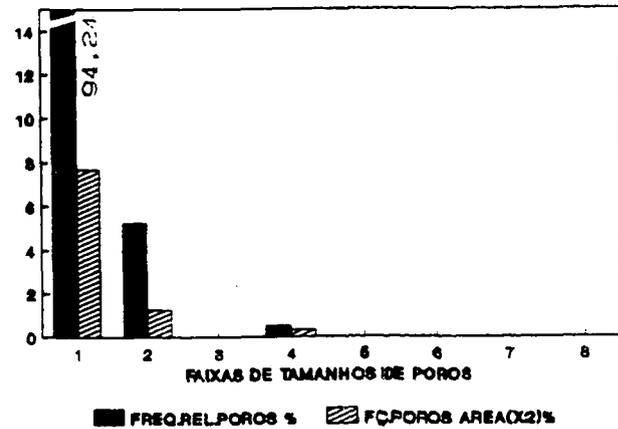
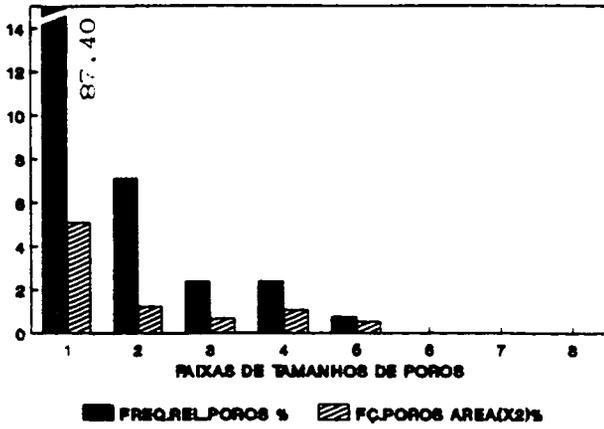
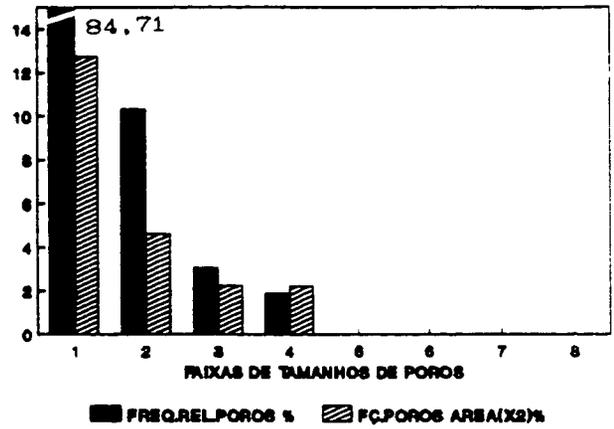


FIGURA 19 - Continuação.

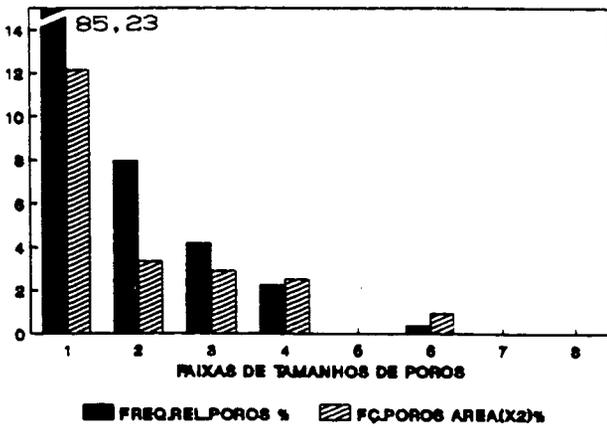
FRITA 164 + ZrSiO4/MO 10%



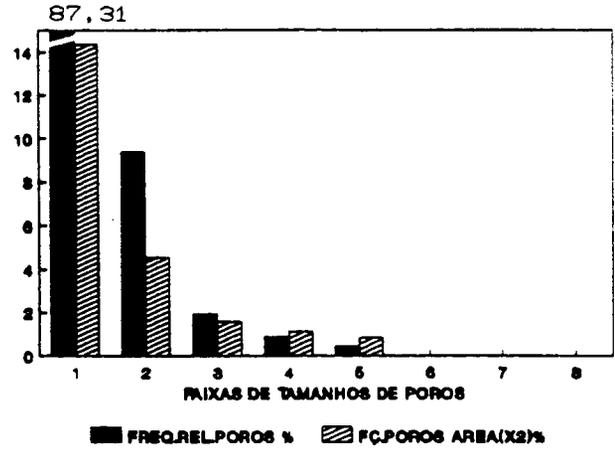
FRITA 164 + Al2O3/P 4%



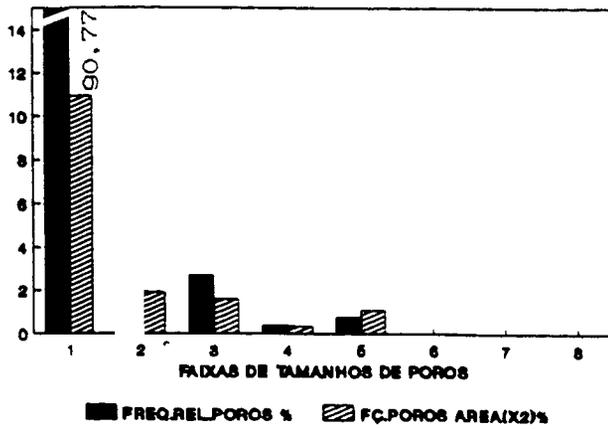
FRITA 164 + ZrSiO4/MO 18%



FRITA 164 + Al2O3/P 7%



FRITA 164 + ZrSiO4/MO 25%



FRITA 164 + Al2O3/P 10%

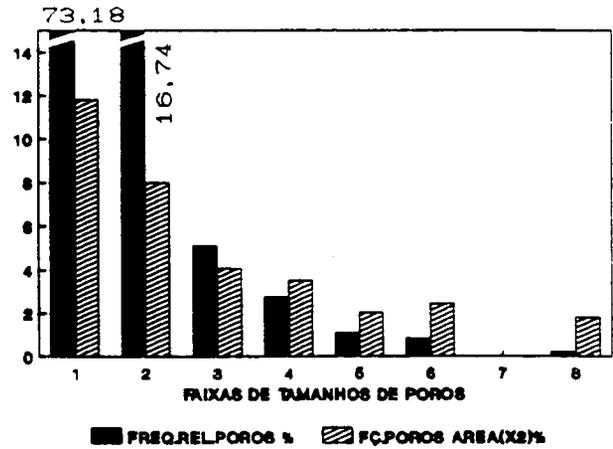
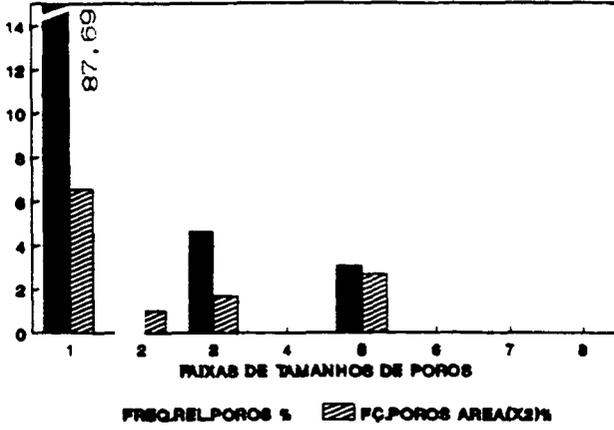
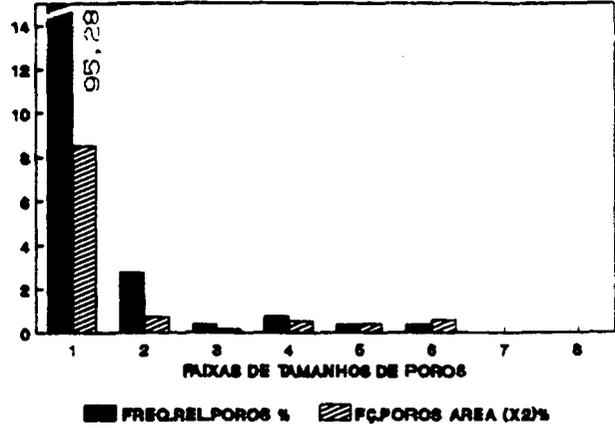


FIGURA 19 - Continuação.

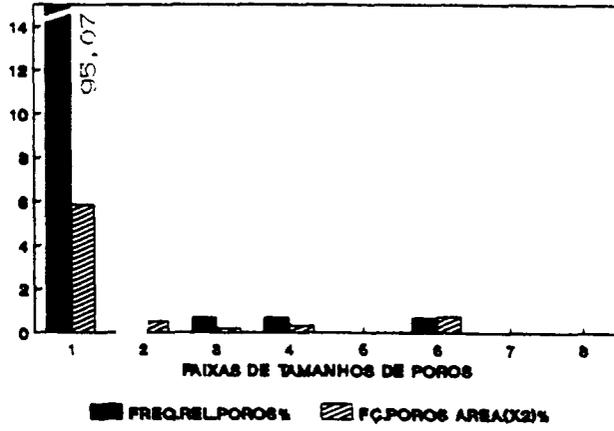
FRITA 164 + Al₂O₃ 4%



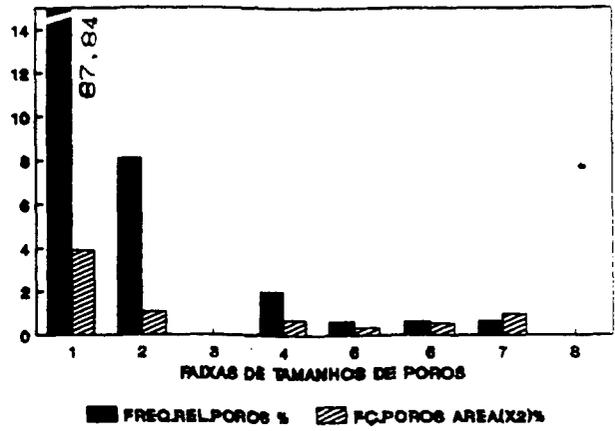
FRITA 164 + CORINDON 5%



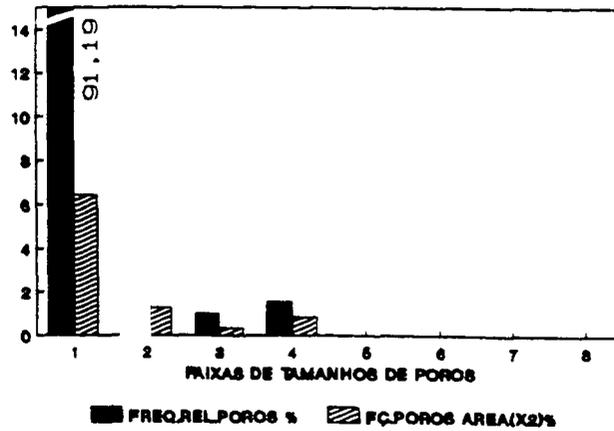
FRITA 164 + Al₂O₃ 7%



FRITA 164 + CORINDON 10%



FRITA 164 + Al₂O₃ 10%



FRITA 164 + CORINDON 15%

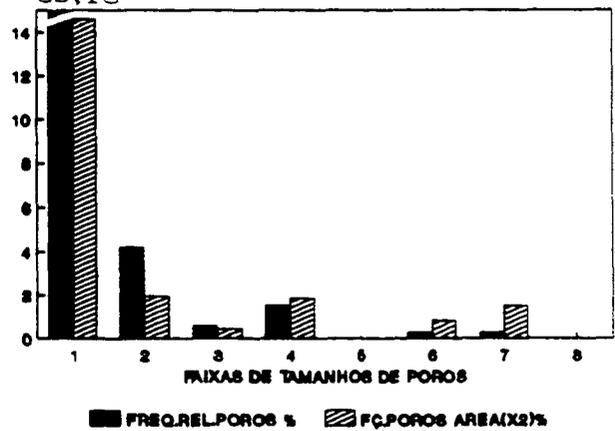


FIGURA 19 - Continuação.

5 .3.1. FRITA 164 + TiO_2 (RUTILO)

A adição de dióxido de titânio (2,0-6,5-13%) à frita opaca 164 - branca de zircônio - possibilitou maior opacificação de sua superfície, em todas composições. De modo geral, o dióxido de titânio, presente em pequenos teores (menor que 1%) dissolve-se completamente no vidrado, acima de 1% tende a recrystalizar (se o ciclo for favorável) e acima de 5% realiza completa opacificação podendo obter também superfície mate. Opacificação também pode ocorrer, devido a tendência do dióxido de titânio sofrer separação de fases (liquefação) com a fase vítrea do vidrado, resultando diferentes índices de refração na superfície. Comumente, a opacificação ocorre pela adição de finas partículas sólidas ou cristais de compostos de dióxido de titânio, silicato de zircônio, óxido de estanho, etc., dispersos no vidrado, os quais sofrem parcial ou total dissolução no intervalo de temperatura entre 900 e 1100^oC. O dióxido de titânio também pode produzir opacificação pelo processo de cristalização, porém, certas condições são exigidas durante o resfriamento - ciclo lento e controlado - os quais não são atualmente realizados nas queimas de pisos cerâmicos [9,13].

A cor amarela observada pela adição de 13% TiO_2 à frita opaca é explicada pela ação do óxido bórico presente na frita, o qual ajuda a reação (a alta temperatura) do rutilo e o Fe_2O_3 presente na massa cerâmica [9,11,35].

A frita 164 com 2% de dióxido de titânio apresentou composição mineralógica, observada por difração de raios X, contendo principalmente

silicato de zircônio (figura 20). Paralelamente a esta análise pode-se observar, por microscopia eletrônica de varredura (figura 21), a presença de partículas de diferentes formas e tamanhos distribuídas homogeneamente por toda matriz. A composição da matriz apresentou altos teores de silício, alumínio e cálcio, seguindo-se K/ Na/ Mg/ Ti e Zr. As partículas de 2ª fase compostas principalmente zircônio e silício, e em menores teores Al/ Ca/ Na/ Mg/ K/ Ca e Ti (este último em menor teor em relação a matriz), figura 22. Portanto, os 2% de TiO_2 adicionados ficaram em grande parte dissolvidos na matriz vítrea, constituindo de forma pouco significativa para a formação das partículas cristalizadas.

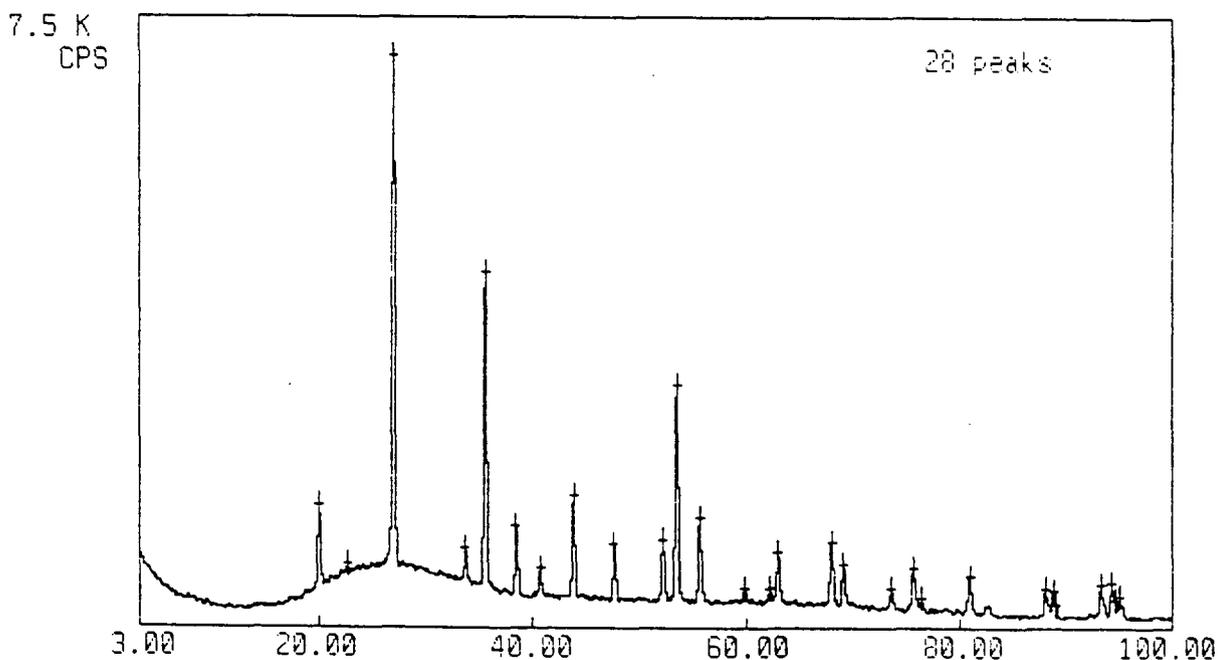


FIGURA 20 - Difratoograma da frita 164 com adição de 2% TiO_2 , indicando a presença principalmente de silicato de zircônio.

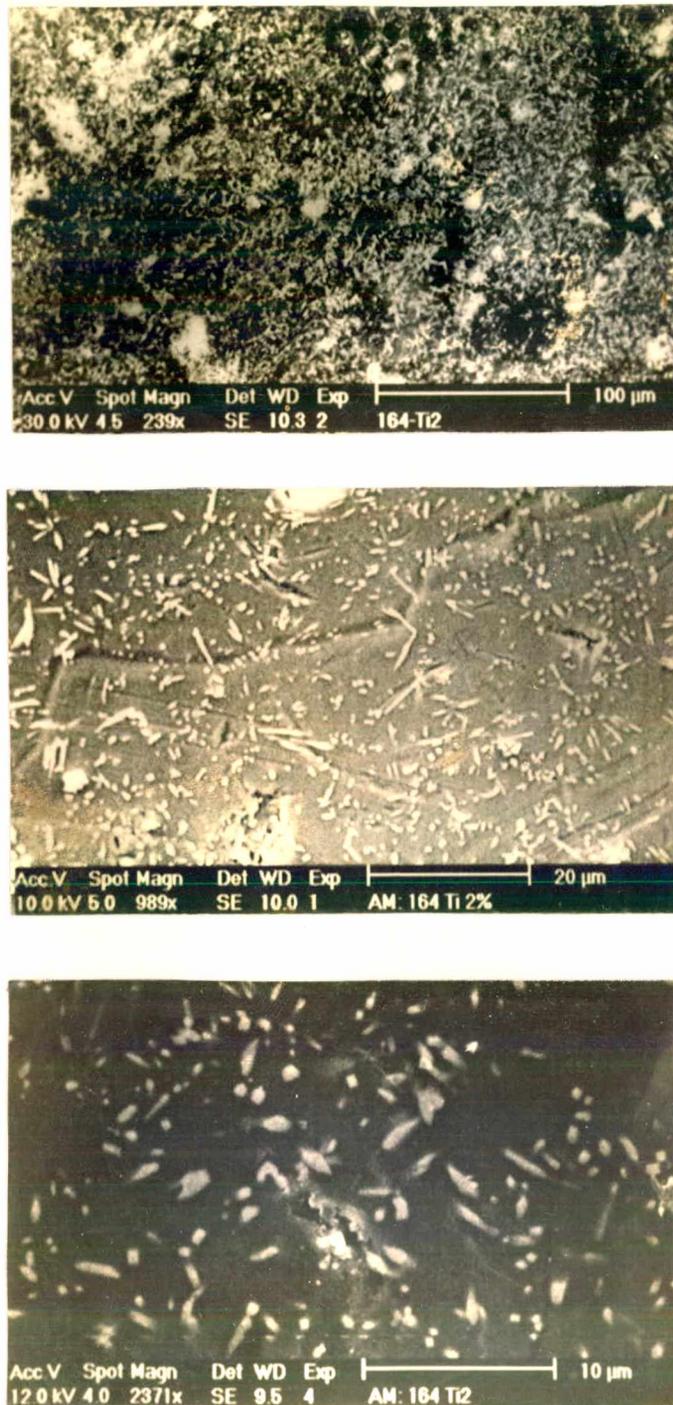
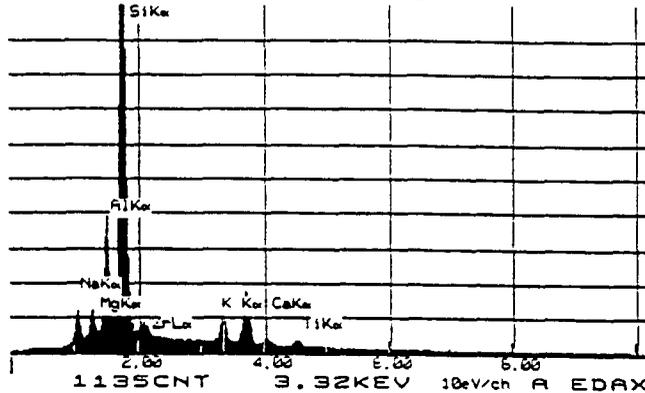


FIGURA 21 - Micrografias obtidas em MEV da frita 164 com adição de 2% TiO₂.

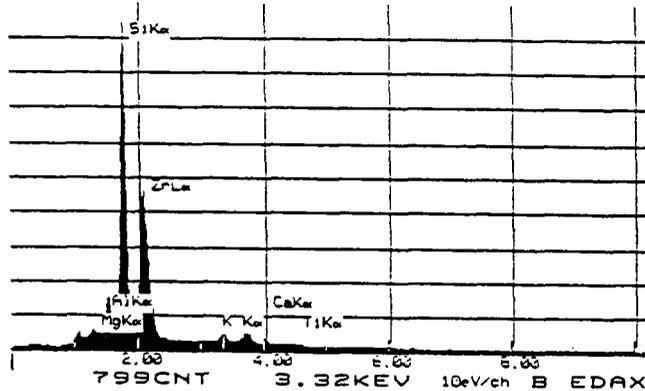
A -AM:164 TI 2% MATRIZ



ELEM	K	Z	A	F
NAK	0.0486	1.005	0.010	1.006
MgK	0.0304	1.029	0.060	1.012
ALK	0.1076	0.993	0.911	1.019
SIK	0.5371	1.010	0.900	1.001
ZRL	0.0135	0.792	0.037	1.002
K K	0.0482	0.957	0.946	1.010
CAK	0.1119	0.976	0.956	1.001
TIK	0.0196	0.005	0.972	1.000

ELEM	CPS	WT %	ELEM
NA K	44.0016	4.90	
Mg K	44.1749	3.36	
AL K	191.2890	11.65	
SI K	1075.1750	50.52	
ZR L	11.4170	2.03	
K K	53.4250	5.27	
CA K	182.0320	11.90	
TI K	12.7966	2.29	
TOTAL		100.00	

B -AM:164 TI 2% FASE



ELEM	K	Z	A	F
NAK	0.0167	1.114	0.601	1.004
MgK	0.0155	1.145	0.706	1.000
ALK	0.0491	1.101	0.061	1.015
SIK	0.3464	1.124	0.093	1.011
ZRL	0.3982	0.073	0.305	1.000
K K	0.0170	1.061	0.007	1.002
CAK	0.0374	1.004	0.917	1.000
TIK	0.0001	0.907	0.956	1.000

ELEM	CPS	WT %	ELEM
NA K	11.8700	2.19	
Mg K	14.0026	1.71	
AL K	57.7205	6.10	
SI K	460.1458	34.12	
ZR L	223.1320	50.37	
K K	13.0439	1.09	
CA K	22.5171	3.76	
TI K	3.4942	0.06	
TOTAL		100.00	

FIGURA 22 - Difratoogramas da fritta 164 com adiç3o de 2% TiO₂, matriz e 2^a fase, e suas respectivas composiç3es quantitativas (EDX).

