

MONOQUEIMA DE PORCELANAS ESMALTADAS EM FORNO DE MICRO-ONDAS

João Paulo C. Fernandes; Rodolfo F. K. Gunnewiek; Ruth H. G. A. Kiminami
Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas - LaDProM
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905
ruth@power.ufscar.br

RESUMO

A utilização da energia de micro-ondas no processamento de materiais cerâmicos apresenta vantagens quanto ao tempo de processo e homogeneidade microestrutural. Esse trabalho tem como objetivo estudar a monoqueima de porcelanas de decoração esmaltada em um substrato de geometria complexa utilizando o aquecimento ultrarrápido híbrido por micro-ondas. As peças foram conformadas por colagem de barbotina e, ainda a verde, esmaltadas por imersão e sinterizadas pelo processo de monoqueima em forno convencional e em forno de micro-ondas. As peças sinterizadas por micro-ondas apresentaram características físicas, como aparência da superfície, adesão do esmalte, densidade aparente e resistência mecânica igual ou superior ao processo convencional de sinterização em apenas 24 minutos, equivalente a menos de 10% do tempo utilizado na sinterização convencional.

Palavras-chave: porcelana esmaltada, monoqueima, micro-ondas

INTRODUÇÃO

Durante 50 anos, as micro-ondas foram utilizadas em diversos setores, como comunicação, terapia médica, secagem de madeira, vulcanização de borrachas e na indústria de alimentos. O uso de micro-ondas na síntese e

processamento de cerâmicas, polímeros, metais, vidro e compósitos vem ganhando muito destaque devido à eficiência e rapidez do processo, obtendo-se produtos equivalentes ou superiores aos obtidos por técnica convencional aliado à economia de tempo e conseqüentemente de energia⁽¹⁾. O grupo de pesquisas da Prof^a Dr^a Ruth Kiminami, LaDProM/DEMa/UFSCar foi um dos pioneiros no país a estudar o processamento de cerâmicas utilizando energia de micro-ondas, tendo obtido vários sucessos na síntese de nanomateriais e compósitos, bem como na sinterização de cerâmicas⁽²⁻⁷⁾ e mais recentemente na produção de porcelanas esmaltadas utilizando a energia de micro-ondas.

A preocupação em redução de gastos energéticos cada vez mais tem pressionado o setor de processamento cerâmico a desenvolver e utilizar técnicas rápidas e eficientes na produção de cerâmicas de alta qualidade. Cerâmicas convencionais esmaltadas têm sido obtidas pelos processos de biqueima e monoqueima. Na biqueima as peças cerâmicas são submetidas a dois tratamentos térmicos distintos. O suporte cerâmico é sinterizado e em seguida passa pela esmaltação e ocorre novamente a sinterização em menor temperatura para não comprometer o corpo cerâmico, estabilizando os esmaltes e as decorações aplicadas no suporte. Na monoqueima são sinterizados tanto o suporte cerâmico como o vidro em um único processo. Neste tratamento térmico ocorre a consolidação do suporte e a estabilização do vidro simultaneamente, proporcionando melhor interação, e melhora da resistência da peça. Utiliza-se somente um forno para o processo designado por monoqueima, diminuindo os custos econômicos da fabricação dos produtos cerâmicos comparados com a biqueima. Normalmente a monoqueima das porcelanas é feita em fornos contínuos ou intermitentes em tempos de processamento entre 5 e 8 horas, dependendo da composição, geometria e dimensões da peça⁽⁸⁻⁹⁾. No entanto o processo não é tão simples já que existe certa dificuldade no processamento simultâneo do vidro e substrato devido às suas distintas características cinéticas durante o processamento. O substrato base requer temperaturas mais elevadas e tempos maiores de processamento para atingir as propriedades desejadas de resistência mecânica e porosidade, enquanto que o esmalte requer temperatura e tempos menores de processamento. A dificuldade é agravada quando produtos de geometria

complexa, sendo o substrato uma porcelana, devem ser esmaltados e processados por monoqueima.

Defeitos podem ocorrer durante o processamento tanto no substrato base (peça frágil ou pouco porosa, dificultando a adesão do vidrado) como no vidrado (bolhas, picados, fissuramento e enrolamento) e evoluem principalmente durante a sinterização, devido à temperatura e tempo de processamento inadequado⁽⁸⁾. O controle da temperatura do forno é mister quando o objetivo é obter peças perfeitas e a diminuir gradientes no forno e na própria peça. Porém, o processamento convencional ainda é dificultoso em manter a homogeneidade de temperatura, além de dispendioso em se falando do aquecimento da peça.