A adiç3o de tit4nio na fritta 164 causou maior perda de massa (mg/cm²), apesar de se obter um decr3scimo da porosidade, sendo mais significativa pela adiç3o de 2% TiO₂. A an4lise visual da superf3cie da amostra ap3s o teste de abras3o, pela adiç3o de 13% TiO₂, mostrou acentuada microporosidade interna favorecendo a retenç3o de sujeira.

Observa-se que adições de rutilo acima de 2% à fritta 164, diminuiu a resistência química, principalmente frente aos ácidos. A resistência aos álcalis também foi prejudicada devido a tendência do titânio favorecer a formação de titanossilicatos na superfície [38].

Adições de titânio à fritta 164 proporcionou um aumento de dureza, sendo favoráveis composições contendo 2 e 13%.

5.3.2. FRITA 164 + SnO_2

O óxido de estanho adicionado à fritta 164 (2-6-10%) contribuiu para intensificar sua opacificação. De um modo geral, o estanho possui baixa solubilidade no fundido de silicato, formado a alta temperatura. Em vidrados alcalinos com alto teor em álcalis, o estanho é solúvel quando presente em até 10%. Opacifica pela formação de pequenos cristais finamente divididos e dispersos na massa vítrea, insolúveis no fundido, ou ainda, partículas solúveis no vidro fundido (cassiterita) e recristalizadas durante o resfriamento (no caso de ciclos controlados). Sua distribuição é regularmente uniforme da superfície ao fundo da película vidrada, com sua superfície frequentemente constituída de fina película de puro vidro, garantindo maior brilho. O estanho também contribui para aumentar o índice de refração do vidro em relação a fase vítrea, sendo outro fator da opacificação. Composições de vidrados contendo estanho possuem alta viscosidade e tensão superficial, prejudicando a formação de cristais [4,13].

Em relação a fritta 164 individual, a adição deste aditivo alterou

pouco a perda de massa, encontrando-se melhores resultados em adições de 2 e 10%. O resultado da composição mineralógica, obtida por difração de raios X com adição de 2% SnO_2 , constituiu-se principalmente de silicato de zircônio.

Adições de SnO_2 acima de 2%, também proporcionaram um aumento da distribuição e tamanho de poros, conforme observa-se na figura 19. Supõe-se que, por ser praticamente insolúvel no vidro, suas partículas dispersas tendem a prejudicar a completa degazeificação do vidro, permanecendo retidas.

Foi também observado que o estanho tem efeito favorável quanto a resistência química, ácida e básica. Isto está em acordo com experimentos realizados por Eppler [4] em diferentes composições de vidros.

5.3.3. FRITA 164 + ZNO

O óxido de zinco geralmente faz parte da composição de fritas (a frita em análise possui 7,1%). Alta concentração de ZnO em presença de sílica, eleva a tensão superficial do vidro, podendo causar cristalização e precipitação de silicato de zinco - $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (willemita), de baixa durabilidade. A elevada temperatura, pode ocorrer total ou parcial dissolução de óxido de zinco no vidro, causando opacificação por separação de fases, com o subsequente resfriamento, formando-se $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (gahnite ou zinco-alumina spinel), o qual possui elevada dureza Mohs (7,5 a 8,0) e elevada resistência à abrasão, porém de baixa durabilidade

química [36].

A composição mineralógica desta frita com adição de 2,5% ZnO mostrou também a predominância de silicato de zircônio.

A adição de zinco à frita 164, favoreceu uma maior perda de massa e porosidade crescente pelo aumento de seu teor, favorecendo uma porosidade aberta após abrasão, com conseqüente retenção de sujeira em sua superfície.

Adições superiores a 2,5% possibilitaram um decréscimo crescente da resistência aos álcalis e dureza.

5.3.4. FRITA 164 + SiO₂

O quartzo age como agente vitrificante pela influência de B₂O₃, Na₂O, K₂O, etc.. Pelo aumento da temperatura, ocorre maior formação da fase vítrea, devido a dissolução do quartzo, garantindo um aumento da viscosidade, a qual evitará o excesso de fluidez. Contudo, as partículas de quartzo são as mais resistentes a dissolução, daí sua baixa solubilidade [24].

O quartzo foi adicionado à frita 164 nos teores (5-10-15%) aumentando a opacificação do vidrado em todas composições formuladas. Isto ocorreu possivelmente pelo mecanismo de imiscibilidade de fases líquidas; formação de múltiplas gotículas de natureza vítrea, durante o resfriamento (mesmo em ciclo rápido) pelo processo de separação de fases. Ou ainda, pelo aumento do índice de refração, em relação a fase vítrea, devido a

suspensão de partículas insolúveis ou pouco solúveis de quartzo presentes no vidrado [4,24].

A adição de 5% de quartzo/ QP à frita 164, também resultou, em sua composição, silicato de zircônio como principal constituinte, porém em menores intensidades em relação aos anteriores.

Diferentes granulometrias do quartzo (QP e Q*325mesh) não influenciaram significativamente os resultados da perda de massa, obtendo-se ótimos valores e semelhantes ao estudo da frita sem aditivo.

Observou-se pelos resultados (vide gráficos da figura 19), em relação a porosidade final do produto acabado os seguintes pontos:

- . quartzo produção (QP), atuou satisfatoriamente quanto a distribuição e tamanho dos poros a diferentes composições. Porém, em relação a frita individual aumentou sua porosidade, provavelmente pela maior dissolução de suas partículas de maior superfície específica, podendo ter elevado muito a viscosidade e tensão superficial, garantindo um aprisionamento de bolhas no vidrado. Contudo, um aumento do seu teor, levará ao aumento da fase vítrea, ajustando a viscosidade e tensão superficial, permitindo então uma melhor degazeificação.
- . quartzo 325mesh (Q*), crescentes adições do seu teor, aumentaram o o tamanho e distribuição de poros (maior sujidade), caracterizando sua baixa solubilidade, levando a saturação do meio e impedindo a completa saída de gases.

A adição de quartzo não influenciou a resistência química, contudo

segundo Sainz [27] quartzo por ser um formador de rede, contribui para o fortalecimento da estrutura do vidro, resultando em um aumento da durabilidade química, principalmente ácida.

Seu efeito com relação a dureza do vidro, evidenciou seu decréscimo pelo aumento do teor de quartzo produção, porém, um aumento sensível foi observado, principalmente em adições de 5 e 10% pela introdução de quartzo 325mesh. A melhor homogeneidade e distribuição das partículas de quartzo 325mesh dispersas na matriz são fatores importantes com respeito a esta propriedade.

5.3.5. FRITA 164 + WOLLASTONITA

A wollastonita introduzida na frita 164 (15-22-30%) age como opacificante, podendo isto ocorrer pelo mecanismo de partículas cristalinas (partículas recristalizadas durante o ciclo de resfriamento) ou ainda, pela suspensão de tais cristais na superfície do vidro com aumento do índice de refração em relação a fase vítrea [17].

Adições de wollastonita Energiac-WE superiores a 15% na frita 164, proporcionaram mudança de cor, passando de branco a bege claro. Este efeito pode ter sido devido a agressividade do boro à massa cerâmica, causada pela presença deste na frita.

A wollastonita aumentou sensivelmente a perda de massa e porosidade retida, em relação a frita sem aditivo. Observou-se, no entanto, que para teores maiores de wollastonita se verifica um aumento da porosidade retida nas amostras. Este aumento é menor para a wollastonita Energiac - WE (mais baixa porosidade aberta após abrasão, retendo pouca sujeira) e mais acentuada para a wollastonita Vancil - WV, a qual conferiu maior formação de bolhas gasosas internas a superfície do vidro após abrasão.

Quanto a resistência química, a adição deste aditivo, atua favoravelmente em relação a durabilidade aos álcalis e ácidos.

De modo geral, a adição de wollastonita aumentou a dureza do vidro quando comparado à fritada sem aditivo. No entanto, observou-se um efeito diverso entre WE e WV. Com o aumento dos teores de 15 a 30% de WE houve tendência da elevação de suas respectivas durezas; porém, para WV o inverso ocorreu. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da porosidade para o vidro com adição de WV (vide tabela IX).

5.3.6. FRITA 164 + $ZrSiO_4$

O silicato de zircônio pode opacificar um meio vidro por um dos seguintes fatores, ou sua ação conjugada: (a) cristalização durante um ciclo lento de resfriamento, formando partículas prismáticas com forma tetragonal de ortossilicato de zircônio; (b) devitrificação pelo aumento da viscosidade do vidro fundido e; (c) endurecimento ou enchimento, por saturação do meio com finas partículas insolúveis dispersas no vidro [4,24]. A observação em MEV da fritada 164 com 18% de silicato de zircônio (Zr) mostrou uma distribuição bimodal de partículas, sendo as maiores provavelmente resultado da adição deste aditivo à fritada (compare figuras 15 e 24). Isto sugere que o mecanismo (c) foi o dominante.

Nas adições de silicato de zircônio Zr e $ZrMO$ (10-18-25%) à fritada 164, observou-se que acima de 18% houve redução da perda de massa, em relação à fritada sem aditivo. A adição de 18% de silicato de zircônio - Zr

(250mesh) à esta frita, apresentou em relação aos demais excelente resistência à abrasão observada pela perda de massa e demais propriedades analisadas em conjunto, conforme tabela IX.

As composições mineralógicas apresentaram como resultados a presença de silicato de zircônio para todas as formulações, porém observa-se que a adição de silicato de zircônio 18% (figura 23) apresentou altíssimas intensidades difratométricas quando da adição de 10%. Resultados idênticos foram obtidos com silicato de zircônio $ZrMO$. Na análise em MEV por EDX obteve-se os difratogramas da matriz e das partículas de 2ª-fase (figura 25). A matriz constitui-se de principalmente silício, alumínio e cálcio, seguindo-se K/ Zr/ Na e Mg; as partículas grandes apresentaram dois constituintes zircônio e silício e as partículas pequenas principalmente silício, zircônio e alumínio, seguindo-se Ca/ K / Na e Mg. A partir desta constatação e pela comparação das micrografias das amostras, frita 164 (figura 15) e frita 164 + 18% $ZrSiO_4$ (figura 24), pode-se deduzir que as partículas grandes são oriundas da adição de silicato de zircônio (partículas insolúveis) e as pequenas originárias da própria frita.

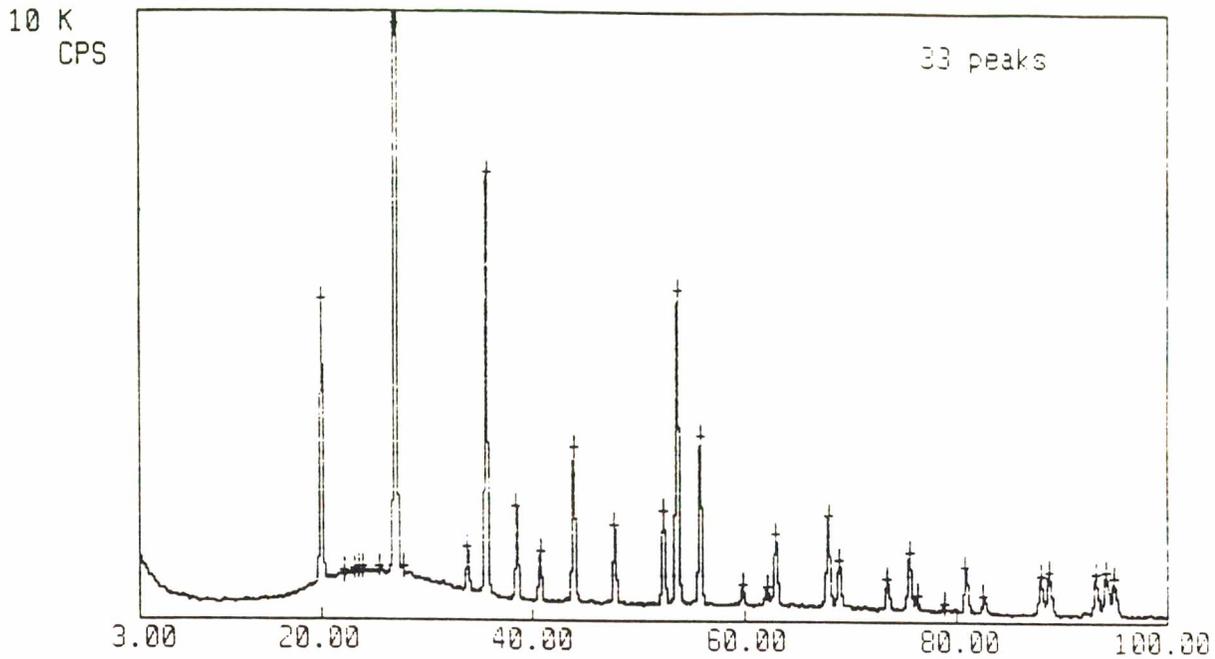


FIGURA 23- Difratoograma da fritta 164 pela adição de 18% de silicato de zircônio, obtendo principalmente silicato de zircônio.

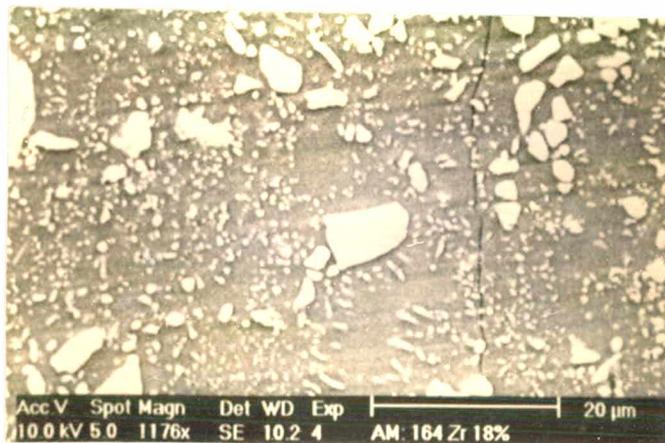
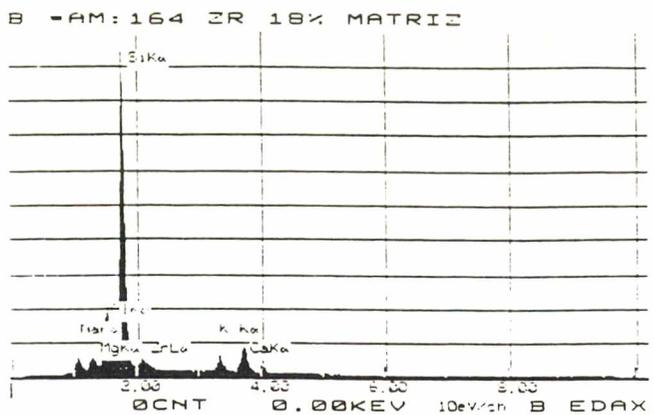
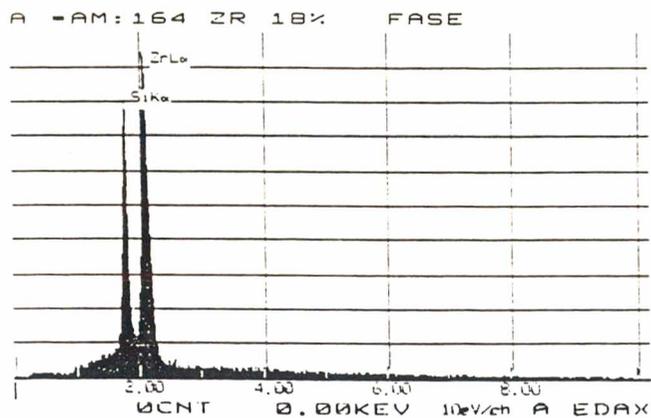


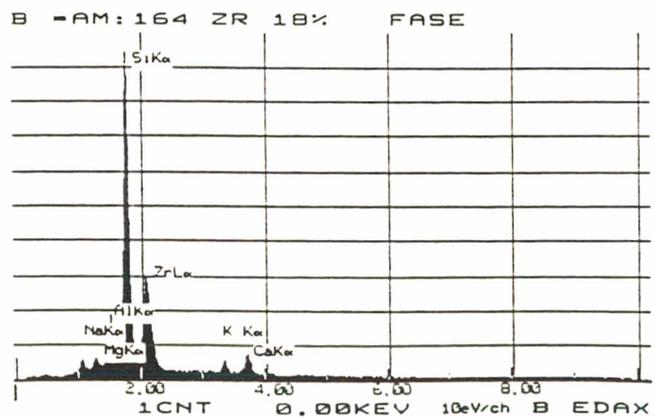
FIGURA 24 - Microscopia eletrônica da fritta 164 com adição de 18% de silicato de zircônio (Zr).



(a)MATRIZ



(b)PARTS. GRANDES



(c)PARTS. PEQUENAS

FIGURA 25 - Difratoogramas da frita 164 com adiç3o de 18% $ZrSiO_4$, da matriz (a), part3culas grandes (b) e part3culas pequenas (c).

De modo geral, as adições de silicato de zircônio micronizado MO (0,00% retidos na peneira 400mesh) obteve-se maiores tamanhos médio de poros, em comparação ao silicato de zircônio Zr (250mesh), figura 19. Foi atribuído ao fato que, as partículas de $ZrSiO_4$ MO por possuírem maior superfície específica, são mais solúveis, elevando a viscosidade, e portanto, prejudicando a completa degazeificação [24].

A estabilidade química não foi alterada pela adição de tais aditivos a frita analisada, garantindo o alto desempenho do silicato de zircônio [9,17].

A presença de cristais de zircossilicatos na superfície vidrada, garante alta dureza [9], isto para ambos os aditivos nas diferentes granulometrias e porcentagens adicionadas.

5.3.7. FRITA 164 + Al_2O_3

Sua porcentagem adicionada no vidrado varia com a quantia e caráter dos componentes básicos presentes na composição do vidrado, tempo, temperatura e condições de queima. Nas composições formuladas (4-7-10%) a opacificação pode sofrer um aumento, devido ao mecanismo de endurecimento ou enchimento, por saturação de seu meio [11].

Adições de alumina à frita 164 mostraram resultados da perda de massa muito próximos daquele em relação à frita sem aditivo.

As composições mineralógicas obtidas, quando da adição de alumina à frita 164, mostraram o silicato de zircônio como principal constituinte,

variando suas intensidades, figura 26. Esta mesma amostra apresentou uma microestrutura contendo uma distribuição aleatória e heterogênea de pequenas partículas claras e partículas escuras dispersas na matriz conforme figura 27. Sua composição química determinada por EDX, mostrou que a matriz compõe-se principalmente de silício, e em menores teores Al / Ca/ Na/ Zr e K; a fase clara, principalmente de silício e zircônio, com menores teores de Al/ Ca e Na; e finalmente a fase escura, somente silício em sua constituição (figura 28).

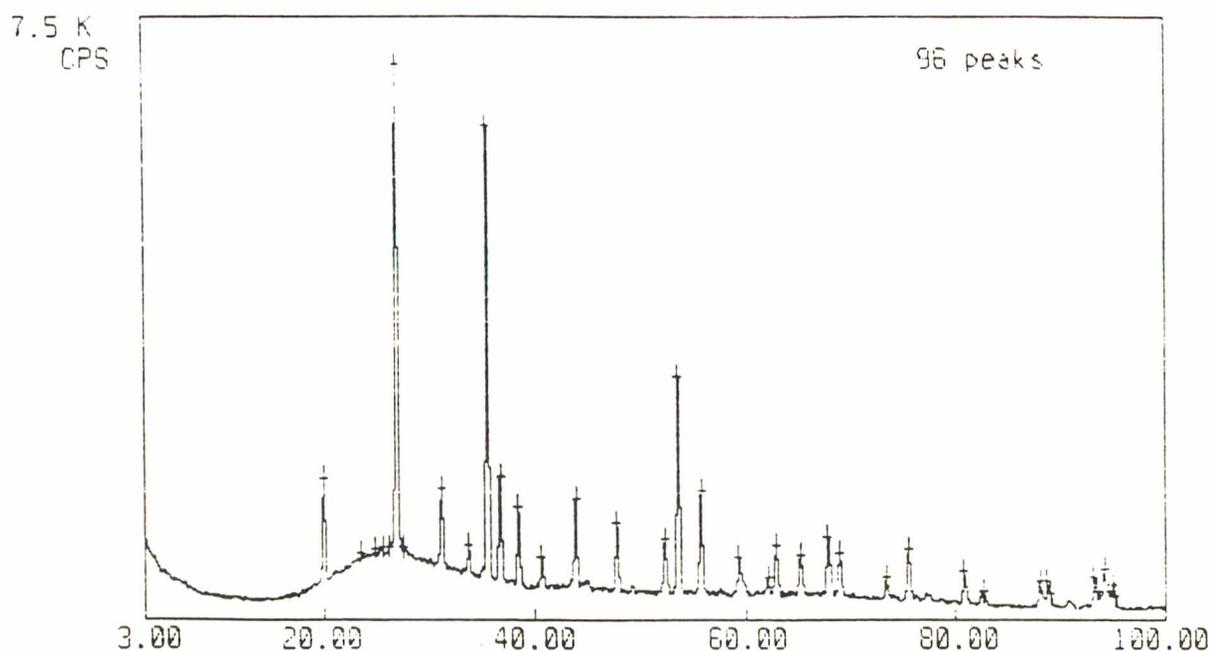


FIGURA 26 - Difratoograma da frita 164 com adição de Al* (325mesh) 10%, contendo principalmente silicato de zircônio.

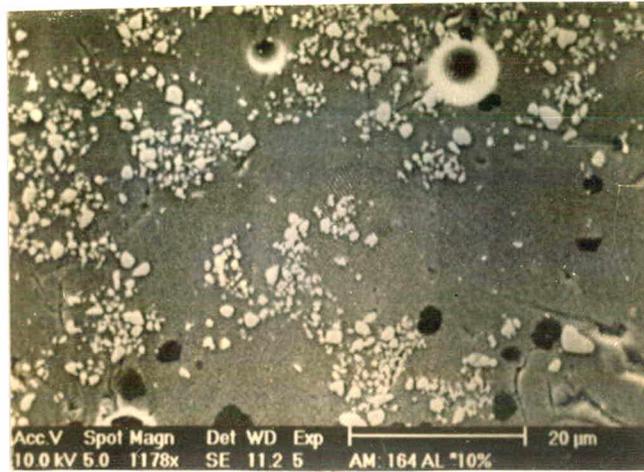
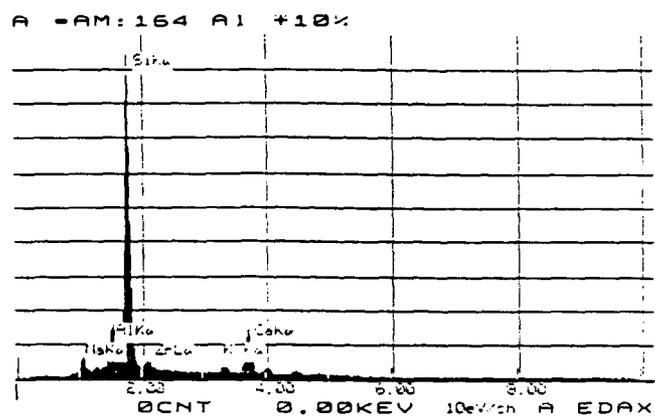
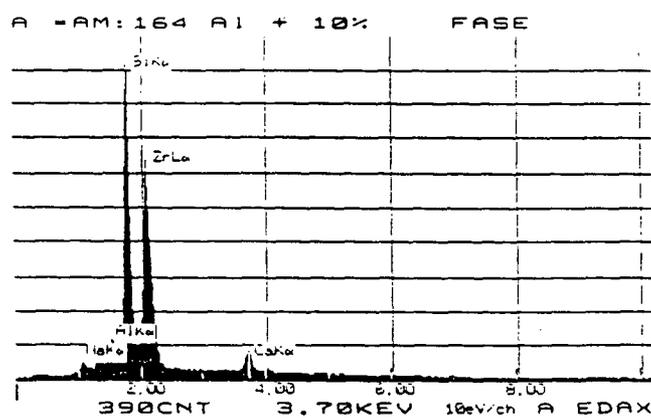


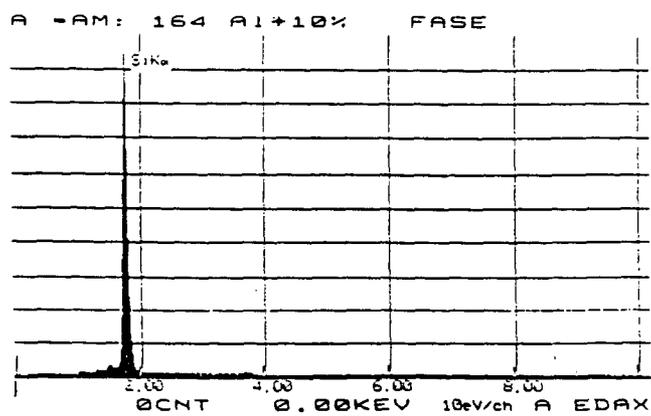
FIGURA 27 - Microscopia eletrônica da frita 164 com adição de Al* 10%.



(a)MATRIZ



(b)FASE CLARA



(c)FASE ESCURA

FIGURA 28 - Difratoogramas da frita 164 com adição de Al* 10%, da matriz (a), fase clara (b) e fase escura (c).

Os resultados sobre a porosidade resultante pela adição de AlP (produção) e Al* (325mesh) foram contraditórios. A adição e aumento do teor de Al* na frita 164, resultou na diminuição da porosidade, alcançando valores inferiores em relação a análise da frita individual, quando da adição de 10% de Al* . Este fato pode ser explicado pelo maior efeito da alumina quando em menor tamanho de partícula, tendo a função de retardar, ou ainda, prevenir o crescimento da estrutura macrocristalina ou devitrificação do meio, devido a elevação da viscosidade com o aumento de seu teor. Isto permite, portanto, maior degaseificação durante o ciclo de queima [4,10,11]. Porém, adições crescentes de AlP mostraram um aumento da porosidade, assim como o tamanho e distribuição, figura 19.

Devido a alumina atuar como estabilizador de rede (alta força de ligação), as formulações apresentaram elevada resistência química ácida e básica [9,11].

A alumina confere alta dureza a superfície, conforme os resultados apresentados na tabela IX, porém tal propriedade depende de sua pureza e orientação [37]. Observa-se que Al*325mesh conferiu melhores resultados em relação a esta propriedade.

5.3.8. FRITA 164 + CORINDON

A adição de coríndon (alumina cristalizada) à frita 164, pode aumentar a opacificação nas formulações, pelo mesmo efeito da adição de alumina (endurecimento).

Adições de coríndon proporcionaram ótimos resultados em relação a perda de massa, bastante caracterizado para a adição de 15%.

Os resultados da constituição mineralógica para teores adicionados entre 10 e 15%, também apresentaram silicato de zircônio como seu principal constituinte.

Seu efeito quanto a porosidade não foi satisfatório, devido a presença de poros grandes, distribuídos nas faixas de tamanho especificadas na figura 19, permitindo maior retenção de sujeira.

Assim como a alumina, as adições de coríndon mostraram excelentes resultados quanto a resistência química.

A dureza do coríndon também é influenciada por sua pureza e cristalinidade [37]. Os resultados mostram a elevada dureza pela introdução de tal aditivo em diferentes teores à frita 164.

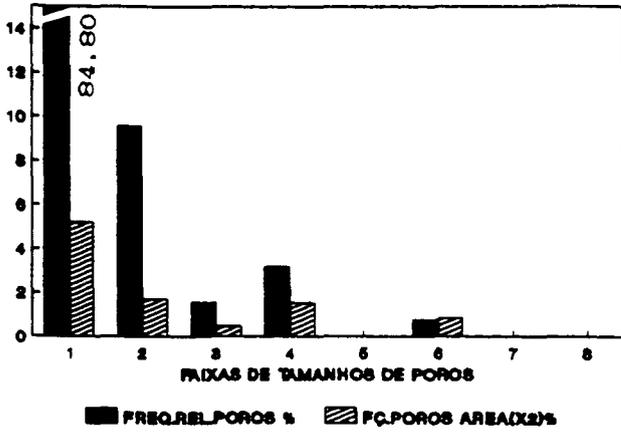
TABELA X - Resultados do Vidrado 1041 + ADITIVOS.

AMOSTRAS ENSAIOS	COR	BRILHO	PERDA MASSA	FÇ. POROS	RESIST. ÁCIDA	QUÍMICA BÁSICA	DUREZA VICKERS (HV)	TEXTURA Ti/Tf/S
FRITA 1041	bege/trp.	sim	(mg/cm ²)	ÁREA (%)	AA	AA	693	MF/PF/nao
1041+Ti 2.0 X	bege/trp	sim	3.58	2.8095	AA	A	622	MF/PF/S+
1041+Ti 6.5 X	bege/trp	sim	3.58	3.9456	AA	D	671	MF/PF/S+
1041+Ti 13.0 X	bege/trp	nao	2.88	10.9707	A	B	735	M8h/MdF/S+
1041+Sn 2.0 X	branco	sim	2.56	21.4351	AA	AA	-	MF/PF/S+
1041+Sn 6.0 X	branco	sim	3.68	21.4847	AA	A	628	MF/MdF/S+
1041+Sn 10.0 X	branco	sim	3.52**	20.7738	AA	AA	609	MHF/MMF, S+/S+
1041+Zn 2.5 X	bege/trp	sim	3.38	8.4736	A	B	630	MF/PF/S
1041+Zn 6.5 X	bege/trp	sim	3.88	16.636	AA	AA	805	MF/PF/S
1041+Zn 10.0 X	bege/trp	sim	4.2**	19.3722	AA	D	-	MF, C/MHF, S/S+
1041+Op 5.0 X	bege/trp	sim	-	5.3206	AA	A	595	MF/PF/S+
1041+Op 10.0 X	bege	sim	3.21	6.754	AA	A	564	MF/PF/S+
1041+Op 15.0 X	bege	p/pouco	3.08	6.9895	B	B	710	MF, 8h, C, F/-/-
1041+Q* 5.0 X	bege	sim	3.20	4.6215	AA	A	692	MF/PF/S
1041+Q* 10.0 X	bege	p/pouco	3.39	4.0255	AA	AA	616	MF/MdF/S+
1041+Q* 15.0 X	bege	perdeu+	-	5.0107	B	A	567	M8b, F/-/-
1041+WE 15.0 X	bege/trp	sim	4.07	3.9723	AA	B	712	MdF/PF/S
1041+WE 22.0 X	bege/trp	p/pouco	3.87	4.7232	B	A	559	MdF/PF/S
1041+WE 30.0 X	bege	perdeu+	3.97	9.2549	D	B	718	MdF, F/PF/S+
1041+WV 15.0 X	bege/trp	sim/tr.	-	8.7018	AA	A	-	MF/-/-
1041+WV 22.0 X	bege	p/pouco	2.77	13.3395	AA	B	611	MdF, 8b/MdF/S
1041+WV 30.0 X	bege	p/pouco	2.40	12.7791	B	B	572	PF, 8h/MF/S
1041+Zr 10.0 X	branco	sim	3.28	2.3604	AA	AA	646	MF/PF/S+
1041+Zr 18.0 X	branco	sim	2.59	7.9173	AA	AA	705	MF/PF/S+
1041+Zr 25.0 X	branco	sim	2.24	5.9767	AA	AA	694	MF/PF/S+
1041+ZrMO 10.0 X	branco	sim	2.89	6.2875	AA	AA	716	MF, W+/MdF/S
1041+ZrMO 18.0 X	branco	sim	1.96	3.3905	AA	AA	693	MF/MdF/S
1041+ZrMO 25.0 X	branco	sim	2.12	4.4765	AA	AA	-	MF/MdF/S+
1041+A1P 4.0 X	bege/trp	sim	3.14	7.3943	AA	AA	663	MF/PF/S
1041+A1P 7.0 X	bege/trp	sim	3.36	10.9398	AA	AA	610	MdF/PF/S+
1041+A1P 10.0 X	bege/trp	sim	3.50	13.2155	AA	AA	634	PF/MdF/S+
1041+A1* 4.0 X	bege/trp	sim	3.46	2.7248	AA	AA	665	MF/PF/S
1041+A1* 7.0 X	bege/trp	sim	3.22	2.8837	AA	AA	660	MF/PF/S
1041+A1* 10.0 X	bege/trp	sim	3.12	2.3287	AA	AA	665	MF/PF/S+
1041+COR 5.0 X	bege	sim/tr.	3.31	4.2465	AA	AA	638	MF/MdF/S
1041+COR 10.0 X	bege	sim/tr.	3.42	5.2928	AA	AA	639	MF/MdF/S
1041+COR 15.0 X	bege	sim/tr.	3.26	2.3119	AA	AA	663	PF/MF/S+

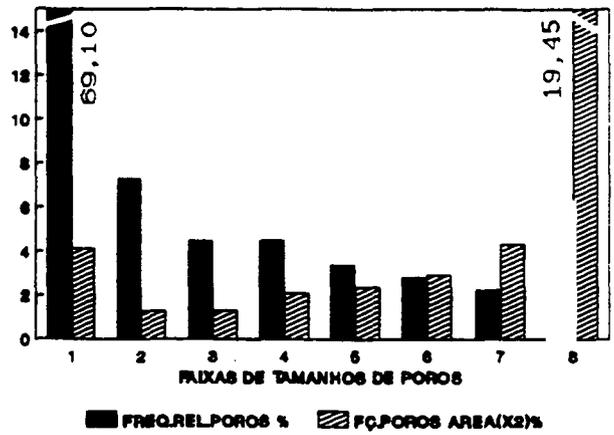
p/pouco = perdeu pouco brilho Bh = bolhinhas S+ = sujou mais
 trp = transparente C = grandes covinhas ** = sujeira retida após abrasão
 PF = poucos furos # = pintas F = fissuras
 MdF = média quantidade de furos +# = maior quantidade de pintas - = problemas/peça ou resultado
 MF = muitos furos * = enrugamento Ti = textura inicial (após queima)
 MMF = muitos, muitos furos S = sujidade ou sujou Tf = textura final (após abrasão)

AA = nenhum efeito visível
 A = leve variação de aspecto
 B = nítida variação de aspecto
 D = danificação total da superfície

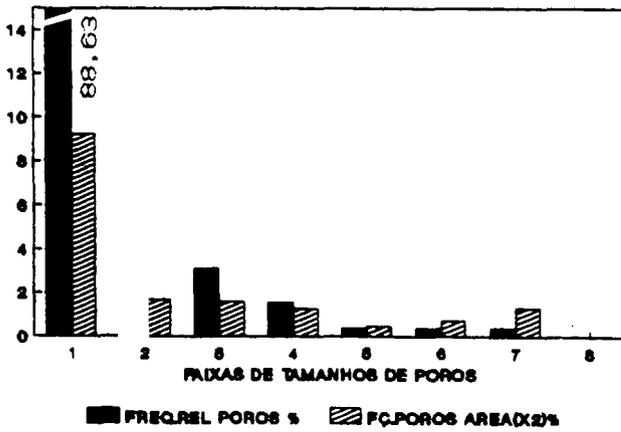
FRITA 1041 + TiO2 2%



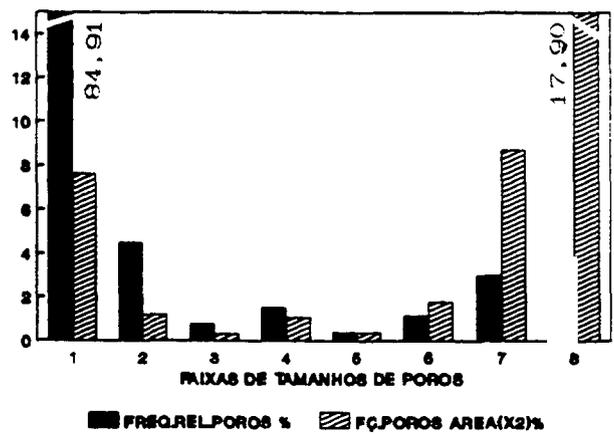
FRITA 1041 + SnO2 2%



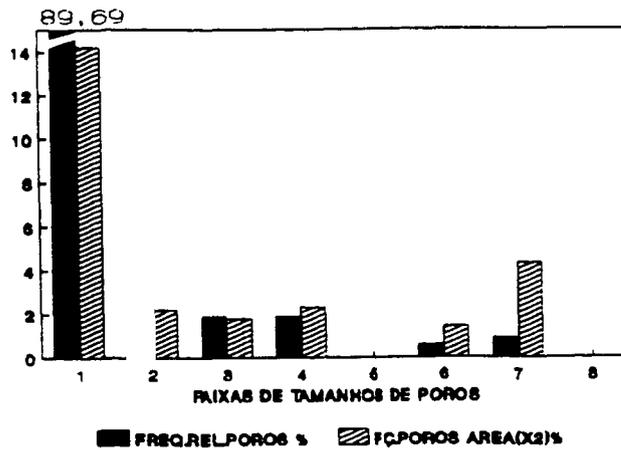
FRITA 1041 + TiO2 6.5%



FRITA 1041 + SnO2 6%



FRITA 1041 + TiO2 13%



FRITA 1041 + SnO2 10%

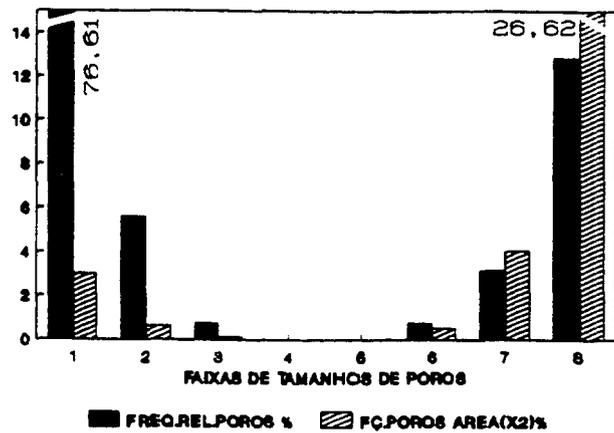
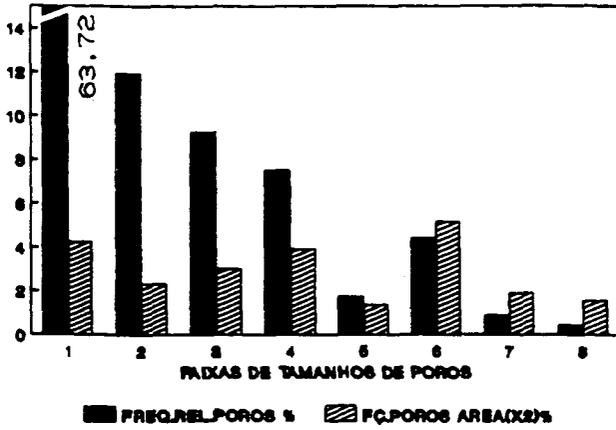
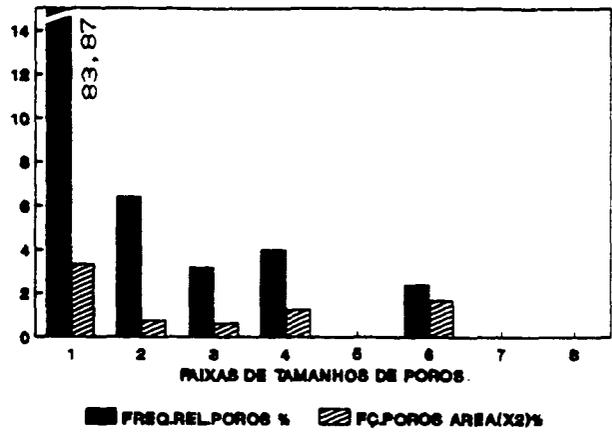


FIGURA 29 - Frequência relativa de poros (%) e Frequência de poros em área (%) da FRITA 1041 + ADITIVOS.

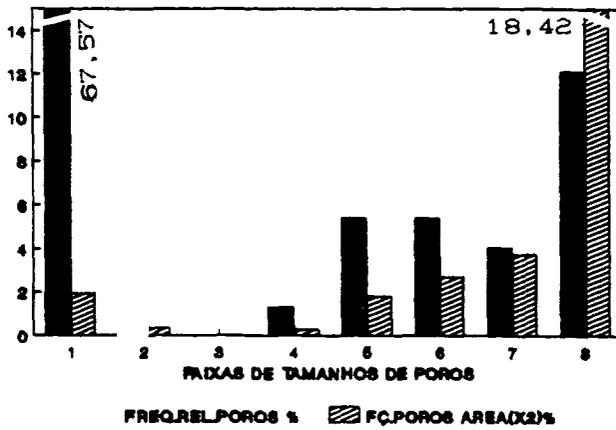
FRITA 1041 + ZnO 2.5%



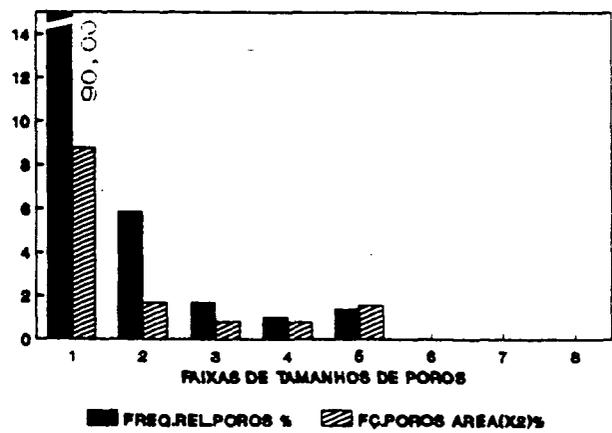
FRITA 1041 + SiO2/P 5%



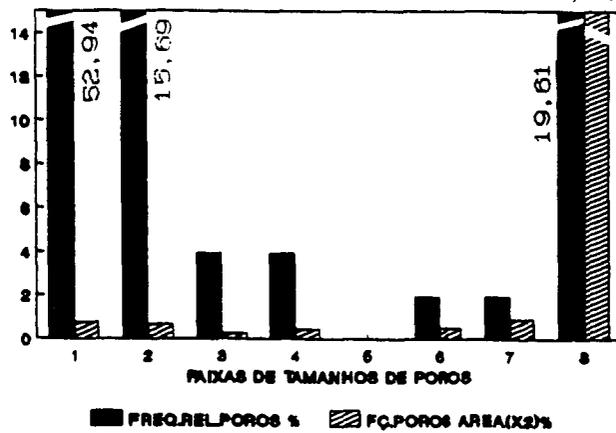
FRITA 1041 + ZnO 6.5%



FRITA 1041 + SiO2/ P 10%



FRITA 1041 + ZnO 10%



FRITA 1041 + SiO2/P 15%

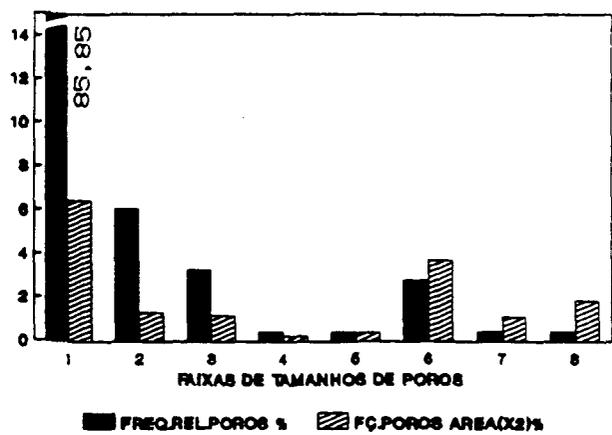
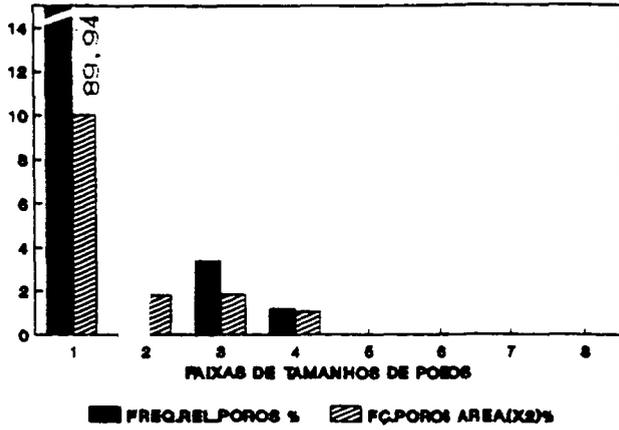
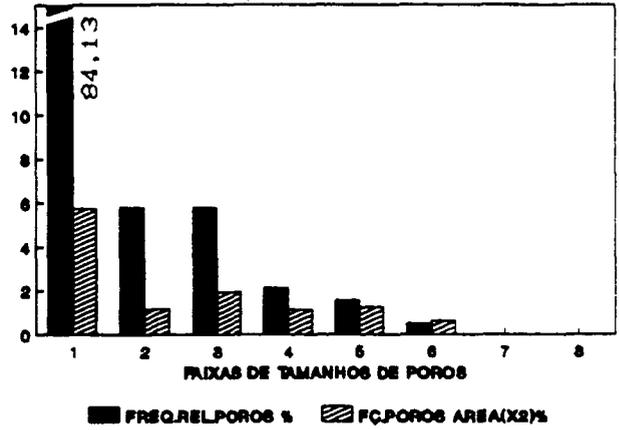


FIGURA 29 - Continuação.