Uma alternativa é o processamento de monoqueima de porcelanas por micro-ondas visando ainda a redução do tempo de processamento sem comprometer as propriedades finais das peças. Na queima por micro-ondas a transferência de calor dá-se de forma homogênea e praticamente instantânea, dependendo basicamente apenas da frequência da radiação, da temperatura e da permissividade elétrica do material. Normalmente, as cerâmicas a temperaturas baixas são transparentes às micro-ondas, absorvendo-as apenas quando se atinge certa temperatura crítica. Esse problema pode ser contornado pela sinterização híbrida, em que um elemento de aquecimento (por resistência ou susceptor) aquece previamente o material. Os processos difusionais ocorrem de maneira acelerada quando o material é processado por micro-ondas⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

As porcelanas são sistemas complexos devido às interações entre seus multicomponentes⁽¹²⁾ tais como reações, mudança de fase, formação de fase líquida e, embora o processamento convencional seja bem estudado, o processamento de porcelanas e esmaltes por micro-ondas ainda carece de publicações. Menezes e outros⁽⁶⁾ foram bem sucedidos em processar porcelanas das mais diversas (dentárias, sanitária e elétrica) por micro-ondas em tempos curtos de 6 a 10 minutos obtendo-se corpos com excelentes propriedades físicas. Das *et al*⁽¹³⁾ foram também bem sucedidos ao processar por micro-ondas um vidrado para recobrimento de liga metálica.

Apesar do crescente interesse no processamento de cerâmicas por micro-ondas, pouco se encontra a respeito de estudos na sinterização de

cerâmicas tradicionais utilizando-se de fornos de micro-ondas e não há publicações sobre monoqueima de porcelanas esmaltadas por micro-ondas.

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi estudar a monoqueima de porcelanas esmaltadas em um substrato de geometria complexa (coelho) utilizando o aquecimento ultrarrápido híbrido por micro-ondas. A monoqueima convencional também foi avaliada visando uma comparação com os obtidos por micro-ondas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A massa utilizada neste estudo foi fornecida por uma empresa de Cerâmica de Porto Ferreira. Essa massa foi conformada por colagem de barbotina em moldes de gesso. As peças de geometria complexa, no formato de coelhos com detalhes a serem avaliados após a queima, apresentavam tamanho de, aproximadamente, 6,5 x 2,5 x 6,0 cm. As peças foram previamente secadas em estufa, esmaltadas ainda a verde por imersão e novamente secas, conforme realizadas na empresa. O aspecto da peça a verde pode ser visto na figura 1. Foram também conformadas por colagem de barbotina, com a mesma massa, amostras em forma de barras de dimensões 6 x 50 x 13 mm para caracterização quanto à resistência mecânica.

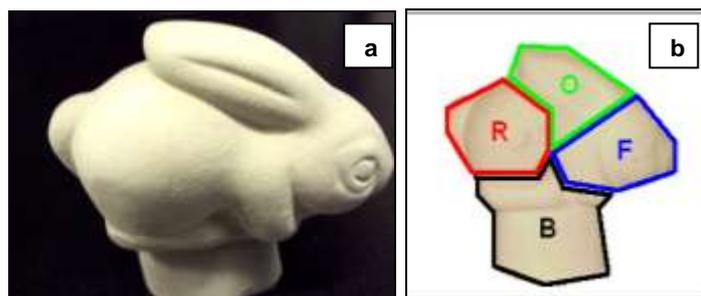


Figura 1 – Peça de geometria complexa em formato de coelho a verde (a) e (b) classificação segundo local na peça (R) Rabo, (O) Orelha, (F) Focinho e (B) Base.