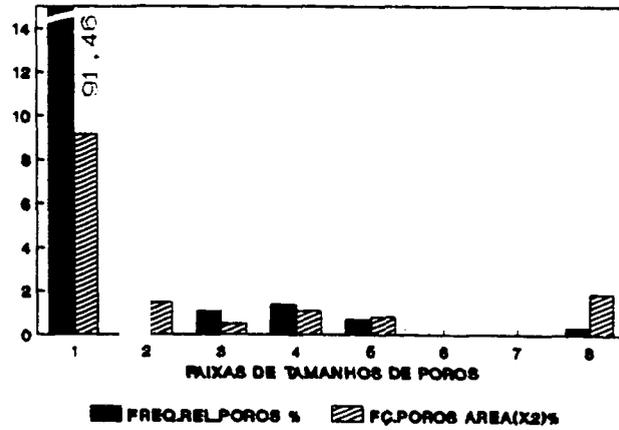
FRITA 1041 + SiO₂ 5%



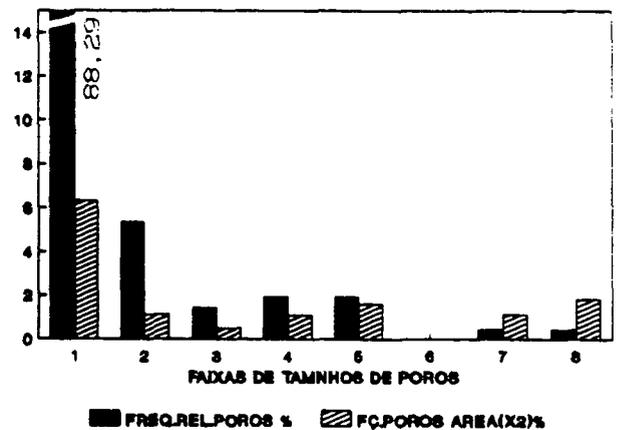
FRITA 1041 + WOLLASTONITA/WE 15%



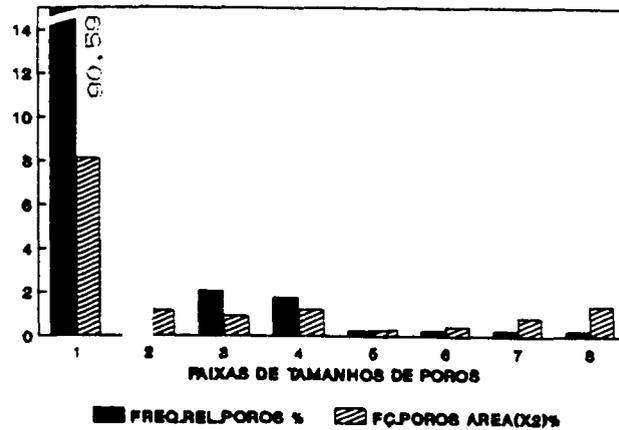
FRITA 1041 + SiO₂ 10%



FRITA 1041 + WOLLASTONITA/WE 22%



FRITA 1041 + SiO₂ 15%



FRITA 1041 + WOLLASTONITA/WE 30%

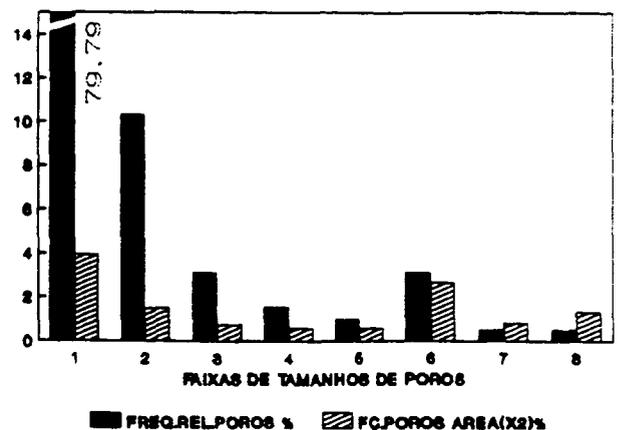
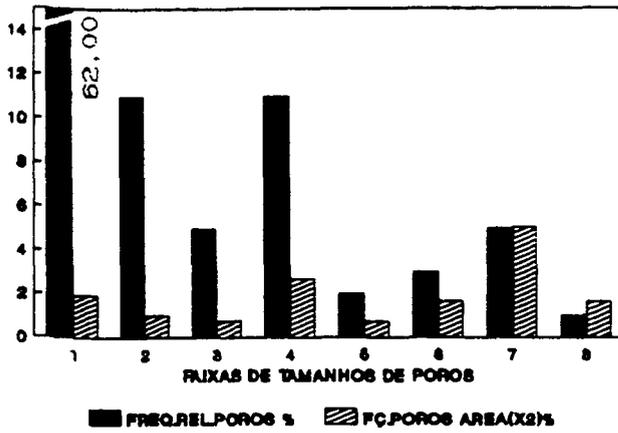
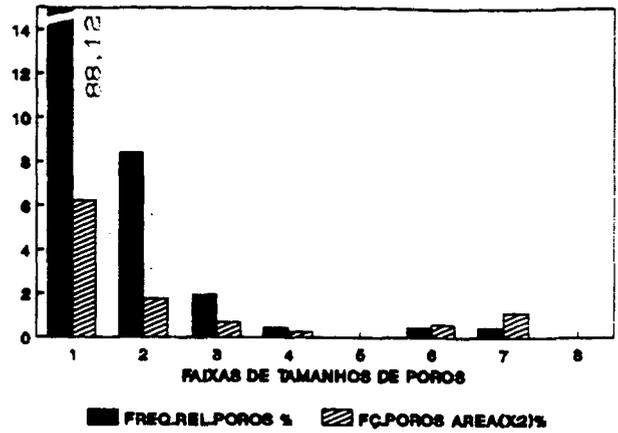


FIGURA 29 - Continuação.

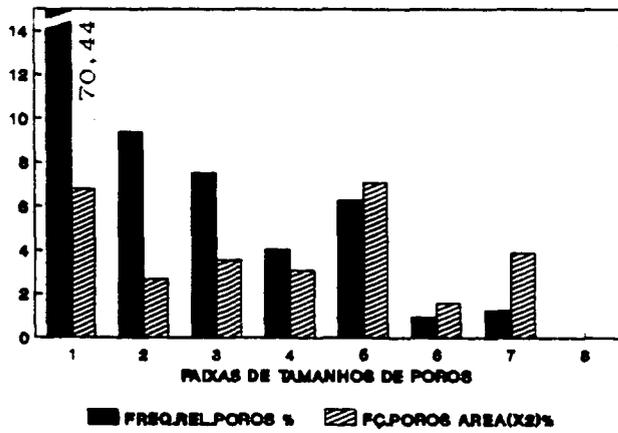
FRITA 1041 + WOLLASTONITA/WV 15%



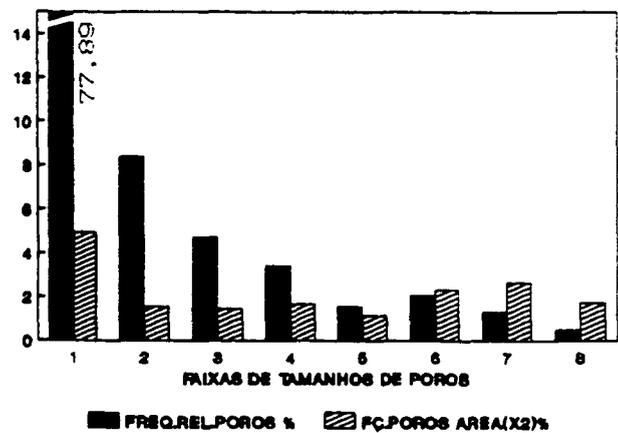
FRITA 1041 + ZrSiO4 10%



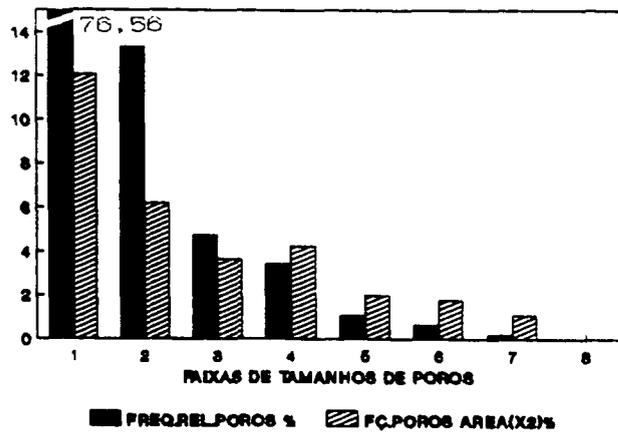
FRITA 1041 + WOLLASTONITA/WV22%



FRITA 1041 + ZRSiO4 18%



FRITA 1041 + WOLLASTONITA/WV30%



FRITA 1041 + ZrSiO4 25%

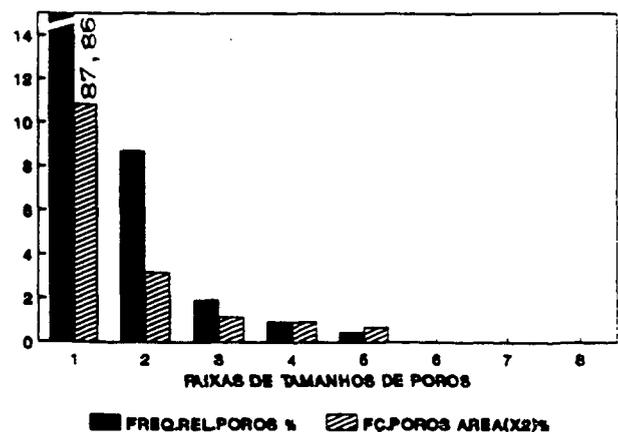
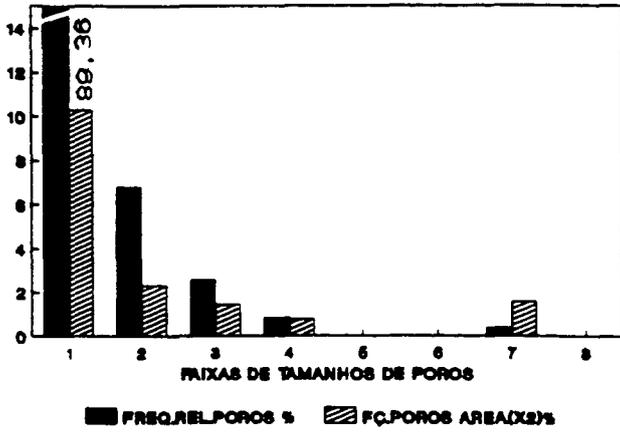
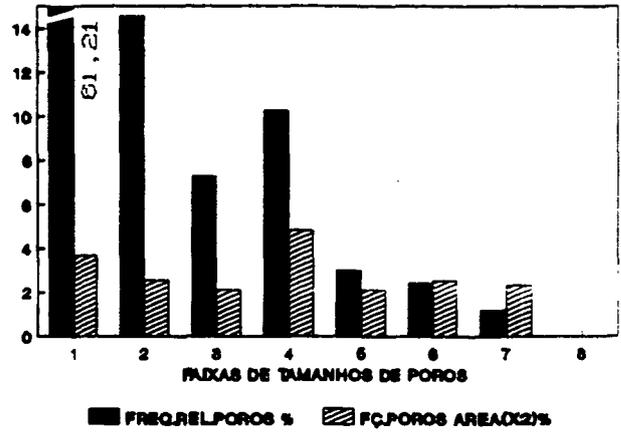


FIGURA 29 - Continuação.

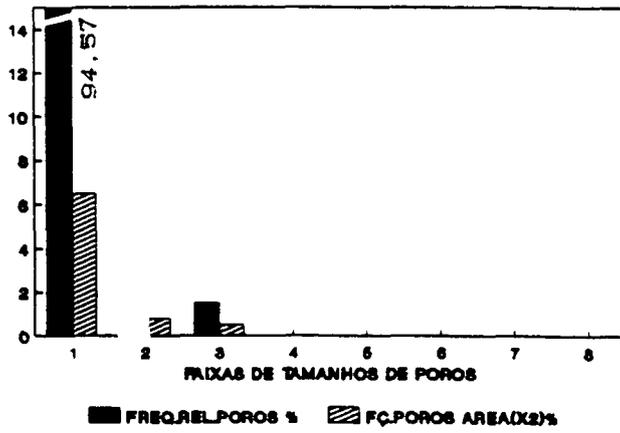
FRITA 1041 + ZrSiO₄/MO 10%



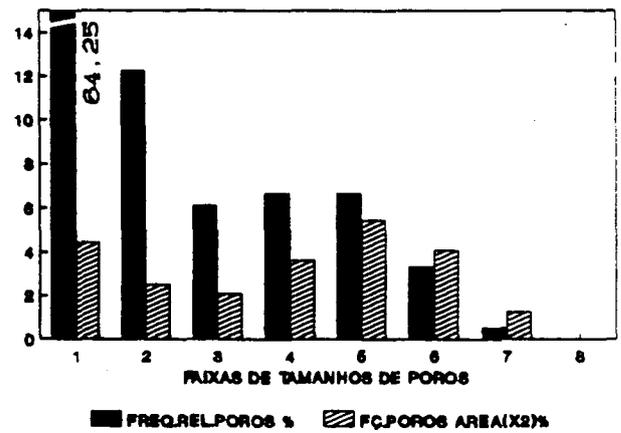
FRITA 1041 + Al₂O₃/P 4%



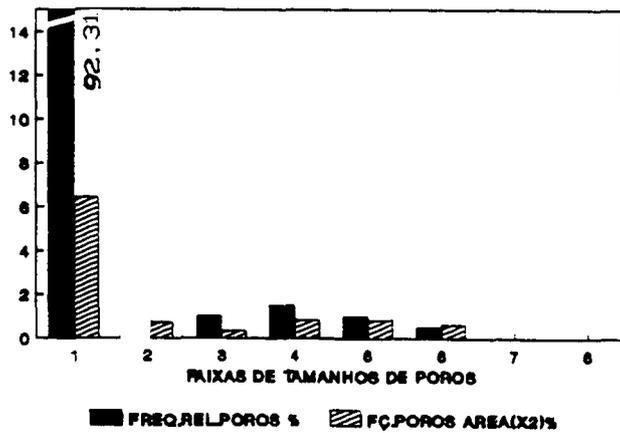
FRITA 1041 + ZrSiO₄/MO 18%



FRITA 1041 + Al₂O₃/P 7%



FRITA 1041 + ZrSiO₄/MO 25%



FRITA 1041 + Al₂O₃/P 10%

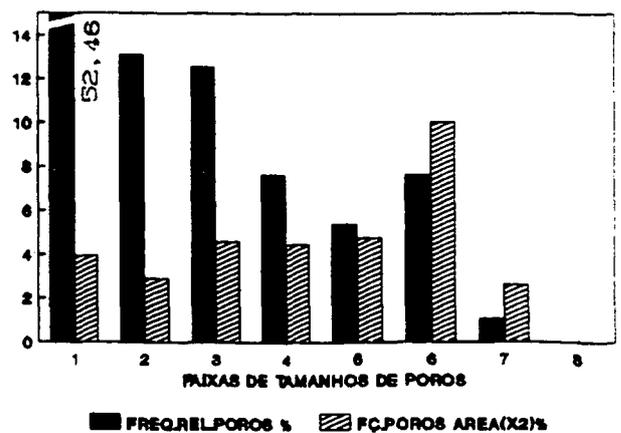
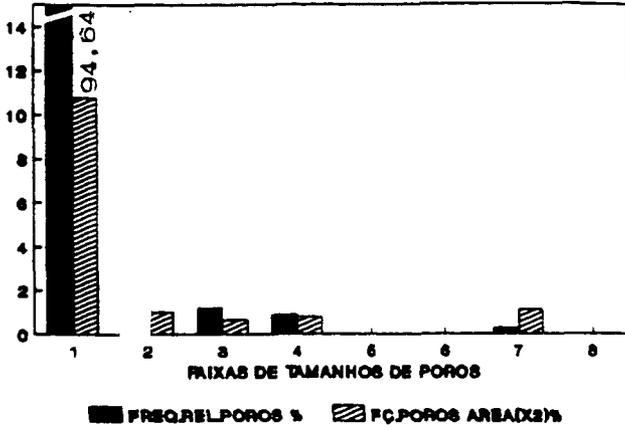
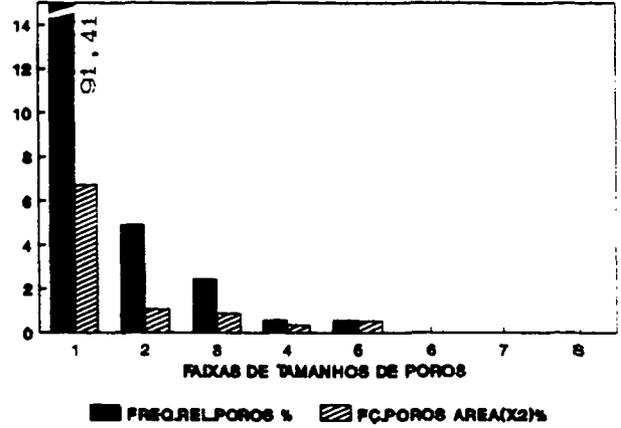


FIGURA 29 - Continuação.

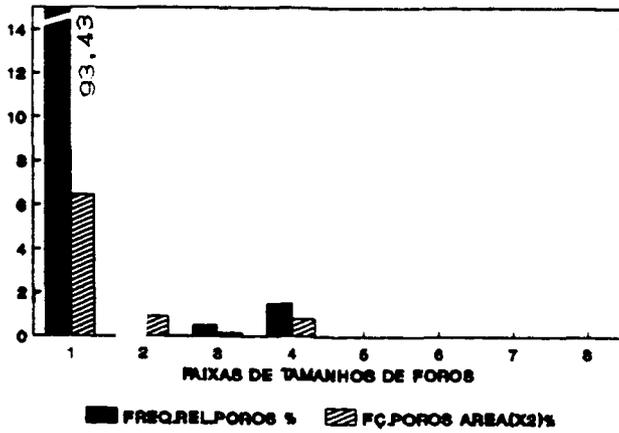
FRITA 1041 + Al₂O₃ 4%



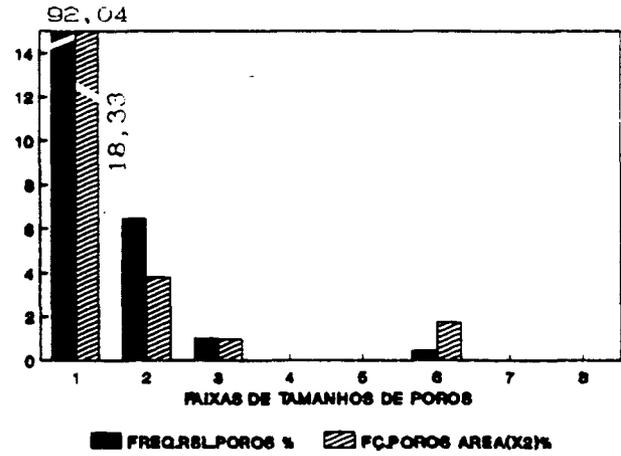
FRITA 1041 + CORINDON 5%



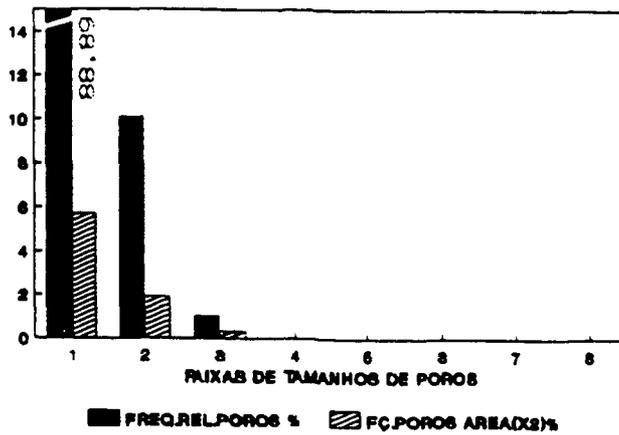
FRITA 1041 + Al₂O₃ 7%



FRITA 1041 + CORINDON 10%



FRITA 1041 + Al₂O₃ 10%



FRITA 1041 + CORINDON 15%

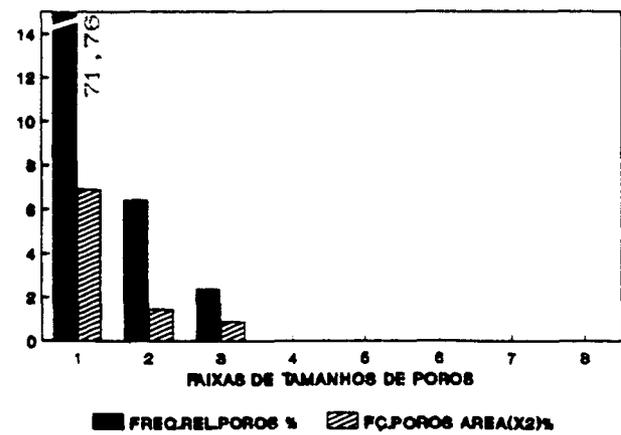


FIGURA 29 - Continuação.

A seguir discute-se os resultados obtidos pela adição de aditivos à frita 1041. A tabela X e figura 29, mostram o resumo deste estudo e os gráficos representativos da frequência relativa do número de poros (%) e fração em área de poros (%), respectivamente.

5.3.9. FRITA 1041 + TiO_2

Nas adições de dióxido de titânio até 6,5% permaneceu a sua característica transparente constituindo-se principalmente de fase amorfa, porém quando da adição de 13% o TiO_2 atuou como opacificante. Sua adição possibilitou a diminuição da perda de massa em relação à frita sem aditivo mas, com o aumento progressivo de sua porosidade (distribuição e tamanho dos poros) conforme figura 29. A resistência química ácida e básica também foram comprometidas. Sua dureza foi satisfatoriamente aumentada quando da adição de 13% deste aditivo, o que não ocorreu com as demais composições.

5.3.10. FRITA 1041 + SnO_2

A cor branca obtida pela introdução do óxido de estanho nas formulações levou a ocorrência de opacificação. Houve pequena diminuição da perda de massa para teores de 6 e 10%, mas elevada porosidade retida na película do vidrado. Os resultados de durabilidade química foram satisfatórios, porém com pequeno decréscimo em suas durezas respectivas.

5.3.11. FRITA 1041 + ZNO

Sua constituição permaneceu rica em fase amorfa. O aumento de seu teor, possibilitou o aumento da perda de massa. A porosidade (distribuição e tamanho de poros) foi alta, acentuando-se com 10%, quando a porosidade superficial é bastante aparente, com alta retenção de sujeira. A resistência aos álcalis não foi satisfatória, principalmente com adições de 2,5 e 10% ZnO. Contudo, teve um acentuado resultado de dureza na presença de 6,5% , podendo ser devido a presença de gahnite, o qual possui elevada dureza [23].

5.3.12. FRITA 1041 + SiO₂

Adições de quartzo proporcionaram a frita 1041 sensível perda de brilho, com alto fissuramento do vidrado nas amostras contendo 15% de tal aditivo. Houve pequena diminuição da perda de massa e um aumento da porosidade retida na película do vidrado para todas as composições. A resistência química para teores de quartzo iguais a 15% foram nitidamente alteradas. Ainda seus resultados de dureza foram diminuídos, com exceção de QP 15% (amostra com fissuras após queima).

5.3.13. FRITA 1041 + WOLLASTONITA

A wollastonita adicionada à frita 1041 permitiu, com o aumento

de seus teores, crescente perda de brilho. A wollastonita WV teve sensível diminuição da perda de massa, porém maior porosidade em relação a WE (figura 29) e baixos valores de dureza. Contraditoriamente, a wollastonita WE alcançou maior perda de massa e menor porosidade (em relação a WV), mas elevada sujidade com 30% WE (após manchamento) e aumento de sua dureza para adições de 15 e 30%.

Seus resultados de durabilidade química também não foram muito satisfatórios.

5.3.14. FRITA 1041 + $ZrSiO_4$

Houve opacificação quando de sua adição em ambas as granulometrias. Para todas as formulações obteve-se um significativo decréscimo da perda de massa em relação a frita sem aditivo, porém aumento da porosidade.

As composições mineralógicas obtidas por difração de raios X, com adições de 18 e 25% para ambas as granulometrias, identificaram o silicato de zircônio como o principal constituinte. Observa-se que Zr 25% apresentou maiores intensidades em relação a Zr 18% (figura 30) e ZrMO 18% maiores do que ZrMO 25%, indicando que altas intensidades dos picos dependem não somente da porcentagem adicionada como também da granulometria do aditivo, sendo que as melhores composições são obtidas também pela influência da composição da fase vítrea formada. A figura 31 mostra a microestrutura obtida em MEV da frita 1041 com adição de 18% $ZrSiO_4$, o qual apresenta uma matriz contendo partículas distribuídas

heterogeneamente por toda matriz, compondo-a em sua maior parte. A figura 32 mostra sua composição por EDX. Na matriz tem-se como principal constituinte o silício, alumínio e cálcio e em menores teores Zr/ K e Na; a 2ª fase apresenta principalmente zircônio e silício.

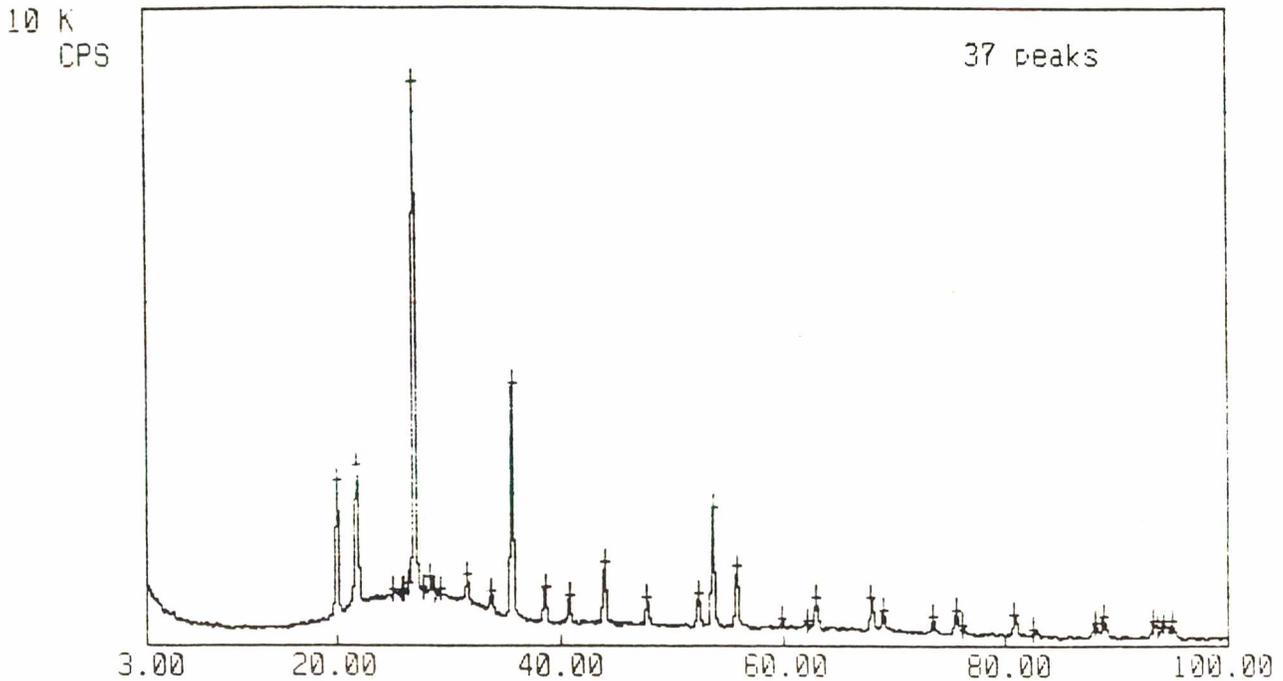


FIGURA 30 - Difratoograma da frita 1041 com adição de 18% $ZrSiO_4$ contendo principalmente silicato de zircônio.

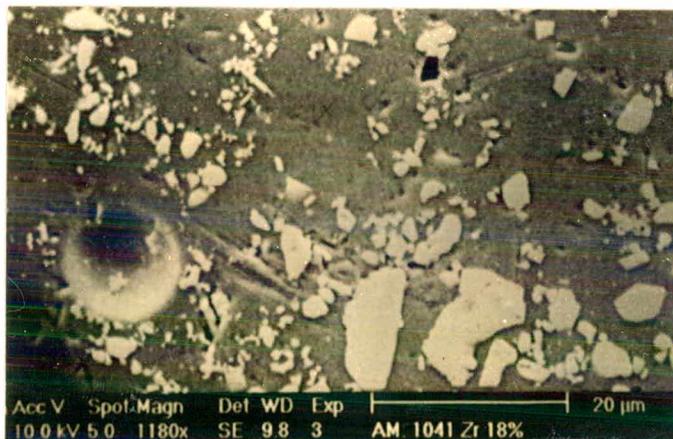


FIGURA 31 - Micrografia da frita 1041 com adição de 18% $ZrSiO_4$.

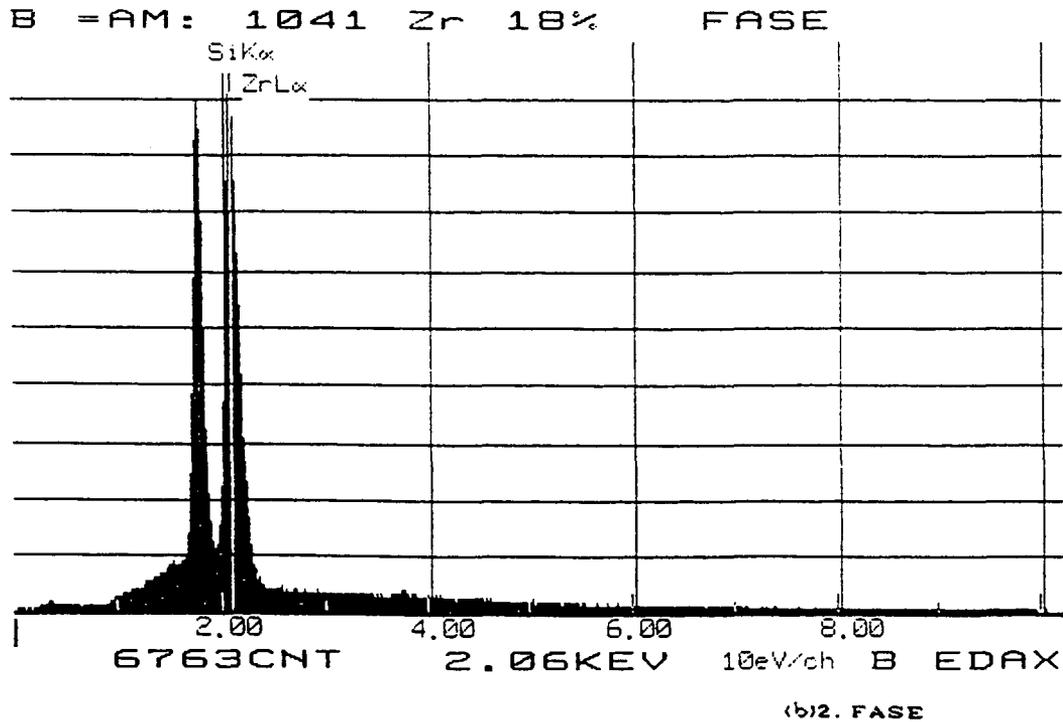
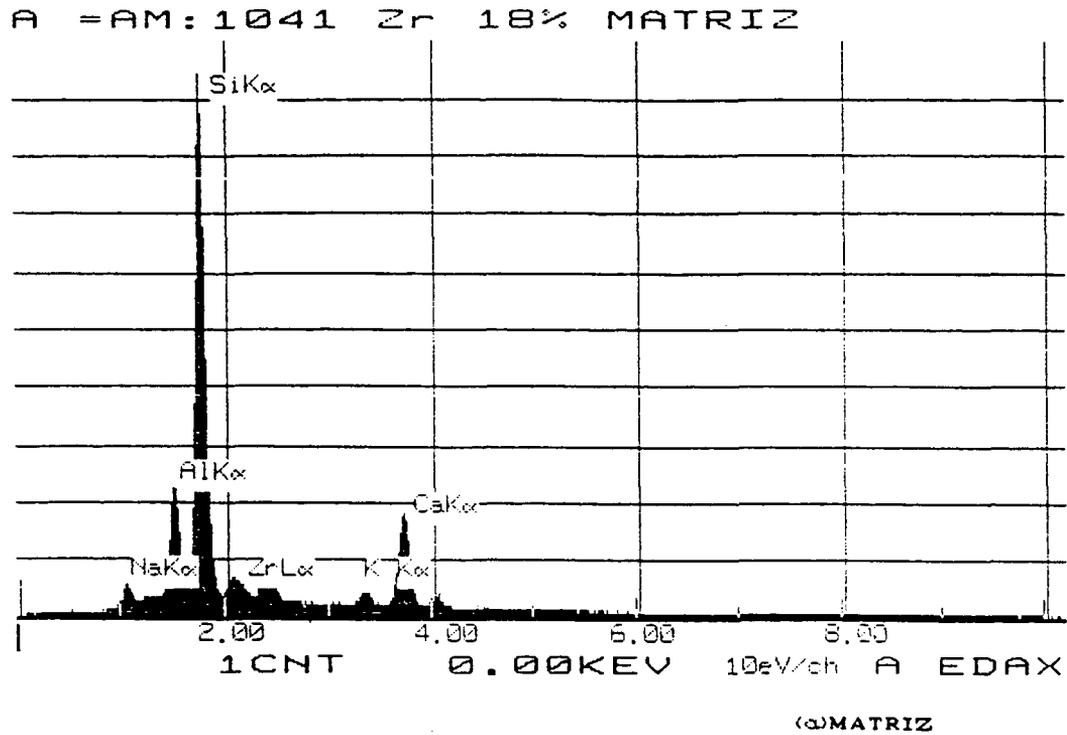


FIGURA 32 - Difractogramas obtidos por EDX da frita 1041 com adição de 18% $ZrSiO_4$, matriz (a) e 2^a fase (b).

Sua estabilidade química não foi alterada, garantindo o alto desempenho do silicato de zircônio na rede cristalina.

Bons resultados de dureza foram também alcançados, principalmente em adições de Zr 18% e ZrMO 10%.

5.3.15. FRITA 1041 + Al_2O_3

Nos vidrados transparentes a presença de fase vítrea é predominante conforme difratogramas observados com adições de Al 4% e Al* 10% (figura 33). A perda de massa foi levemente reduzida para ambas as granulometrias. A alumina 325mesh Al*, obteve excelentes resultados de baixa porosidade (figura 29) em relação a AlP e a frita 1041 sem aditivo. A resistência química foi satisfatória e ocorreu pequena diminuição da dureza.

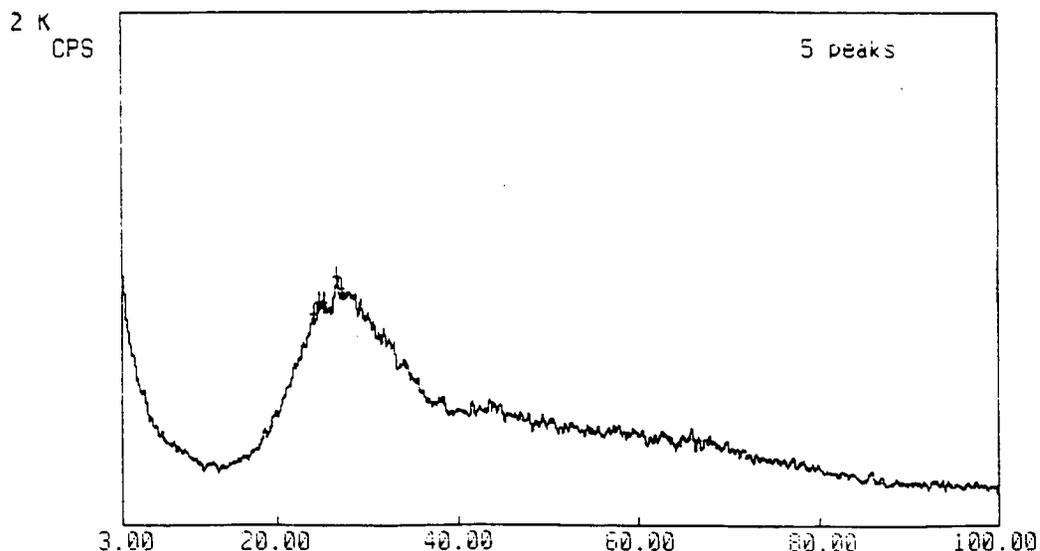


FIGURA 33 - Difratograma obtido por EDX da frita 1041 com adição de Al* 10%, contendo principalmente fase amorfa.

5.3.16. FRITA 1041 + CORINDON

Assim como para a adição de alumina, observou-se alta presença de fase vítrea, conforme verificado pelo difratograma obtido com a adição de 10% de coríndon na frita 1041 (figura 34). A perda de massa decresceu um pouco, acompanhando um aumento da porosidade retida para adições de 5 e 10%, porém um ótimo resultado quando da adição de 15%. A estabilidade química não foi alterada e suas durezas foram diminuídas em relação a frita 1041. A adição de coríndon após a moagem, propiciaria a suspensão de suas partículas no vidro, alterando os resultados encontrados neste trabalho.

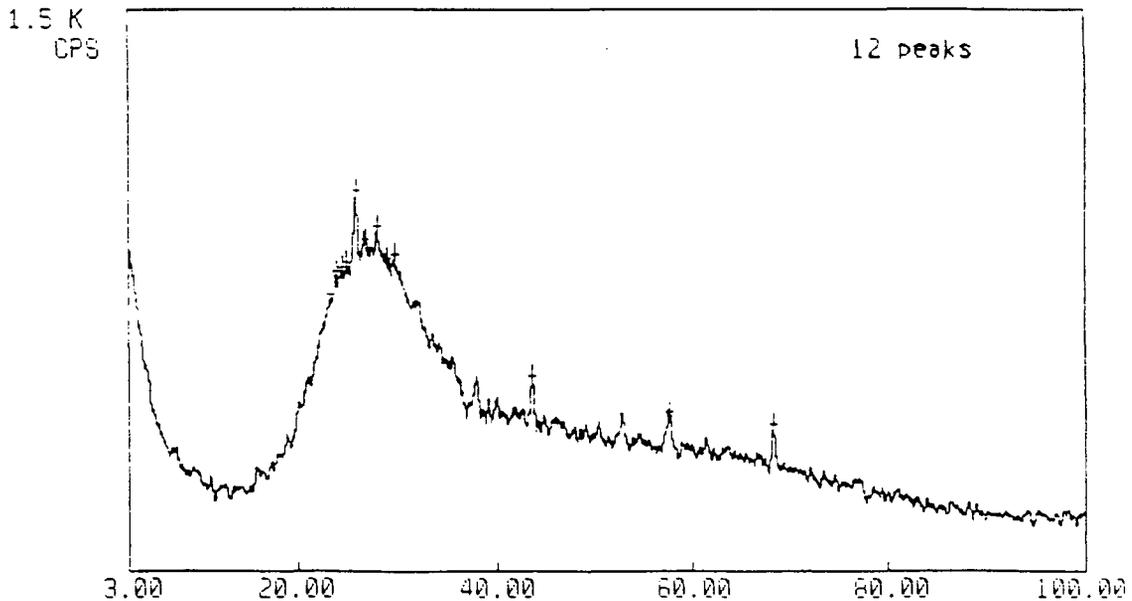


FIGURA 34 - Difratograma obtido por EDX da frita 1041 com adição de 10% de coríndon, contendo principalmente fase amorfa.

Finalmente, serão discutidos os resultados alcançados pela adição de aditivos à frita mate 620. A tabela XI expressa o resumo dos resultados de ensaios e a figura 35 os gráficos representativos da frequência do número de poros (%) e fração em área de poros (%).

A frita 620 por apresentar alta porosidade superficial, obteve na maioria de suas composições (após os ensaios de abrasão) alta retenção de sujeira (não removível), mascarando a real perda de massa, que neste sentido foi menor do que o esperado.

TABELA XI - Resultados do Vidrado 620 + ADITIVOS.

AMOSTRAS ENSAIOS	COR	BRILHO	PERDA (mg/cm ²)	MASSA FÇ. ÁREA (%)	RESIST. ÁCIDA	QUÍMICA BÁSICA	DUREZA VICKERS (Hv)	TEXTURA Ti/Tf/S
FRITA 620	branco	sim	2.73**	25.1350	AA	AA	664	MMF/MF,S/S
620+Ti 2.0 %	bege cl.	sim	2.94	24.3092	AA	AA	656	MMF,*/Mdf/nao
620+Ti 6.5 %	bege esc.	sim	3.18	13.2758	AA	AA	696	MMF,*/PF/nao
620+Ti 13.0 %	branco	nao	2.21**	16.404	AA	AA	668	MMBh,*/MMF,S/S+
620+Sn 2.0 %	bege/trp	sim	3.40	5.3111	AA	AA	665	MF/PF/S
620+Sn 6.0 %	branco	sim	2.73	9.5911	AA	AA	623	MF/PF/S
620+Sn 10.0 %	branco	p/pouco	2.17	12.0797	AA	AA	513	MF/Mdf/S
620+Zn 2.5 %	areia	p/pouco	2.79**	18.1255	AA	AA	689	MMF,C,*/MMF,S/S+
620+Zn 6.5 %	areia	p/pouco	3.55**	13.26	D	B	754	MMF,C,*/MMF,S/S+
620+Zn 10.0 %	areia	p/pouco	3.29**	28.5823	D	AA	-	MMF,C,*/MMF,S/S+
620+QP 5.0 %	areia	sim	2.40	23.1562	AA	AA	-	MMF,*/Mdf/S
620+QP 10.0 %	areia	sim	2.54	17.0499	AA	AA	656	MMF,*/MF/S
620+QP 15.0 %	areia	sim	2.49	18.7915	AA	AA	715	MMF,*/MF/S
620+Q* 5.0 %	branco	sim	2.53**	20.0031	AA	AA	678	MMF,*/MF,S/S+
620+Q* 10.0 %	branco	sim	2.52	25.3254	AA	AA	-	MF,*/MF/S
620+Q* 15.0 %	branco	sim	2.35	24.9669	AA	AA	629	MF,*/Mdf/S
620+WE 15.0 %	bege	p/pouco	4.00**	19.2654	AA	AA	-	MF,C,*/MF,S/S+
620+WE 22.0 %	bege	opaco	4.03	19.5369	B	AA	666	Mdf,C,*/MF/S
620+WE 30.0 %	bege	+opaco	5.28	17.0902	D	A	835	PF,*/Mdf/S+
620+WU 15.0 %	bege	opaco	3.64**	23.6515	AA	AA	754	MMF,C/MMF,S/S+
620+WU 22.0 %	bege	opaco	5.03**	13.2549	AA	AA	582	MMF,C/MMF,S/S+
620+WU 30.0 %	bege	+opaco	3.09**	32.7131	D	A	678	MBh/MMF,S/S+
620+Zr 10.0 %	branco	sim	2.64	15.8347	AA	AA	693	MF/Mdf/S
620+Zr 18.0 %	branco	sim	2.25	4.4036	AA	AA	696	MMF/Mdf/S
620+Zr 25.0 %	branco	sim	2.36	10.8967	AA	AA	748	MMF/PF/S
620+ZrM0 10.0 %	branco	p/pouco	2.25	13.4729	AA	AA	-	MF/PF/S
620+ZrM0 18.0 %	branco	p/pouco	2.00	8.5246	AA	AA	671	MMF/PF/nao
620+ZrM0 25.0 %	branco	p/pouco	2.03	10.477	AA	AA	669	MMF/PF/S
620+AIP 4.0 %	branco	p/pouco	2.10	14.5193	D	AA	677	MF/Mdf/S
620+AIP 7.0 %	branco	p/pouco	2.08	15.0429	D	B	615	MF/Mdf/S
620+AIP 10.0 %	branco	nao	2.27	22.0377	D	B	734	PF,*/MF/S+
620+A1* 4.0 %	branco	p/pouco	2.20	10.5152	AA	AA	662	MF/PF/nao
620+A1* 7.0 %	branco	p/pouco	2.41	12.3606	D	AA	678	MF/Mdf/S
620+A1* 10.0 %	branco	nao	2.08**	13.3535	D	A	693	MF,C/MF,S/S+
620+COR 5.0 %	branco	p/pouco	2.05	16.3215	D	B	598	PF/MMF/S+
620+COR 10.0 %	branco	p/pouco	2.26	15.8262	D	A	640	PF/MMF/S
620+COR 15.0 %	branco	nao	2.05	16.197	D	A	709	PF/MMF/S+

p/pouco = perdeu pouco brilho
 trp = transparente
 PF = poucos furos
 Mdf = média quantidade de furos
 MF = muitos furos
 MMF = muitos, muitos furos

Bh = bolhinhas
 C = grandes covinhas
 # = pintas
 † = maior quantidade de pintas
 * = entugamento
 S = sujidade ou sujou

S+ = sujou mais
 ** = sujeira retida após abrasão
 F = fissuras
 - = problemas/ peça ou resultado
 Ti = textura inicial (após queima)
 Tf = textura final (após abração)

AA = nenhum efeito visível
 A = leve variação de aspecto
 B = nítida variação de aspecto
 D = danificação total da superfície

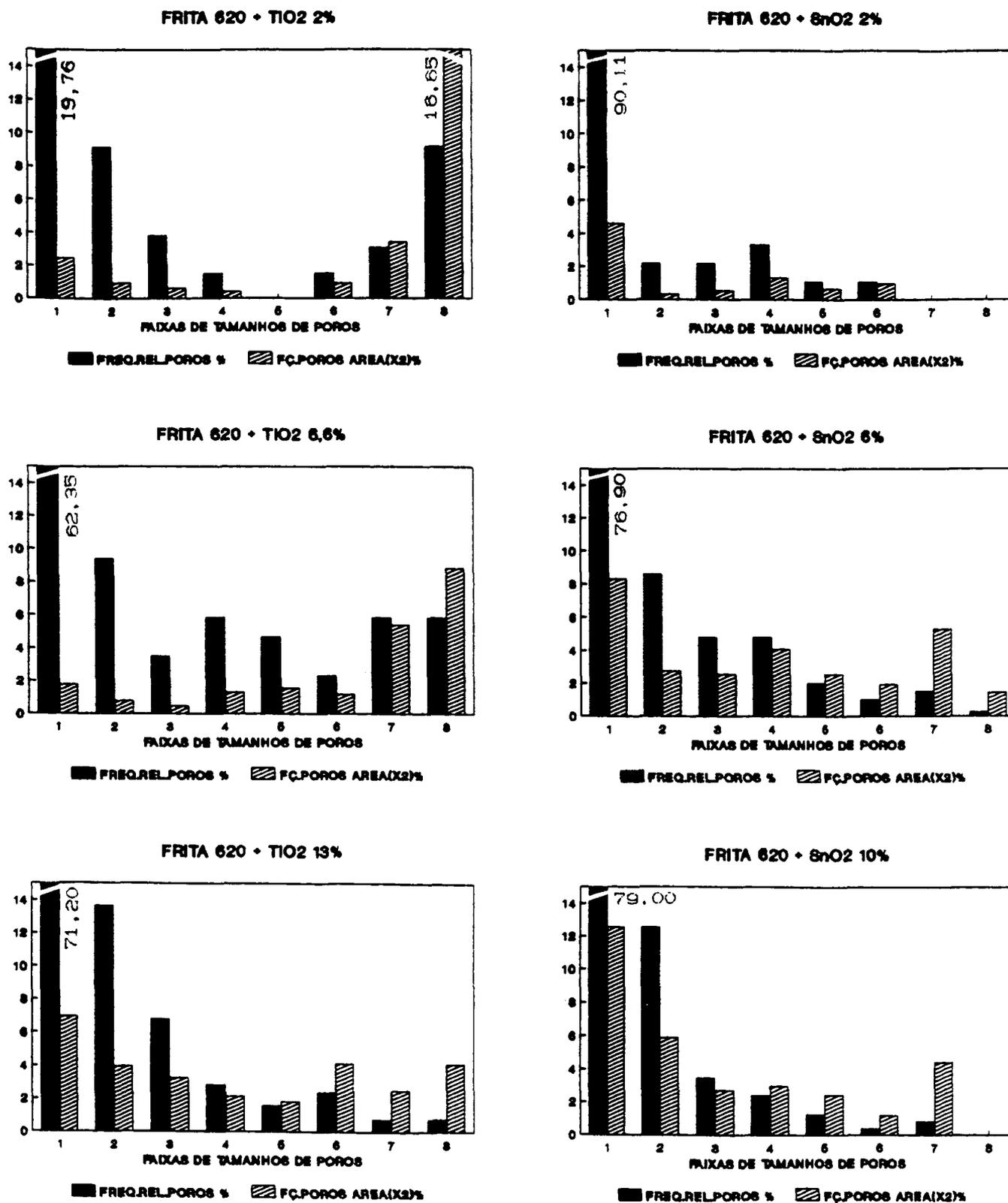
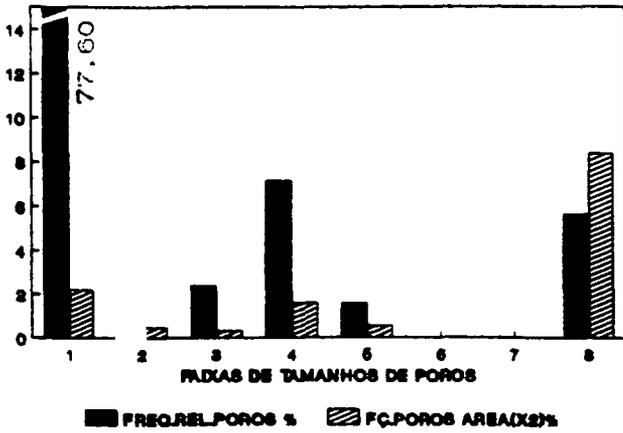
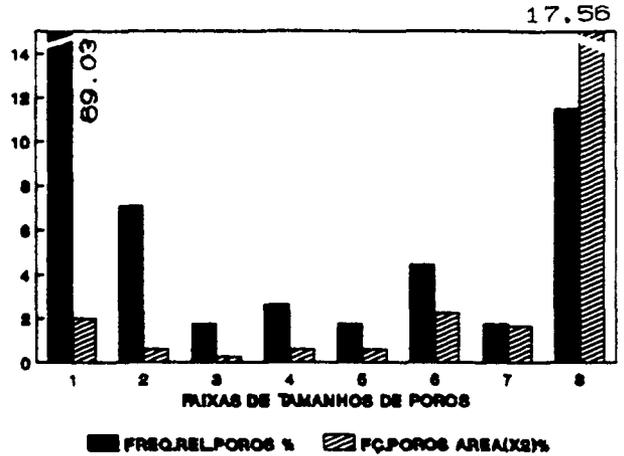


FIGURA 35 - Frequência relativa de poros (%) e Frequência de poros em área (%) da FRITA 620 + ADITIVOS.