As peças foram sinterizadas em forno de micro-ondas a 2,45GHz e 2kW (Cober Electronics, MS6K). Para estudo preliminar das condições de queima, as amostras sem esmalte foram sinterizadas em micro-ondas em

temperaturas de 900 a 1200°C, com incrementos de 100°C, em taxas de aquecimento de 50°C/min até 1000°C e reduzida para 25°C/min até temperaturas superiores, e tempo de patamar de 8 minutos. Convencionalmente, as amostras foram sinterizadas em forno convencional (Lindberg Blue M), sob taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar de 120 minutos nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200°C. Após a queima as amostras de geometria complexa foram fraturadas e classificadas segundo o local da peça, (R) Rabo, (O) Orelha, (F) Focinho e (B) Base, como apresentado na figura 1b. Essa classificação foi necessária para avaliar a uniformidade da queima e propriedades após sinterização convencional e por micro-ondas.

As peças obtidas [(R) Rabo, (O) Orelha, (F) Focinho e (B) Base] foram então pesadas e fervidas por duas horas, resfriadas e pesadas as massas imersa e úmida, calculando-se assim a porosidade e densidade aparente segundo método baseado no princípio de Arquimedes. Amostras foram preparadas para análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (Phillips XL30-FEG): secadas em estufa, embutidas em resina polimérica, polidas e recobertas com fina camada de ouro.

Barras sinterizadas nas mesmas condições das peças de geometria complexa foram caracterizadas mecanicamente por ensaio de flexão em três pontos (Hounsfield Tensometer), segundo a norma ASTM C674-88.

A partir da análise dos resultados obtidos, foram feitos processos de monoqueima em forno convencional e em forno de micro-ondas em temperatura de 1000°C, com patamares de 15 e 4 minutos, respectivamente. A diminuição do tempo de patamar foi necessária pela adição do esmalte. Foram analisados os aspectos visuais do esmalte e a interface esmalte/suporte por microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 2 e 3 apresentam a densidade e porosidade aparente das peças obtidas [(R) Rabo, (O) Orelha, (F) Focinho e (B) Base]. A sinterização por em micro-ondas possibilitou a obtenção de peças com valores equivalente de densidade e porosidade aparente, tomando-se a média das partes R, F, O e B para cada condição, com incremento modesto de 6,5% na densidade

aparente e decréscimo de 10% na porosidade, como podem ser vistos nas figuras 2 e 3, em patamares de apenas 7% do tempo utilizado na queima convencional. Menezes *et al*⁽³⁾ já haviam obtido valores equivalentes de densidade aparente para porcelanas, sem esmalte, processadas em forno convencional e ultrarrapidamente em micro-ondas, confirmando a eficiência do processamento por micro-ondas.

Embora a geometria da peça seja complexa, a sinterização por micro-ondas possibilitou a obtenção de peças homogêneas em qualquer condição de queima, analisada em cada uma das quatro partes da peça, apresentando um desvio inferior a 1% da densidade média e da porosidade média.

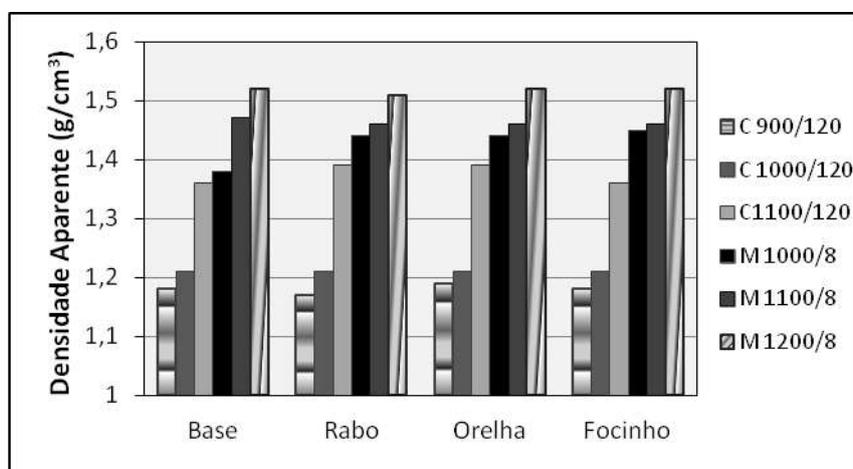


Figura 2 – Densidade aparente das partes da peça para cada condição de sinterização, onde C=queima convencional e M=queima por micro-ondas.

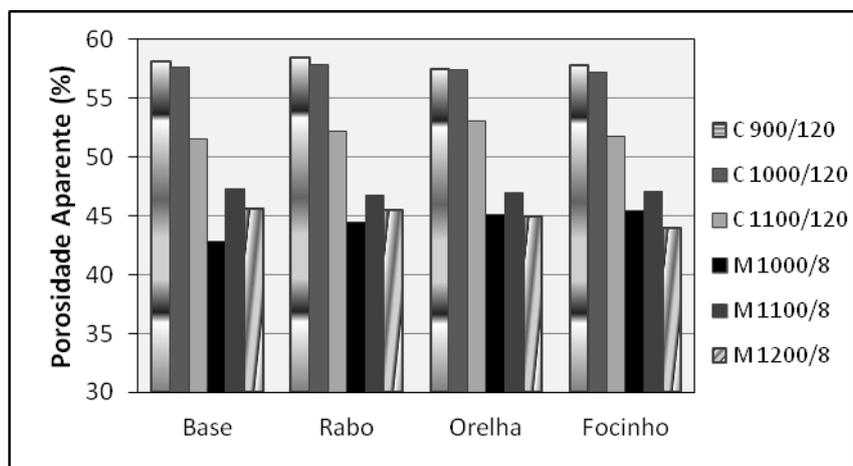


Figura 3 – Porosidade aparente das partes da peça para cada condição de sinterização. (Onde C=queima convencional e M=queima por micro-ondas)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos substratos sinterizados convencionalmente a 900, 1000 e 1100°C por 120 minutos e por micro-ondas a 1000°C, 1100°C e 1200°C por 8 minutos podem ser vistas nas figuras 4 (a) a (f).

As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura evidenciam a evolução de microestruturas homogêneas em todas as condições de sinterização. É possível verificar em ambas as condições de sinterização, por micro-ondas e convencionalmente, a formação de fase líquida e diminuição dos poros com o incremento na temperatura, bem como a presença de grãos de quartzo em qualquer temperatura. Muito embora o tempo de processamento seja 90% maior na sinterização convencional, é evidente a presença de maior quantidade de fase vítrea nas amostras sinterizadas por micro-ondas do que as sinterizadas convencionalmente, corroborando os dados de porosidade aparente da figura 3.

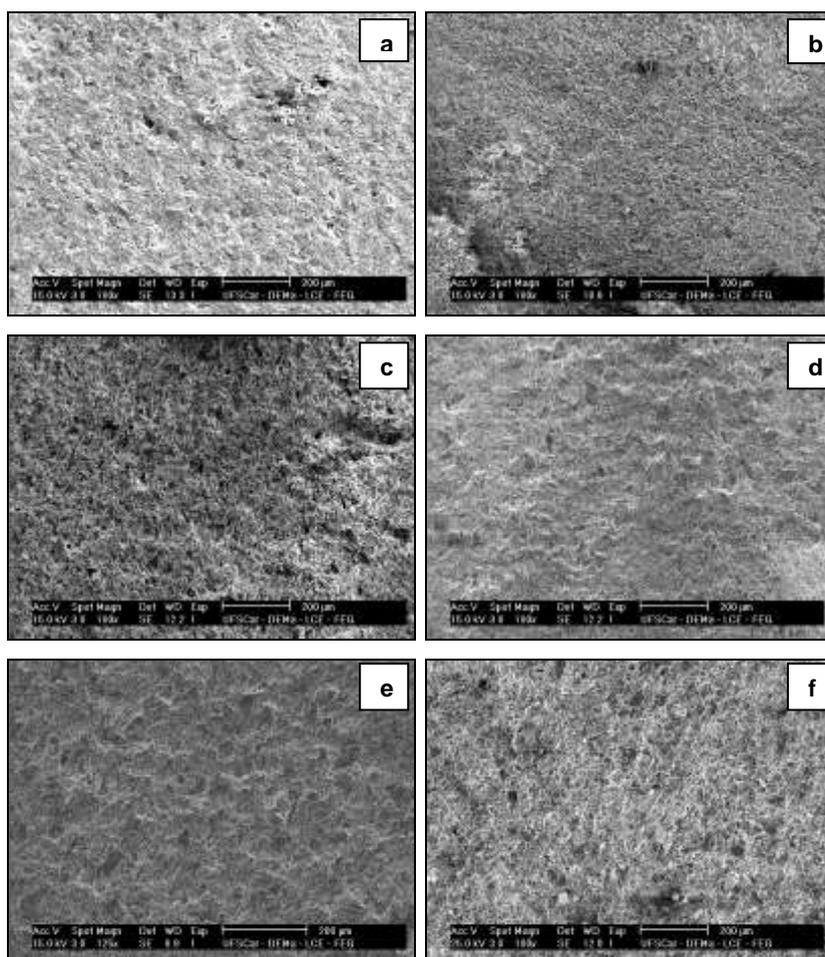


Figura 4– Microestruturas das peças sinterizados convencionalmente: a) 900°C por 120min, b) 1000°C por 120min, c) 1100°C por 120min e por micro-ondas: d) 1000°C por 8min, e) 1100°C por 8min e f) 1200°C por 8 min.