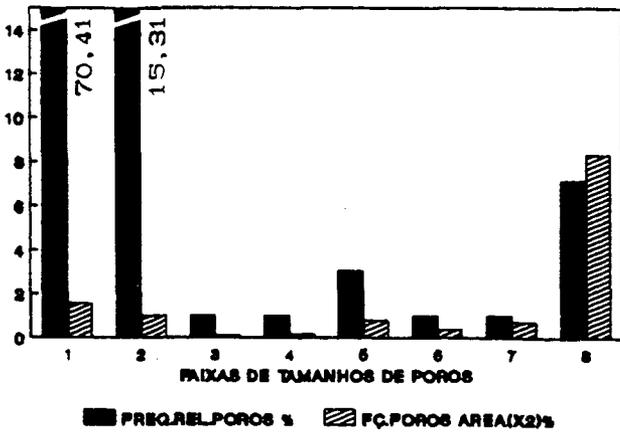
FRITA 620 + ZnO 2,5%



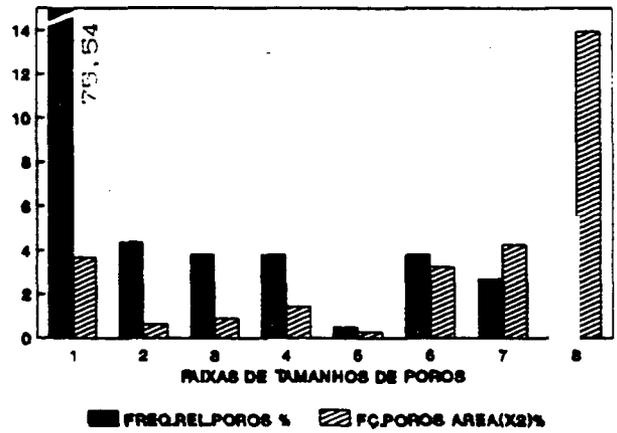
FRITA 620 + SiO₂/ P 6%



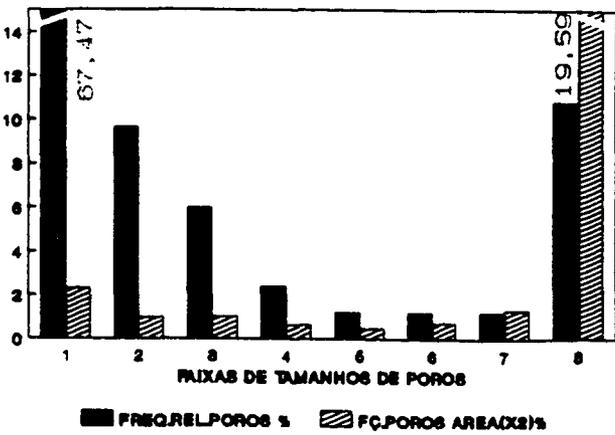
FRITA 620 + ZnO 6.5%



FRITA 620 + SiO₂/P 10%



FRITA 620 + ZnO 10%



FRITA 620 + SiO₂/P 15%

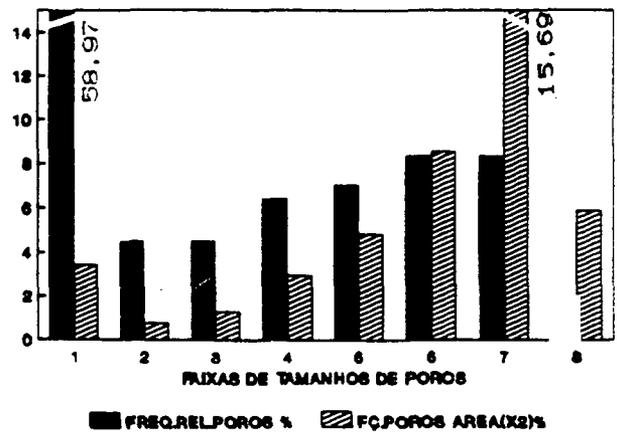


FIGURA 35 - Continuação.

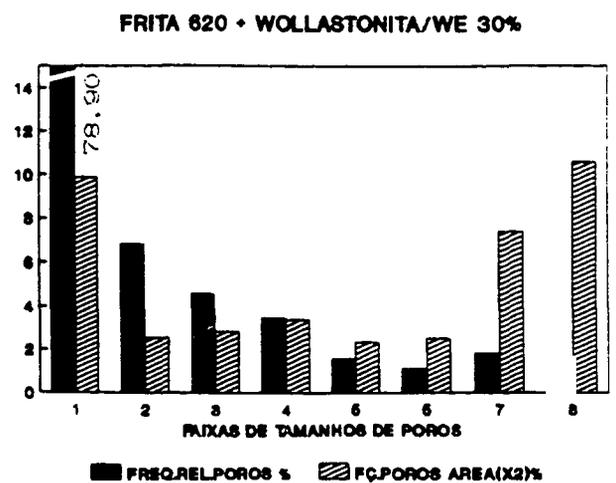
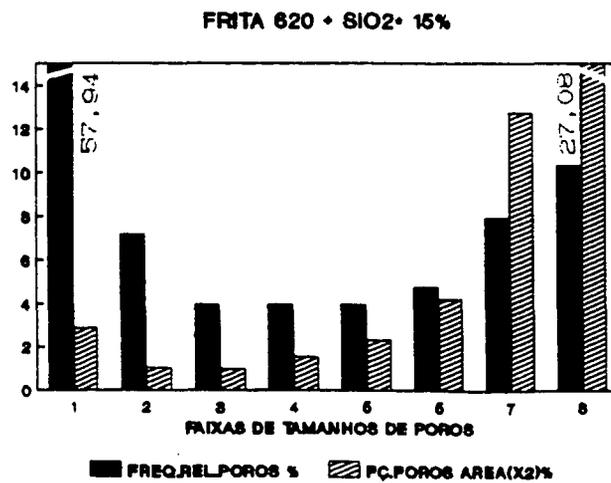
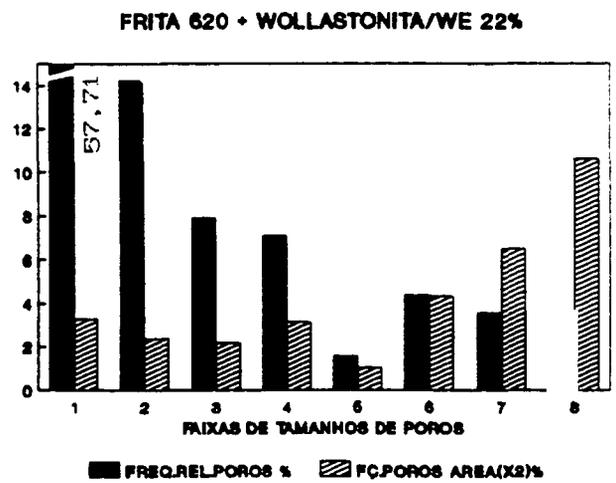
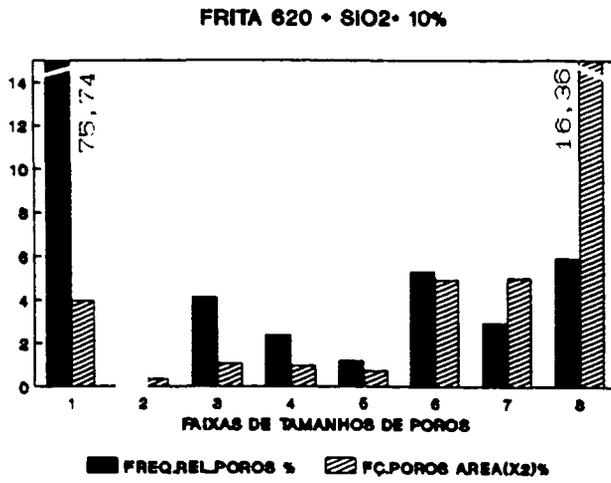
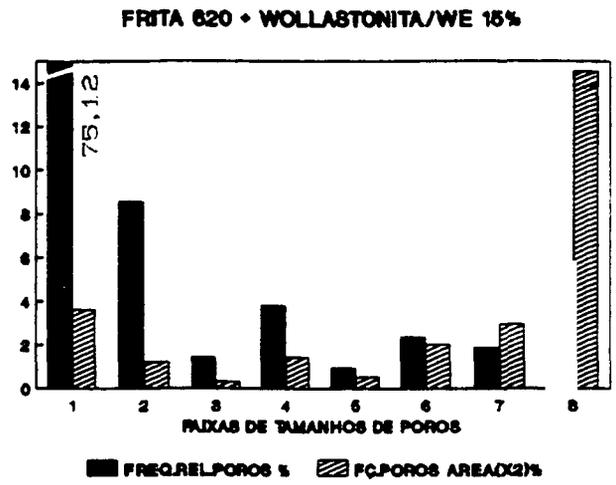
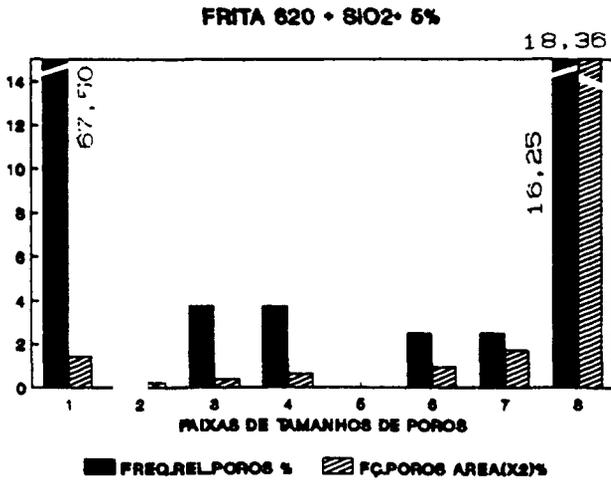
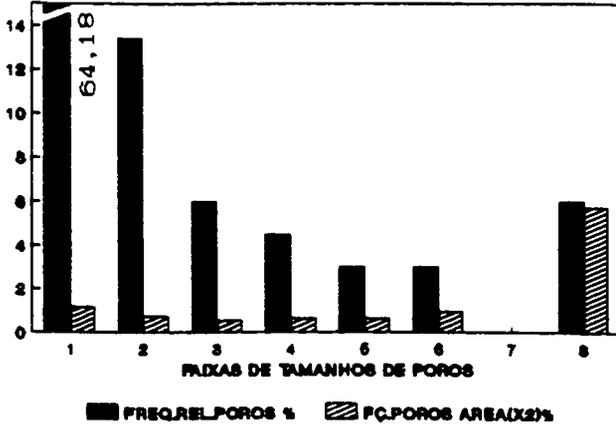
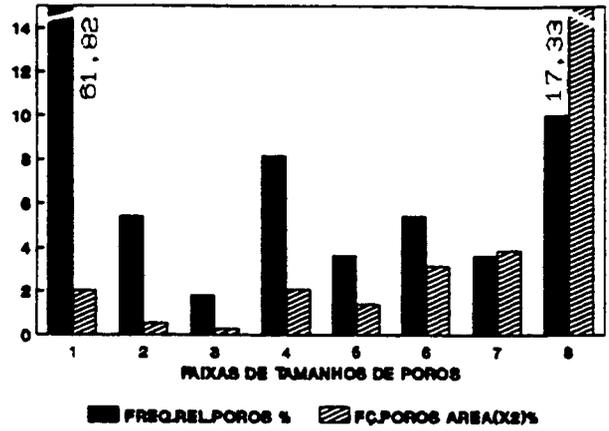


FIGURA 35 - Continuação.

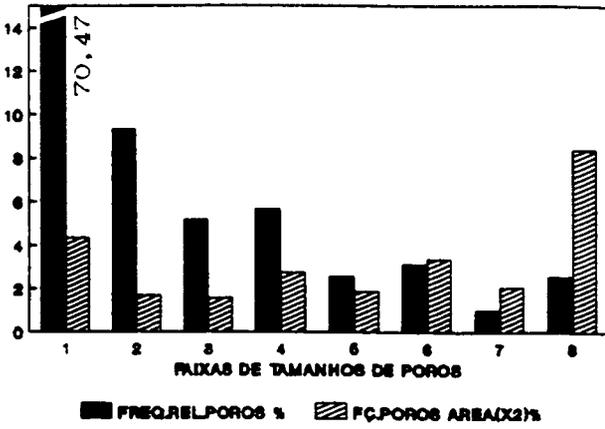
FRITA 620 + WOLLASTONITA/WV 15%



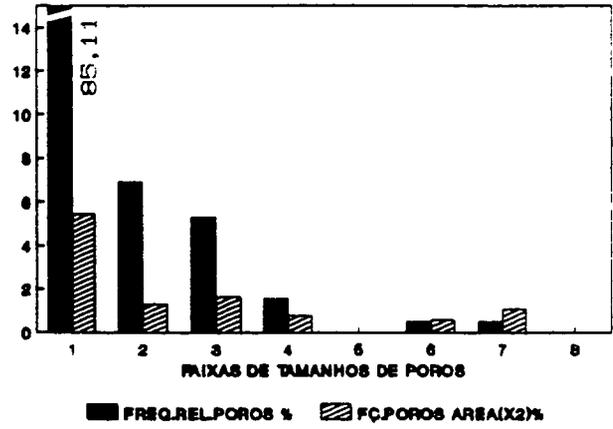
FRITA 620 + ZrSiO4 10%



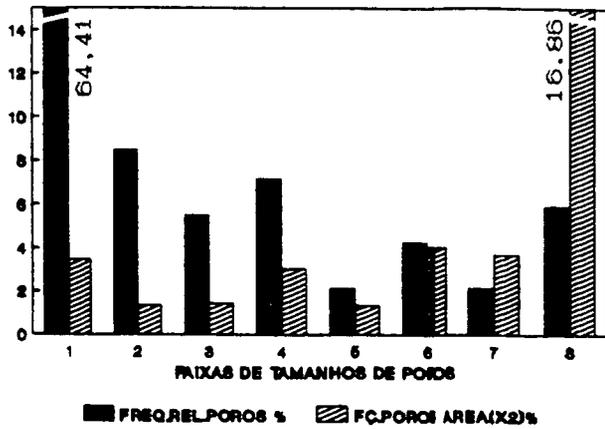
FRITA 620 + WOLLASTONITA/WV 22%



FRITA 620 + ZrSiO4 18%



FRITA 620 + WOLLASTONITA/WV30%



FRITA 620 + ZrSiO4 26%

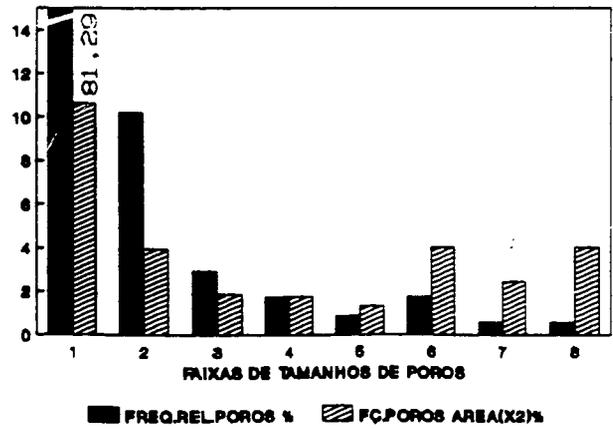
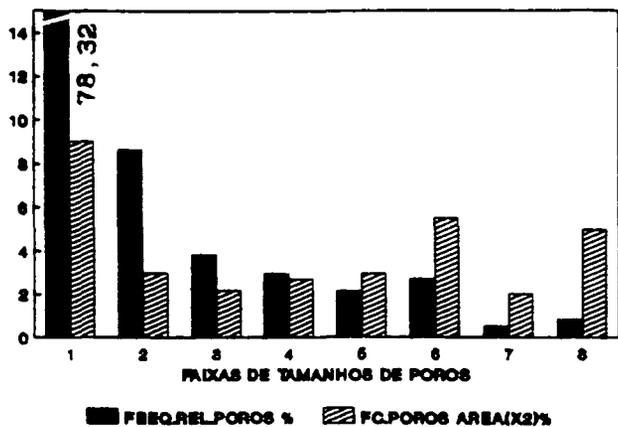
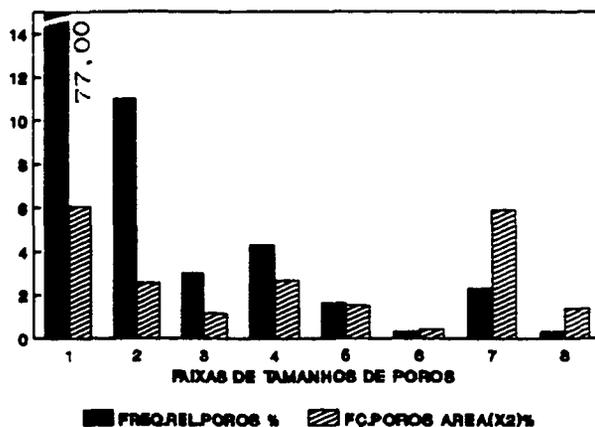


FIGURA 35 - Continuação.

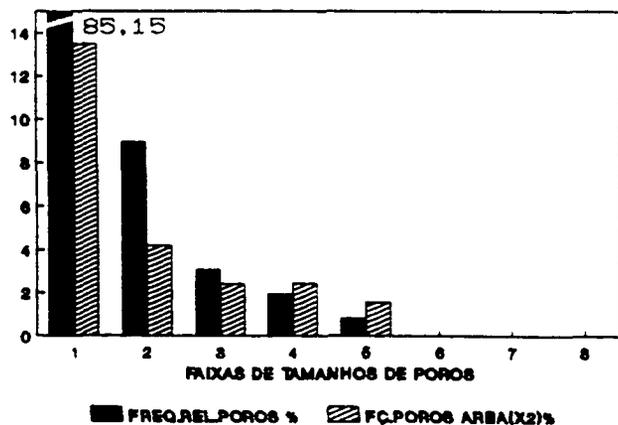
FRITA 620 + ZrSiO₄/MO 10%



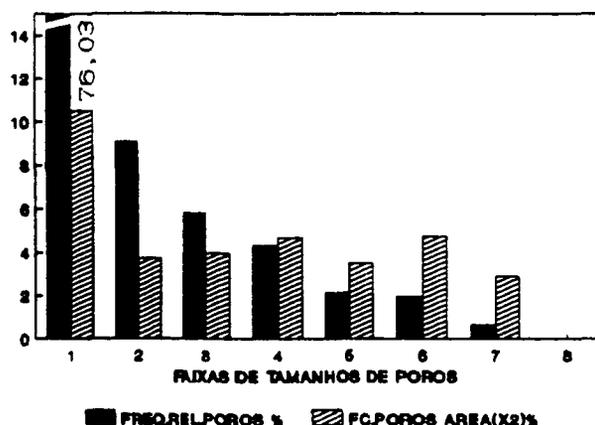
FRITA 620 + Al₂O₃/P 4%



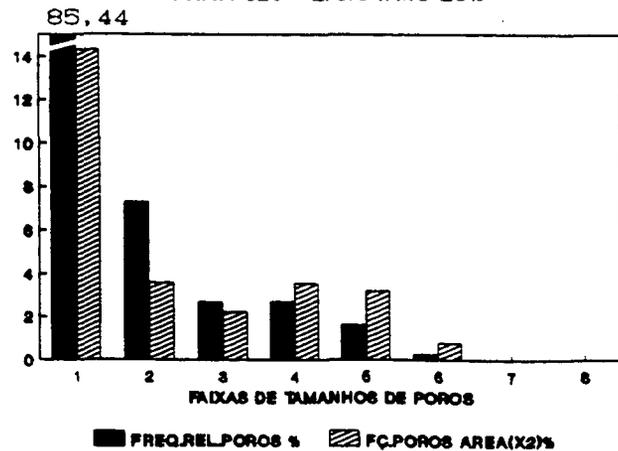
FRITA 620 + ZrSiO₄/MO 18%



FRITA 620 + Al₂O₃/P 7%



FRITA 620 + ZrSiO₄/MO 25%



FRITA 620 + Al₂O₃/P 10%

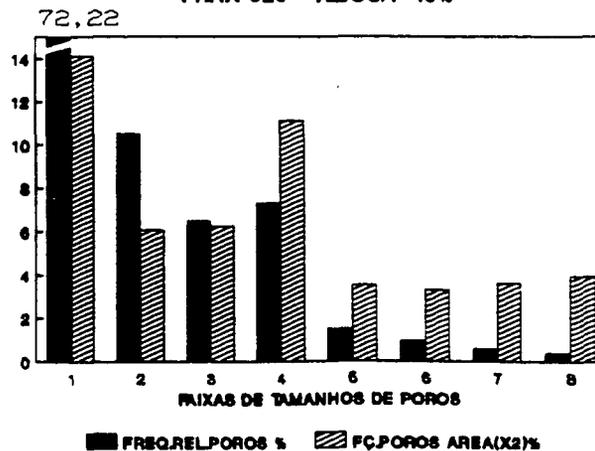
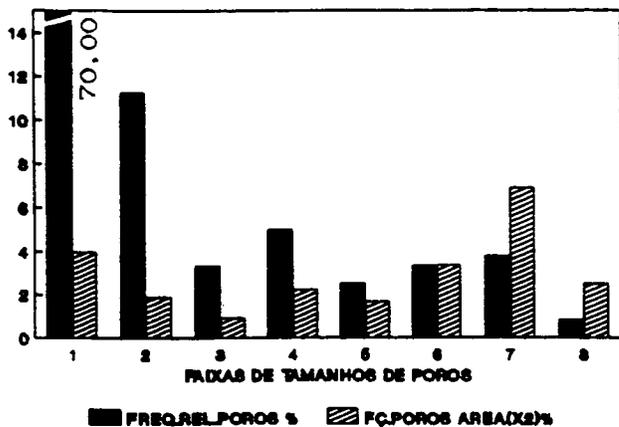
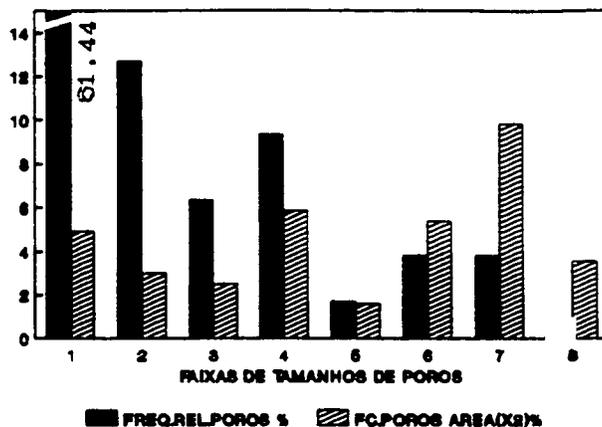


FIGURA 35 - Continuação.