Dentre as principais decorrências da diminuição da porosidade está o aumento da resistência mecânica. A figura 5 apresenta as curvas de tensão de ruptura em função da temperatura para as barras conformadas por colagem de barbotina e sinterizadas em micro-ondas e convencionalmente. A peça sinterizada a 900°C por micro-ondas não pôde ser ensaiada por ser muito frágil. As peças sinterizadas a 1000 e 1100°C apresentam similaridade quanto às suas tensões de ruptura em ambos os processos.

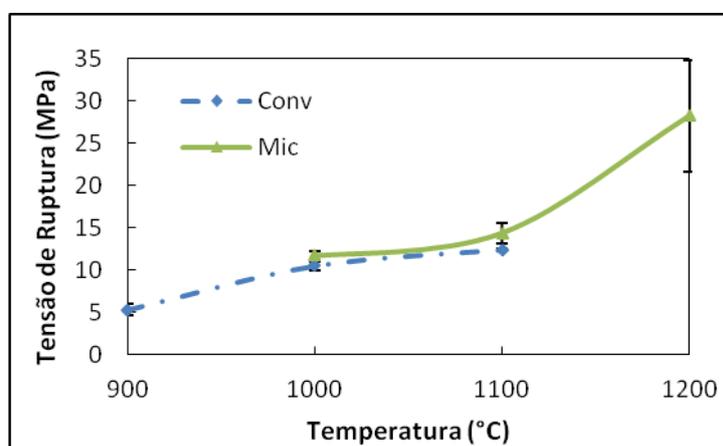


Figura 5 – Tensão de ruptura para cada temperatura de sinterização, convencional e por micro-ondas.

Prasad *et al*⁽¹⁴⁾ obtiveram resultados semelhantes em que a resistência mecânica foi equivalente em porcelanas dentárias sinterizadas por micro-ondas ou convencionalmente. Pelo processo de queima em micro-ondas foi possível obter peças com resistência mecânica de aproximadamente 15 MPa a 1100°C, equivalente ao processo convencional. Foram produzidas amostras com resistência de 25 MPa sinterizadas a 1200°C por 8 minutos a uma taxa de aquecimento de 50°C/min em micro-ondas. As peças sinterizadas por micro-ondas a 900°C por 8 minutos não obtiveram boa resistência mecânica, sendo muito frágeis, ao passo que as sinterizadas convencionalmente a 1200°C por 120 minutos desenvolveram resistência muito elevada. Essa condição de queima foi excessiva, não possibilitando acoplamento esmalte/substrato, além

de obtenção de muitas peças deformadas. Bragança e Bergmann⁽¹⁵⁾ obtiveram o mesmo valor de resistência mecânica para porcelanas sinterizadas convencionalmente a 1200°C, por 30 minutos e taxa de aquecimento de 2,5°C/min. Não foi observado o fenômeno de 'thermal runaway' em nenhuma das peças e a redução da taxa de aquecimento no micro-ondas para temperaturas acima de 1000°C se mostrou efetiva.

Embora o tempo de sinterização em micro-ondas seja curto, incluindo o patamar e as taxas elevadas de aquecimento, é possível observar na figura 3 a diminuição da porosidade nas peças sinterizadas em micro-ondas em comparação às sinterizadas convencionalmente. Uma das causas da diminuição de porosidade em porcelanas é o fechamento de poros pela evolução de fase vítrea que aparentemente foi melhorada com a utilização de micro-ondas. Além disso, a diminuição da porosidade do substrato deveria ter influenciado negativamente no acoplamento esmalte/substrato, porém as peças processadas por monoqueima em micro-ondas a 1000°C por 4 minutos apresentaram superfície com melhor acabamento, mais brilhante e completamente lisas, do que as sinterizadas convencionalmente na mesma temperatura, com patamar de 15 minutos, como pode ser visto na figura 6.

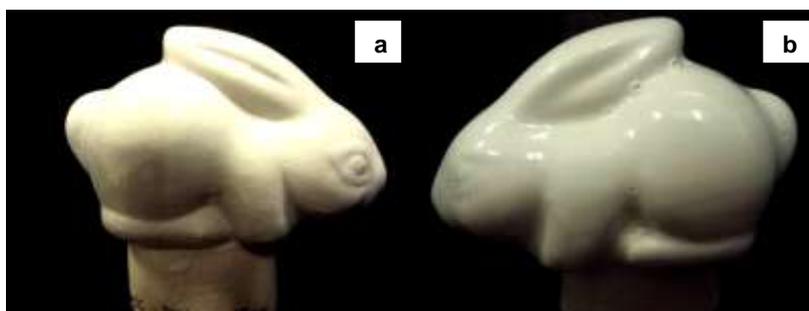


Figura 6 - Peças esmaltadas sinterizadas via monoqueima: (a) convencional 1000°C/15min e (b) por micro-ondas a 1000°C/4min.

Das *et al*⁽¹³⁾ ao processarem vidro duro para recobrimento metálico perceberam o mesmo efeito de superfície lisa quando processado por micro-ondas em comparação à superfície mais rugosa quando processado convencionalmente. O aparecimento de pequenas bolhas em regiões críticas em que há acúmulo de esmalte durante a aplicação pôde ser observada em

ambas as condições de queima⁽⁸⁾. É importante salientar que não foi aplicada camada intermediária de engobe nas peças do presente trabalho cuja principal função, além da estética, é proporcionar melhor acoplamento entre o substrato e o esmalte^(8,16).

A interface esmalte/substrato em ambos os casos são muito parecidas, como pode ser observado na figura 7 a e b, o substrato poroso possibilitou o perfeito acoplamento nas peças sinterizadas a 1000°C por 4 minutos em micro-ondas e por 15 minutos convencionalmente. O esmalte apresenta algumas bolhas microscópicas em ambas as peças e tais bolhas não influenciaram as características superficiais da peça sinterizada em micro-ondas, podendo ser descartado esse o fator do pior acabamento da peça sinterizada convencionalmente. A resistência mecânica alcançada pelas peças queimadas por monoqueima em micro-ondas e em forno convencional foi de aproximadamente 3,5MPa. A menor resistência mecânica apresentada reflete a diminuição do tempo de sinterização pela diminuição do patamar de queima, contudo, foi possível obter peças com resistência mecânica equivalente e substancial diminuição do tempo de processo por micro-ondas.

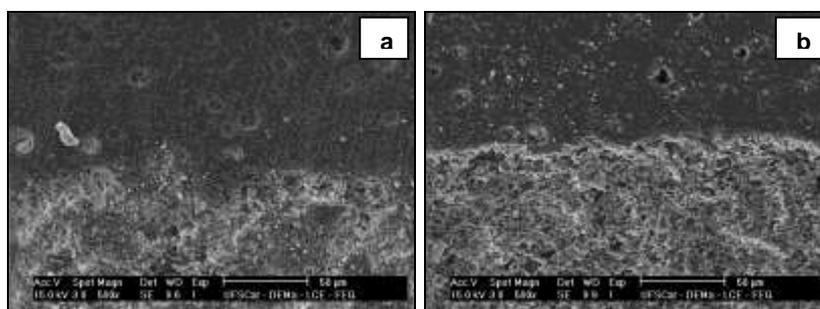


Figura 7 – Interface esmalte(superior)/substrato(inferior) do processo de monoqueima a) convencional a 1000°C por 15 minutos e b) micro-ondas a 1000°C por 4 minutos.

Assim ficou evidente que a monoqueima de porcelanas esmaltadas por micro-ondas é um processo viável e apresenta diversas vantagens frente ao processamento convencional que inclui diminuição de tempo de processamento total de 5 a 8 horas para apenas 24 minutos, totalizando menos de 10% do tempo de queima, com elevadas taxas de aquecimento de

50°C/min, obtendo-se produtos com acabamento excelente, acoplamento esmalte/substrato perfeito, inócorrência de deformação causada por gradientes térmicos durante a queima e com resistência mecânica equivalente às peças sinterizadas convencionalmente.