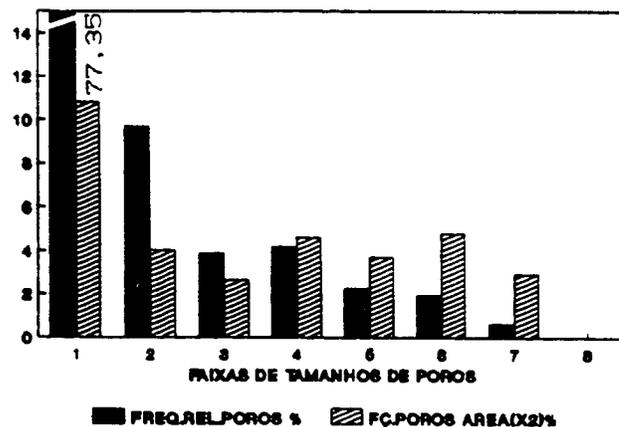
FRITA 620 + Al₂O₃ 4%



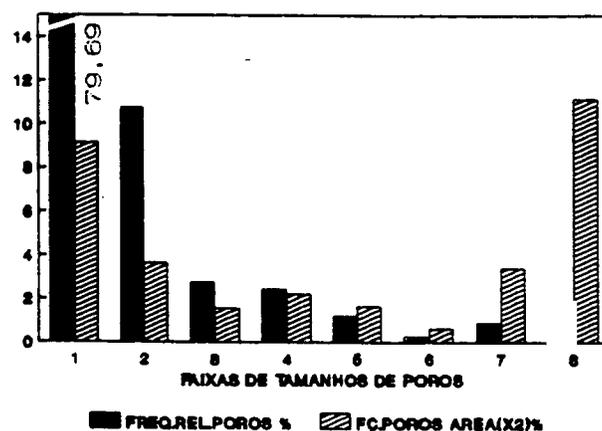
FRITA 620 + CORINDON 5%



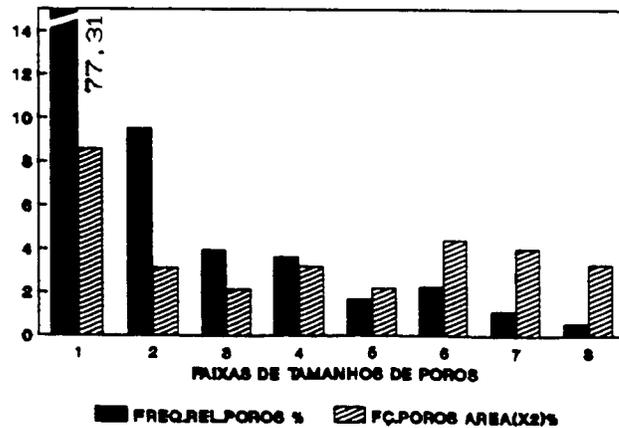
FRITA 620 + Al₂O₃ 7%



FRITA 620 + CORINDON 10%



FRITA 620 + Al₂O₃ 10%



FRITA 620 + CORINDON 15%

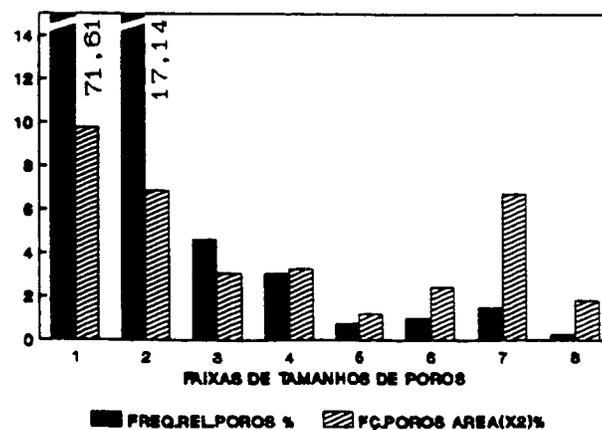


FIGURA 35 - Continuação.

5.3.17. FRITA 620 + TiO_2

O dióxido de titânio intensifica a matização da frita 620. Isto fica evidenciado quando da adição de 13% (completa perda de brilho, superfície áspera, muitos furos e retenção de sujeira). Houve redução da porosidade principalmente em adições de 6,5% e 13% de titânio, porém com larga faixa de distribuição e tamanho dos poros (figura 35). A perda de massa foi reduzida somente com 13% TiO_2 , em relação a frita sem aditivo. A dureza e durabilidade química praticamente não foram alteradas.

5.3.18. FRITA 620 + SnO_2

A matização foi efetiva. Pela adição crescente de estanho a perda de massa foi reduzida, mas sua porosidade aumentada, embora, com relação à frita sem aditivo, a porosidade tenha sido significativamente reduzida. Os difratogramas obtidos para 2 e 10% SnO_2 , indicaram a presença predominante de fase amorfa para 2% SnO_2 , mas para 10% SnO_2 houve significativa cristalização, pela presença de silicato de zircônio (figuras 36 e 37, respectivamente).

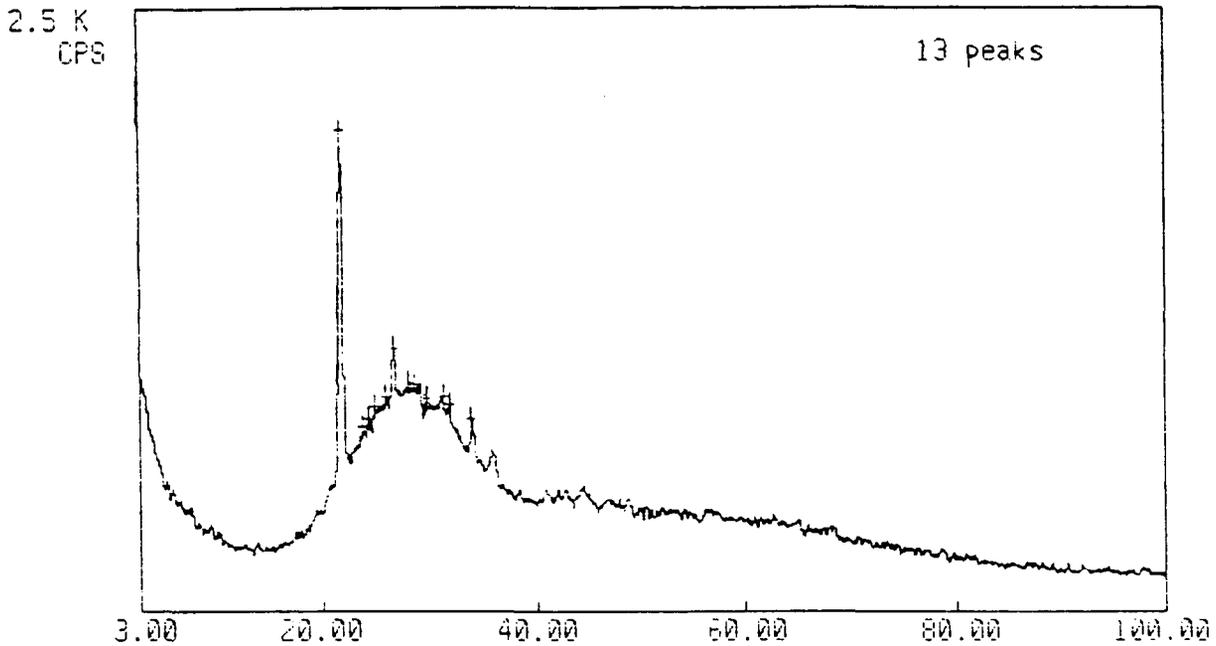


FIGURA 36 - Difratoograma da frita 620 com adição de 2% SnO_2 , contendo principalmente fase amorfa.

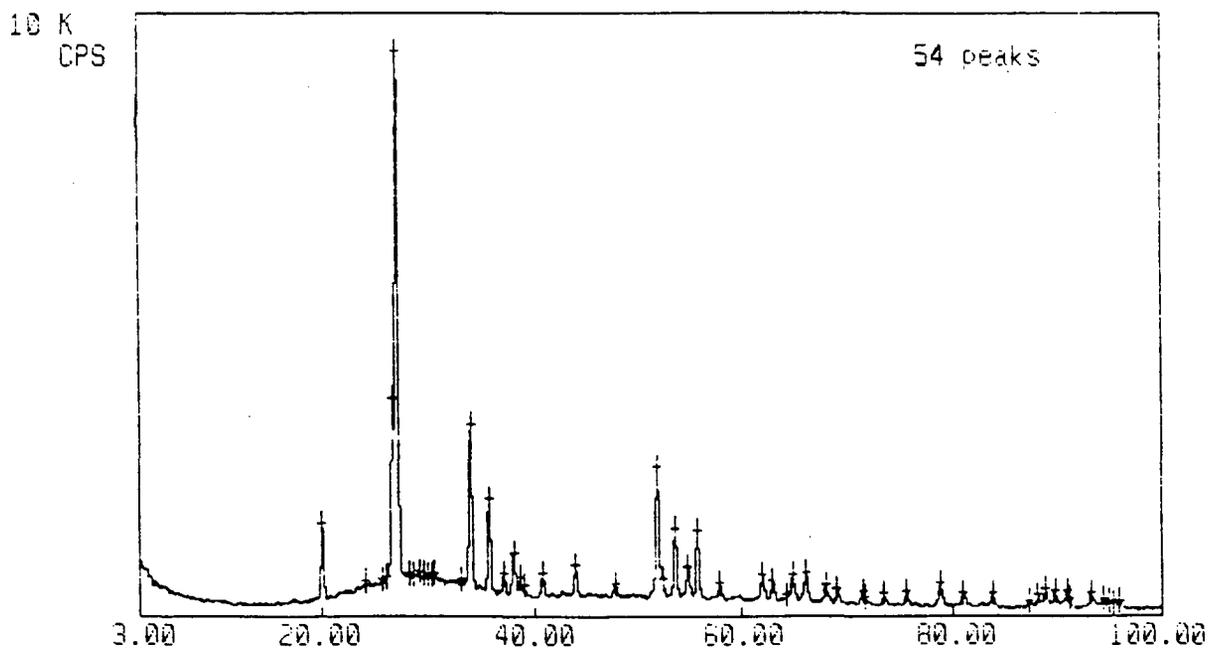


FIGURA 37 - Difratoograma da frita 620 com 10% SnO_2 , contendo principalmente silicato de zircônio.

A durabilidade química não foi alterada. Houve um decréscimo da dureza quando Sn 10% é adicionado a esta frita, sendo que para menores teores não houve modificações.

5.3.19. FRITA 620 + ZNO

Sua superfície apresenta altíssima quantidade de furinhos maiores e menores com alta retenção de sujeira em todas as formulações, daí seus resultados da perda de massa serem errôneos. Para as adições de 2,5 e 6,5% de ZnO obteve-se menores porosidades em relação a frita 620 sem aditivo. A durabilidade química foi fortemente piorada com adições superiores a 6,5% de ZnO, com o mesmo teor alcançou-se elevada dureza em relação à frita 620.

5.3.20. FRITA 620 + SiO₂

Adições crescentes de quartzo melhoraram as superfícies dos vidrados formulados, proporcionando menor quantidade de furinhos. Sua perda de massa foi diminuída em ambas as granulometrias. Obteve-se acentuada porosidade interna, com resultados similares à frita 620 sem aditivo. A durabilidade química não foi afetada, observando-se o forte efeito do quartzo na fase vítrea. O resultado de dureza foi aumentado com a adição de QP 15%.

5.3.21. FRITA 620 + WOLLASTONITA

A wollastonita intensificou a matização do vidro, retirando o seu brilho originalmente existente. Houve acentuada perda de massa e elevada porosidade superficial. Adições dos teores da wollastonita WE acarretam em pequena diminuição da porosidade. A wollastonita WV possui em sua superfície elevada quantidade de furos grandes, tendo uma boa superfície apenas com WV 30%, porém, ambos teores levam a alta retenção de sujeira. A porosidade retida alcançou valores inferiores a frita 620 (excessão WV 30%). A resistência química para adições de 30% (ambos aditivos) e WE 22% foram alteradas frente ao ataque ácido. A dureza foi significativamente aumentada para WE 30% e WV 15%.

5.3.22. FRITA 620 + $ZrSiO_4$

A adição de silicato de zircônio micronizado (ZrMO) teve maior influência em relação ao efeito de matização quando comparado a adição de silicato de zircônio - 250mesh (Zr). Os resultados da perda de massa mostraram valores significativamente menores, em relação a frita 620. Sua porosidade também foi diminuída, alcançando ótimo valor com Zr 18%. Os difratogramas de algumas amostras, quando da adição de ZrMO 18 e 25%, indicaram a presença de principalmente silicato de zircônio. A análise por microscopia eletrônica de varredura da amostra com 18% $ZrSiO_4$ (figura 38) evidenciou partículas de diferentes tamanhos e formas, dispersas heterogeneamente na matriz. Os resultados obtidos por EDX indicaram que a

matriz compõe-se principalmente de silício e em menores teores Ca/ Al/ Na/ Zr e K; as partículas claras constituem-se unicamente de zircônio e silício em grandes proporções e as partículas escuras principalmente de silício e em baixíssimos teores Al e Ca, conforme figura 39.



FIGURA 38 - Microscopia eletrônica da frita 620 com adição de 18% de $ZrSiO_4$.

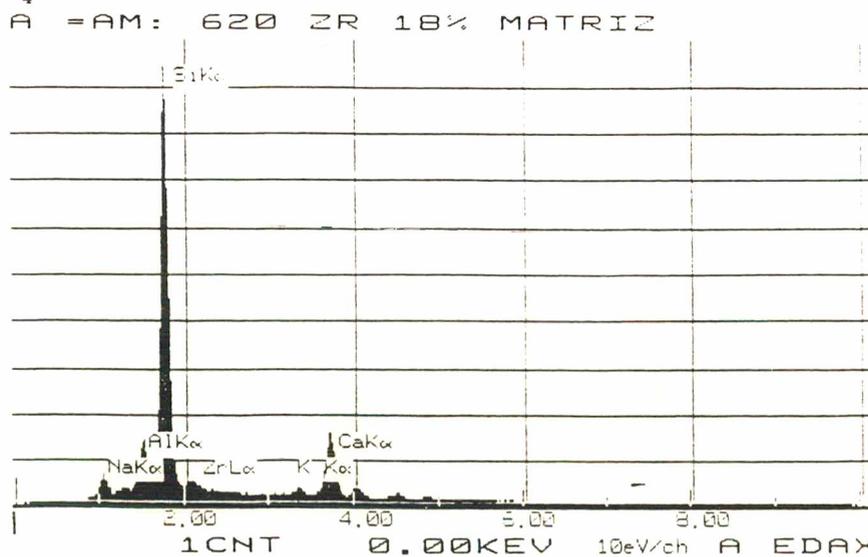


FIGURA 39 - Difratogramas obtidos por EDX da frita 620 com adição de 18% de $ZrSiO_4$; matriz (a), partículas claras (b) e partículas escuras (c).

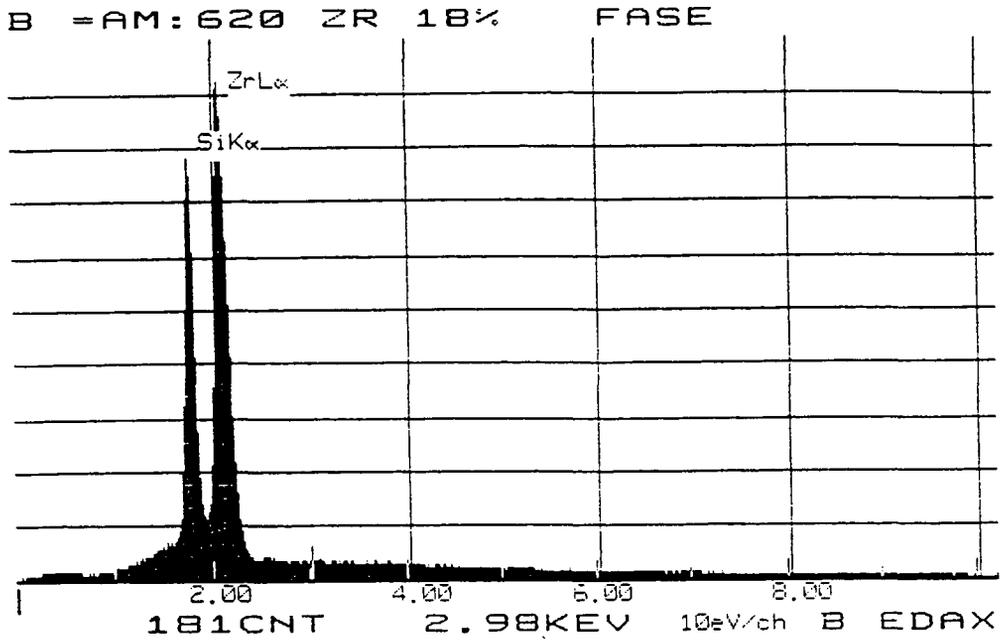


FIGURA 39 - Continuação, (b) partículas claras.

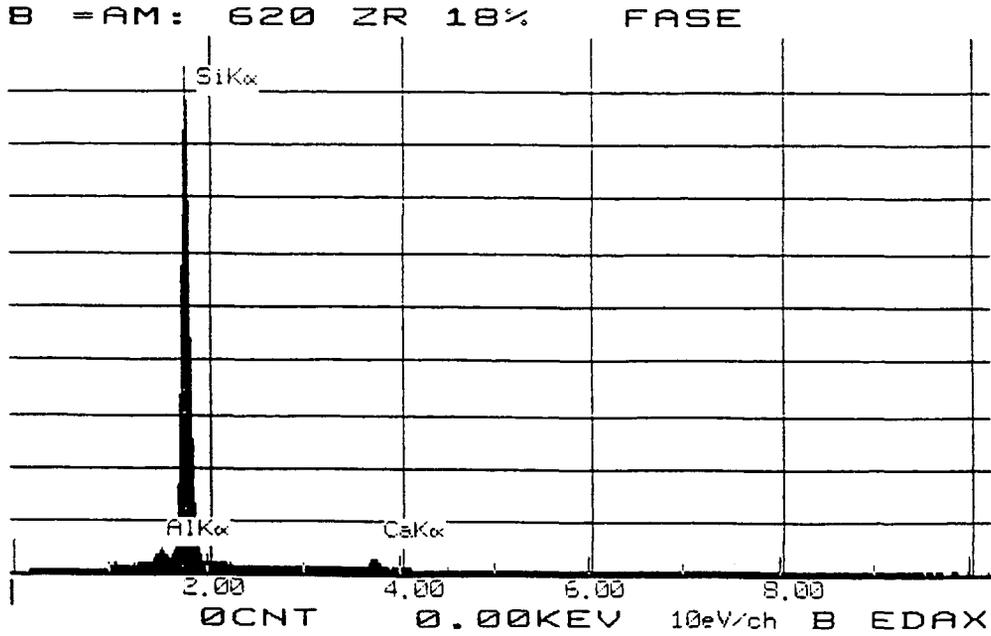


FIGURA 39 - Continuação, (c) partículas escuras.

O vidro com silicato de zircônio têm comportamento excelente frente a resistência química e no aumento da dureza para Zr 25%.

5.3.23. FRITA 620 + Al_2O_3

A alumina foi efetiva em aumentar o efeito da matização, observando-se total perda de brilho a 10%. Obteve-se excelentes resultados da perda de massa em todas formulações, em relação a frita sem aditivo.

Os difratogramas dos vidrados AlP 7% e 10% constataram principalmente a presença de silicato de zircônio em suas constituições, tendo maiores intensidades com a maior adição.

A porosidade também decresceu quando comparada a frita 620, porém ainda é alta, como mostra a sua distribuição do tamanho de poros (figura 35), apresentando alta retenção de sujeira após abrasão, pela adição de 10% deste aditivo. A alumina alterou drasticamente a resistência química, principalmente ácida, para ambas as granulometrias, porém afetou pouco os valores de dureza (excessão AlP 10%).

5.3.24. FRITA 620 + CORINDON

Assim como a alumina, o coríndon também foi efetivo em aumentar a matização, obtendo-se total perda de brilho a 15%. Obteve-se bons resultados da perda de massa e alta porosidade retida (menores do que a frita 620), com alta retenção de sujeira a 15%. A amostra apresentou composição

mineralógica contendo principalmente silicato de zircônio e coríndon.

A adição de coríndon a frita mate 620 mostrou principalmente uma baixa resistência ácida, e diminuição de sua dureza (excessão COR 15%).

Não há dúvidas que, pelos resultados atualmente expostos, a adição de aditivos à frita 164 apresentaram os melhores resultados no somatório geral das propriedades finais obtidas, seguindo-se os resultados da frita 1041 e 620. A figura 40 (a,b,c) resume através do gráfico de barras os dados da perda de massa - caracterizando a resistência à abrasão - quando da adição dos aditivos, nos três teores formulados às fritas 164 / 1041 / 620.