Foi possível processar peças de porcelana esmaltadas com geometria complexa com características homogêneas e acabamento superior ao processo convencional, com o diferencial da redução substancial do tempo de processamento, tornando-se uma alternativa inovadora para as indústrias de porcelana. Os resultados obtidos evidenciam a eficiência e viabilidade do processamento por micro-ondas de cerâmicas convencionais de alta qualidade, desenvolvidos pelo Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas (LaDProM).

CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou a viabilidade da monoqueima por micro-ondas em porcelanas esmaltadas com geometria complexa em tempo total de queima inferior a 10% do tempo de sinterização convencional, possibilitando economia de tempo e conseqüentemente energia, obtendo-se peças de porcelana de excelente qualidade.

Foram obtidas peças homogêneas, com densidade aparente superior e menor porosidade que as peças obtidas por queima convencional. A formação de fase vítrea foi mais acentuada na queima por micro-ondas, sem afetar a adesão esmalte/substrato. As peças sinterizadas por micro-ondas apresentaram superfície lisa e brilhante, enquanto as peças sinterizadas convencionalmente mostraram-se opacas e de aparência rugosa. As peças sinterizadas por micro-ondas apresentaram resistência mecânica equivalente às sinterizadas convencionalmente.

REFERÊNCIAS

(1) OGHBAEI, M., MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *J. Alloys Comp.*, v.494, p.175-189, 2010.

(2) FAGURY-NETO, E., KIMINAMI, R. H. G. A., Al₂O₃/mulite/SiC powders synthesized by microwave-assisted carbothermal reduction of kaolin. *Ceram. Int.*, v.27, p.815-819, 2001.

(3) MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. *J. Mat. Proc. Tech.*, v.190, p.223–229, 2007.

(4) MENEZES, R. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave sintering of alumina–zirconia nanocomposites. *J. Mat. Proc. Tech.*, v.203, p.513–517, 2008.

(5) MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. *Cerâmica*, v.53, p.1-10, 2007.

(6) MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave fast sintering of ceramic materials, *Sintering of ceramics – new emerging techniques*, p. 1-26, 2012.

(7) GUNNEWIEK, R. F. K., KIMINAMI, R. H. G. A. Nanostructure Evolution of ZnO in Ultra-fast Microwave Sintering. *Mat. Sci. For.*, v.691, p.65-71, 2011.

(8) OLIVEIRA, H. J; LABRINCHA, J. A. Esmaltes e engobes para monoporosa. *Cerâm. Ind.*, v.7, p.28-29, 2002.

(9) KIVITZ, E., *et al.* Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.29, p.2691-2696, 2009.

(10) AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics: a review *Current opinion in solid state & materials science*, v.3, n.5, p.480-486, 1998.

(11) CLARK, D. E., SUTTON, W. H. Microwave processing of materials. *Annual review of materials science*, 26, p. 299-331, 1996.

(12) CARTY, W. M., SENAPATI, U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, p.3 -20, 1998.

(13) DAS, S. *et al.* Hard glass-ceramic coating by microwave processing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.28, p.729-738, 2008.

(14) PRASAD, S., MONACO Jr., E. A., KIM, H., DAVIS, E. L., BREWER, J. D. Comparison of porcelain surface and flexural strength obtained by microwave and conventional oven glazing. *J. Prosth. Dent.*, v.101, p.20-28, 2009.

(15) BRAGANÇA, S. R., BERGMANN, C. P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. Cerâmica, v.50, p.291-299, 2004.

(16) PRACIDELLI, S. Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes. Cerâm. Ind., v.13, p.8-20, 2008.

ONE-STEP MICROWAVE SINTERING OF GLAZED PORCELAINS

ABSTRACT

The use of microwave energy in ceramic processing offers advantages such as shorter processing times and high structural homogeneity. The purpose of this work is to produce glazed porcelain samples by microwave hybrid sintering. Glazed porcelain samples with complex geometry were formed by slip casting, green glazed by immersion and subjected to one-step microwave and conventional sintering. The microwave sintered samples presented the same or superior physical characteristics of surface appearance, glass adhesion, apparent density and porosity, and modulus of rupture than the conventionally sintered samples in only 24 minutes of total sintering time, i.e., less than 10% of the conventional sintering time.

Keywords: one-step sintering, glazed porcelain, microwaves