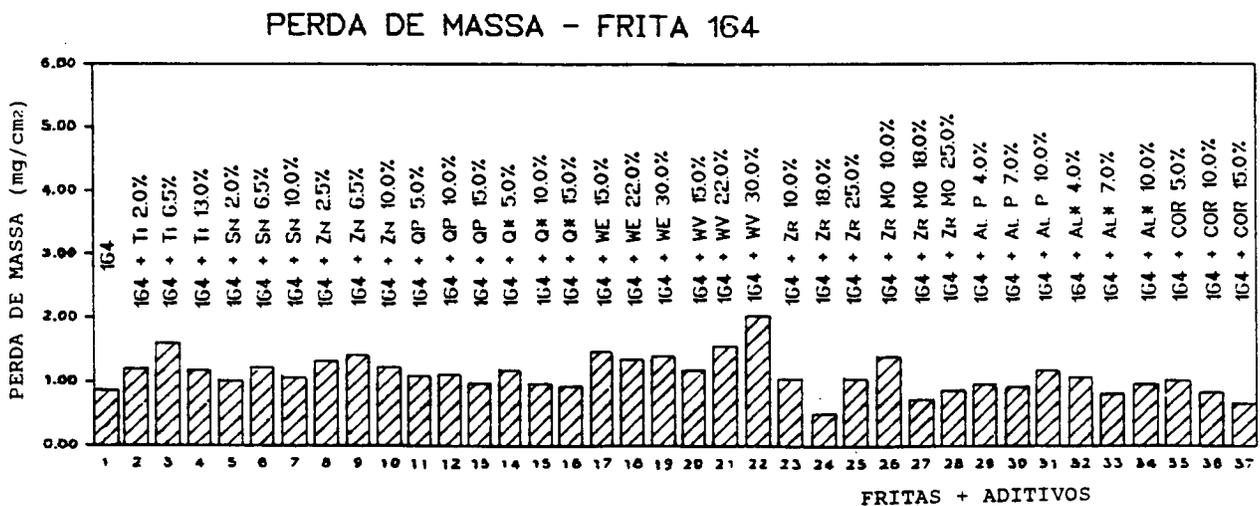


FIGURA 40 - Perda de massa (mg/cm^2) do vidro 164 + ADITIVOS.

PERDA DE MASSA - FRITA 1041

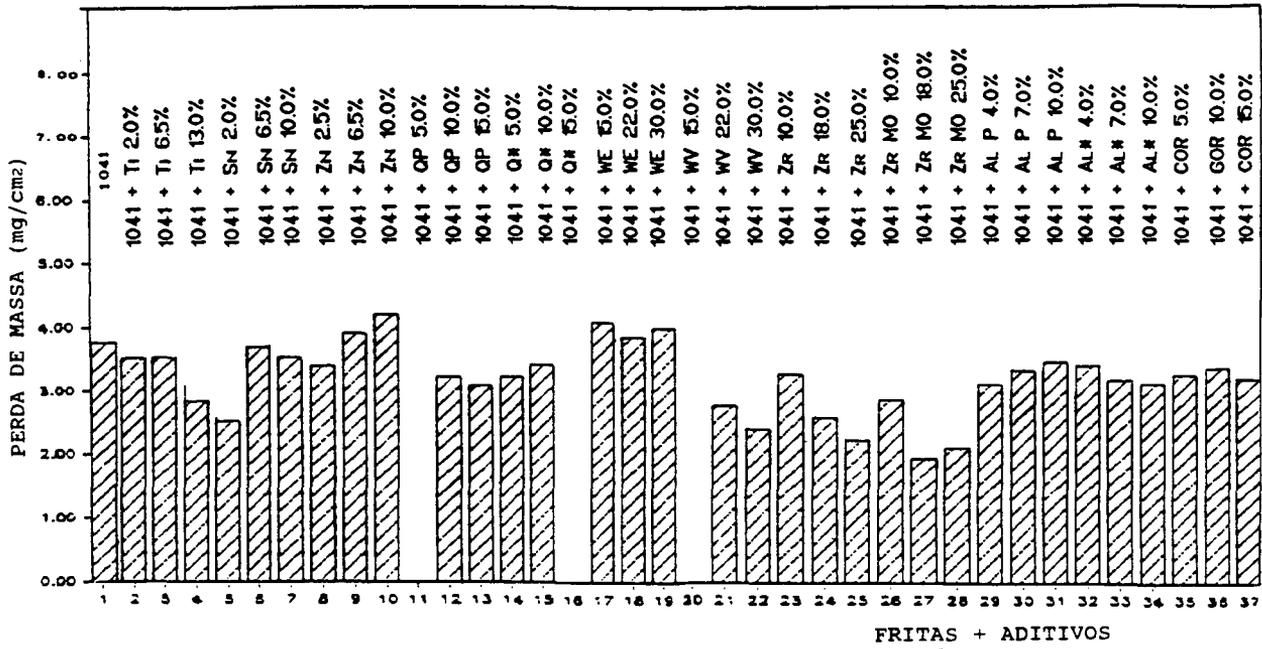


FIGURA 40 - Continuação, vidrado 1041 + ADITIVOS.

PERDA DE MASSA - FRITA 620

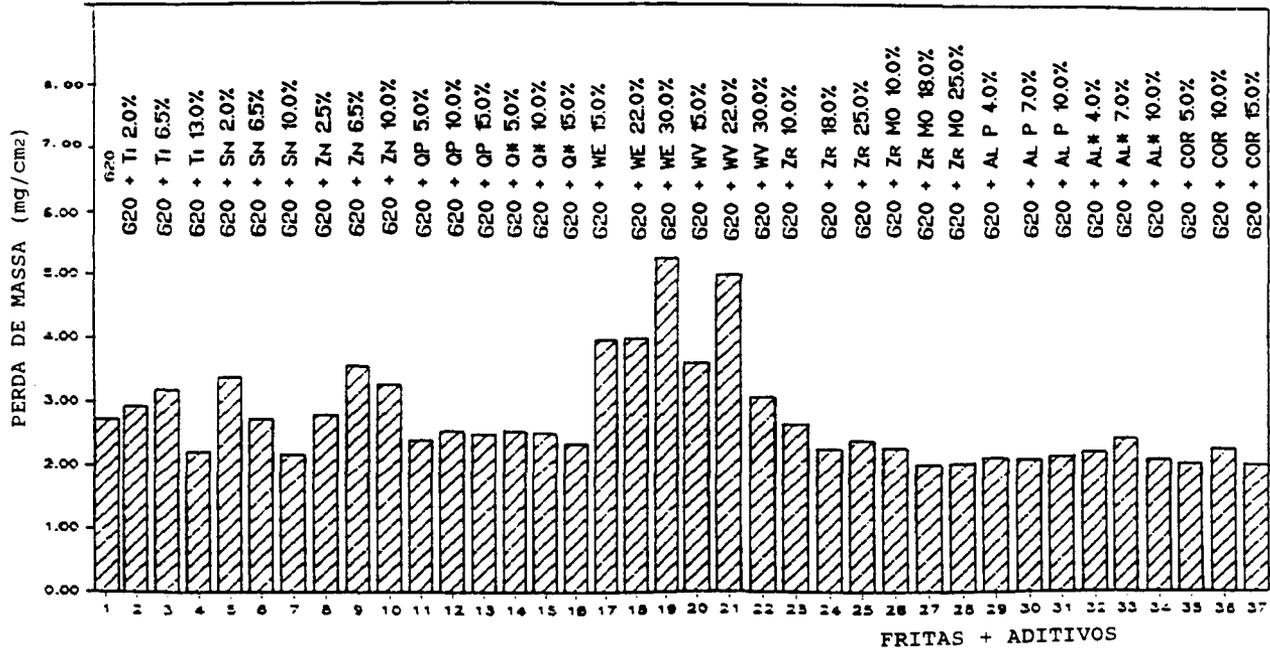


FIGURA 40 - Continuação, vidrado 620 + ADITIVOS.

A tabela XII apresenta uma classificação, em ordem crescente, dos principais resultados do efeito dos aditivos junto às fritas, numa análise global de suas propriedades.

TABELA XII - Classificação dos principais resultados obtidos, quanto ao Efeito dos Aditivos numa análise global de suas propriedades para as 3 fritas analisadas em ordem crescente.

FRITA 164	FRITA 1041	FRITA 620
164 + Zr 18%	1041 + ZrMO 18%	620 + Zr 18%
164 + Al* 10%	1041 + COR 15%	620 + ZrMO 18%
164 + Ti 2%	1041 + Al* 7%	620 + ZrMO 25%
164 + Sn 2%	1041 + Al* 10%	620 + Zr 25%
164 + Al* 7%	1041 + Al* 4%	620 + Al* 4%
164 + COR 10%	1041 + Ti 2%	620 + Sn 6%

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões e sugestões:

- As propriedades estudadas neste trabalho: resistência à abrasão, caracterizada pelo método PEI/154; porosidade; resistência química e dureza; são propriedades independentes entre si. Não se pode estabelecer uma perfeita relação entre as mesmas. Explica-se o fato, devido a heterogeneidade do vidrado após sua queima. A distribuição de seus componentes é aleatória, com elementos que se solubilizam parcial ou totalmente, caracterizando estruturas irregulares e desordenadas. Alguns resultados apresentaram contradições, como exemplo em uma mesma amostra, pequena porosidade, elevada dureza e perda de massa.

- Os resultados da 1ª fase mostram que as Fritas Opacas - brancas de Zr - apresentam um comportamento excelente frente a resistência à abrasão, com perda de massa entre 0,91 à 2,72 mg/cm². As Fritas

Transparentes - alcalinas cristalinas - têm resultados aceitáveis em relação a resistência à abrasão, obtendo-se perda de massa variando de 3,16 à 3,94 mg/cm². Comparando seus resultados de porosidade com as fritas opacas pode-se concluir que, embora as fritas transparentes apresentem maior perda de massa, alguns resultados possuem menor fração de poros retidos, ou ainda, melhor degazeificação durante o ciclo de queima. As Fritas Mate - Ca e Zn - apresentam alta porosidade retida na película do vidro, além de obter textura diferenciada em relação as demais; microrugosidade superficial, a qual é causa de alta retenção de sujeira. Devido a este parâmetro, houve influência nos dados de perda de massa os quais variaram de 1,86 à 3,93mg/cm².

- Quando da adição de aditivos às fritas selecionadas, a frita opaca 164 também mostra, em geral, os melhores resultados, frente a resistência à abrasão, porosidade, resistência química, textura superficial e dureza. Segue-se as fritas transparentes e mates. Existe a dependência da porcentagem ótima a ser adicionada às fritas, porém os aditivos que apresentam maior eficiência são: silicato de zircônio, dióxido de titânio, óxido de alumínio 325mesh, óxido de estanho e coríndon.
- Como foi visto anteriormente a resistência química de vidrados depende da fase vítrea e dos componentes cristalinos formados na superfície cerâmica. A maior ou menor dissolução dos aditivos na fase vítrea depende da composição, grau de cristalização e granulometria dos aditivos, proporção de fritas, temperatura máxima e tempo de permanência (ciclo de queima). O efeito dos aditivos, junto as fritas opacas, apresentam um

excelente comportamento em relação ao ataque ácido e básico. As fritas, transparente e mate, perante determinados aditivos, apresentam estruturas mais frágeis com conseqüente resistência aos ácidos e álcalis variáveis, dependentes da porcentagem do aditivo adicionada em tais fritas. Constata-se que o silicato de zircônio (ambas granulometrias) e óxido de estanho são os únicos aditivos com comportamentos excelentes quanto a resistência química, frente as três fritas analisadas. Os demais aditivos apresentam excelentes resultados, em relação à resistência química para as seguintes situações:

AlP/ Al*/ COR junto às fritas 164 e 1041; QP/ Q* junto às fritas 164 e 620; WE/ WV junto à frita 164 e Ti junto à frita 620.

- A possível correlação entre certos minerais e a resistência à abrasão de vidrados, conduziu neste trabalho a identificação de determinadas composições utilizando-se das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica. Os resultados de algumas composições vidradas mostram principalmente, a presença de silicato de zircônio, porém é importante observar a natureza da fase vítrea formada. A continuação de estudos, caracterizando especificamente sua influência nas fritas, poderá alcançar excelentes perspectivas na formulação de vidrados com alta resistência à abrasão, em conjunto com as demais propriedades. A comparação das micrografias (figuras 24, 31 e 38) em que se adicionou 18% de silicato de zircônio às três fritas, constata-se uma distribuição aleatória de partículas na matriz, de diferentes tamanhos e formas, algumas compondo toda a estrutura e outras dispersas deixando regiões abertas da matriz, porém todas composições apresentam excelentes propriedades.

Dentre estas, a frita 164 obteve os melhores resultados com sua microestrutura contendo silicato de zircônio finamente disperso e distribuído uniformemente por toda a matriz. Este fato abre caminhos ao estudo mais detalhado, utilizando microscopia eletrônica de varredura, aliado a influência dos aditivos no vidrado cerâmico.

- Observou-se que a principal influência da distribuição granulométrica foi com relação a porosidade do vidrado e não com relação a perda de massa. Tal efeito foi observado, principalmente para os aditivos QP/Q*, Zr/ZrMO e AlP/Al*, em relação a frita estudada. Adições de quartzo 325 mesh (Q*) e ZrMO (micronizado) à frita 164, teve como resultados, um aumento de suas porosidades, sendo maiores em relação a iguais adições de QP e Zr respectivamente. Porém, o contrário ocorreu com adições de alumina, onde a Al* (325 mesh) apresentou menores resultados de porosidades em relação a AlP. No primeiro caso acredita-se que, o menor tamanho de partícula do quartzo e silicato de zircônio favoreceram um acentuado aumento da viscosidade e tensão superficial do vidrado, influenciando consideravelmente sobre a porosidade. Já a alumina AlP, não deve ter apresentado satisfatória dissolução no vidrado durante sua queima, com consequente suspensão de suas partículas na superfície do mesmo e portanto retenção das bolhas gasosas em seu interior.

- Quanto ao método PEI/ 154 utilizado, o qual caracterizou o desgaste da superfície vidrada pela perda de massa (mg/cm^2), constata-se que a utilização de bolas de aço à 12000 giros ocasiona desgaste das mesmas com consequente incrustação (não removível) de seu resíduo nas superfícies

cies contendo alta porosidade aberta. Sugere-se o estudo da utilização de bolas de outro material mais duro, impedindo assim a influência nos resultados da perda de massa. Como complemento deste trabalho sugere-se a obtenção da classificação PEI para pisos cerâmicos, conforme a norma EN/154, partindo-se dos melhores resultados obtidos.

- A porosidade medida através do equipamento Analisador de Imagens apresenta resultados satisfatórios e perfeitamente confiáveis.
- A determinação da tensão superficial e viscosidade de um vidro, oferecem grandes perspectivas de estudos. São propriedades que influenciam na formação do mesmo durante sua queima. Faz-se necessário a qualificação das fritas e posteriormente das formulações destas, estudando-se o seu comportamento frente a estas propriedades durante diferentes temperaturas de queima. Seus resultados abrirão caminhos para a obtenção de uma perfeita formulação de vidrados, com composições ajustadas à determinada temperatura de queima, com adequados valores da tensão superficial e viscosidade, permitindo baixa porosidade (efetiva degaseificação do vidro durante o ciclo de queima), assim como menor tamanho e distribuição mais homogênea, e conseqüentemente mínima retenção de sujeira na superfície vidrada. Isto irá certamente influenciar nas demais propriedades.
- Os resultados pontuais de dureza da superfície vidrada, utilizando o método de microdureza Vickers, encontram algumas desvantagens em composições contendo muitos cristais. A medição da dureza em determina

das regiões torna-se impossível, devido ao mascaramento e conseqüente não visualização e identificação da impressão da pirâmide, impedindo sua medição precisa. Faz-se necessário a utilização de técnicas mais avançadas de medição da microdureza. Os resultados desta propriedade obtidos neste trabalho, mostram efetivo aumento da dureza quando da adição de aditivos à frita opaca 164 para a maioria das formulações dos vidrados, porém valores poucos significativos e dispersos, em relação as fritas, 1041 e 620. Seu estudo em conjunto com a resistência à abrasão é de grande importância para futuros trabalhos.

- A fim de se conseguir um adequado controle de qualidade no produto final, torna-se importante a análise química das fritas e matérias-primas, utilizando-se as técnicas de fluorescência de raios X ou absorção atômica. A determinação das porcentagens dos óxidos que compõem a mistura, dão o ponto de partida para se chegar a outras fontes de informações de grande utilidade e assim à resolução de problemas rotineiros dentro da indústria. A partir da análise química pode-se estudar a fórmula de carga ou Fórmula de Seger, que nos fornece dados da fundibilidade de uma frita ou vidrado. Sua utilização junto ao emprego de diagramas ternários permitirá um melhor controle da composição final dos vidrados, obtendo-se propriedades mais estáveis e com seus defeitos minimizados.
- Atualmente é imprescindível a utilização das técnicas de análises com Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica, aliado ao estudo dos diagramas de fases. A caracterização da microestrutura dos vidrados, os

quais são compostos de uma mescla de vários aditivos e matérias-primas de diversas naturezas mineralógicas, granulometrias e texturas não uniformes e perfeitas, permite a obtenção de importantes informações sobre: homogeneidade do vidrado, conteúdo de fase vítrea em relação a fase cristalina, defeitos, grau de solubilidade química, composição química, etc. Tais informações são as ferramentas fundamentais para um estudo detalhado do desgaste ocorrido em superfícies de pisos cerâmicos, como: a porosidade aberta com consequente retenção de sujeira, fragilidade de determinadas estruturas a certos ataques por álcalis ou ácidos, defeitos superficiais, problemas de cores, etc. e muitos outros problemas rotineiros comumente encontrados nas indústrias cerâmicas. Um perfeito controle de qualidade dos produtos finais conquistará o consumidor, garantindo um mercado cada vez maior.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CARANI, G. Bella, dura e resistente. CER,MAGGIO, pp 29-31, 1986.
- [2] Classificação de pisos - Como adaptar o revestimento ao ambiente. Suplemento Pini de Revestimentos, 1984.
- [3] ROODHORST, K. Rapporto sulla resistenza all'abrasione degli smalti per ceramica. Ferro Holland B.V., Rotterdam, pp 120-8.
- [4] EPPLER, R. A., Glazes and Enamels. Glass Science and Technology, vol.1, pp 301-337, 1983.
- [5] NAVARRO, J.E. MEDALL F.M., FERRANDIS, M,J.J. Resistencia a la abrasion de superficies esmaltadas. Instituto de Tecnologia Ceramica Universidad de Valencia, Castellón, 1983.
- [6] PAGANO, M. Determination of the Abrasion Resistance of Glazed Ceramic Floor Tiles. Interceram, NR.3, pp 306-7, 1979.
- [7] ROUSE, C.G., TOFOLLI, S.M., ZUCCHINI R.R. Estudos da resistência à abrasão de cerâmicas, vidros e vitro-cerâmicas. Cerâmica, 34 (222) pp 115-9, julho 1988.

- [8] Controles en las materias primas ceramicas. AICE, Castellon, pp 44-56, 1988.
- [9] BATSCHWAROV, S. Ceramic Glazes. Wiesbaden, Berlin, 1988.
- [10] Matérias-primas usadas em cerâmica. Anuário Brasileiro de Cerâmica, pp 199-218.
- [11] AMARANTE Jr., A. Vidrados. SENAI, São Paulo, 1972.
- [12] TAYLOR, J.R., BULL, A.C. Ceramic Glaze Technology. Institute of Ceramics, 1986.
- [13] Pigmentos Ceramicos e Vidrados. Apostila da Indústria Porto Bello.
- [14] NORTON, F.H. Vidriados. Cerâmica Fina, pp 185-290.
- [15] Esmaltação. Manual SACMI.
- [16] MAGRINI, F., BRUNETTI, P. Ruolo della viscosita' e della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine e degli smalti ceramici. Colorificio Bonaca, Cannara Umbra, pp 94-102.
- [17] Propriedades de esmaltes cerâmicos. Asociación de Investigación de la Universitat de Valencia - AICE, 1988.
- [18] PARMALLEE, A.W. Ceramic Glazes.

- [19] FELÍU, C., IBAÑES, M.J., MORENO, A., CARCELLER, J.V. Análisis de algunos factores relacionados con la degradación por abrasión de baldosas cerámicas esmaltadas. Instituto de Tecnología de la Universitat de Valencia, Castellon.
- [20] KOCH, W.J., HARMAN C.G., O'BANNON L.S. Some physical and chemical properties of experimental glazes for vitrified institutional whiteware. J. Am. Ceram. Soc., 33:1 ,1950.
- [21] ROBERTS, W. The micro-indentation hardness of glazes. Trans. Brit. Ceram. Soc., 64:33, 1965.
- [22] VAN DER KLUGT, L.J.A.R. The abrasion resistance of floor tiles. Interbrick, vol. 5, No.1, 1989.
- [23] Abrasion resistant glazes for floor tiles. Reibold & Strick, Cologne W-Germany, Intercceram NR.1, pp 52-53, 1977.
- [24] APARICI, J. MORENO, A. Estudio de la porosidad en esmaltes de monococcion para pavimento. Esmalglass, S.A. y Instituto de Tecnología Cerámica, Castellon.
- [25] RIBAS, H.I. Resistência ao desgaste de metais duros sem cobalto. Universidade Federal de Santa Catarina, 1991.
- [26] LEAL, L.C.M. Tribologia. Universidade Federal de Santa Catarina, 1985.

- [27] SAINZ, J.G. Características fisico-químicas de los esmaltes cerámicos y su influencia en la calidad de los revestimientos y pavimentos cerámicos. I Congreso Mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico - QUALICER.
- [28] GILL, L.D., ROMANO Jr., J.D. Abrasion resistance of ceramic glazes. Ceramic Bulletin, vol.57, No.9, pp 796- 797, 1978.
- [29] LORICI, L., BRESCIANI, A. Análisis práctica de la resistencia al desgaste de los materiales cerámicos en relación a su destinación de uso. Castellón de la Plana, 1990.
- [30] EN 154. Abrasion Resistance of Ceramic Tiles. UNE-67-154-85.
- [31] EN 122. Chemical Resistance of Ceramic Tiles. UNE-67-122-85.
- [32] OCHANDIO, E., POVO, F., BALLESTER, J. La fluorescencia de rayos X aplicada al análisis de fritas y esmaltes cerámicos. Instituto de Tecnología Cerámica de la Universitat de Valencia, Técnica Cerámica, N.174.
- [33] NAVARRO, J.E.E., FUSTER, M.M., MARQUES, S. La difracción de rayos X aplicada a las materias primas cerámicas. Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia.
- [34] RINCON, J.M. La microscopia electrónica analítica como microlaboratorio al servicio del control de calidad de los azulejos

y pavimentos ceramicos. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 1990.

- [35] LLANES, M.D., JUNCOSA, E., SEGURA, A., MARCO, J.J. Estudio de las reacciones de diversas materias primas con algunas de las fritas mas comunes, Técnica Cerámica, No.102, pp 671-688.
- [36] NAVARRO, J.E.E., MEDALL, F.N., FERRANDIS, M.J.J. Resistencia al ataque quimico de superficies esmaltadas. Instituto de Tecnología Cerámica, Universidad de Valencia., Técnica Cerámica, No.159, pp 574-580.
- [37] COES Jr.,L. Abrasives. New York, 1971.
- [38] EITEL, W. Silicate Science. Academic Press, vol.2, 1965.