



**Jorge Miguel Miranda  
Fernandes**

**Estudo da tecnologia laser na reparação de defeitos  
em louças cerâmicas**





**Jorge Miguel Miranda  
Fernandes**

**Estudo da tecnologia laser na reparação de defeitos  
em louças cerâmicas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira, Estagiário de pós-doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Florinda Mendes Costa, Professora associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

sanindusa<sup>®</sup>



Cofinanciado por:



COMPETE  
2020



Dedico este trabalho à minha família e amigos pelo apoio.



**o júri**

**presidente**

Prof. Doutora Margarida Maria Resende Vieira Facão  
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**vogal - orientador**

Prof. Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira  
Estagiário de pós-doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**vogal - arguente**

Doutora Marisa Célia da Silva Resende da Costa  
Diretora de Qualidade da Grestel





## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Doutor Nuno Ferreira e à Doutora Florinda Costa, pelos conselhos e rigor científico que me foram transmitidos no decorrer das várias fases desta dissertação de mestrado. Quero também deixar um agradecimento especial à Mestre Célia Freitas pelo apoio nos problemas que foram surgindo na elaboração dos procedimentos experimentais. De igual forma, agradeço à empresa Sanindusa, nomeadamente ao Engenheiro Nuno Amaro, sócio da empresa, e à Engenheira Alexandra Rosmaninho, pela disponibilidade e fornecimento das matérias primas, tornando-se possível a elaboração desta dissertação. Ao Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro, em especial à Engenheira Regina Santos, pelas medidas de microscopia de aquecimento e pelo conhecimento científico em materiais cerâmicos. Ao Departamento de Eng. de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e ao Engenheiro Jorge Carneiro, pelas medidas dilatométricas e ao Doutor Guilherme Gomes, pelas medidas de perfilometria realizadas deste projeto. Gostaria de agradecer também à Universidade de Aveiro, em especial ao Departamento de Física, nomeadamente a todos os professores que contribuíram na aquisição de conhecimento científico e crescimento pessoal e profissional ao longo do meu percurso académico.

Por fim, quero agradecer aos meus pais e irmã pelo apoio incansável ao longo deste percurso e a todos os meus amigos, em especial ao Luís Pinto e à Kelly Santos, pelo apoio e ajuda nas diversas dificuldades que surgiram ao longo destes anos.



## palavras-chave

Tecnologia laser, laser CO<sub>2</sub>, cerâmicos, vidrado, chacota, frita, reparação de defeitos, louça sanitária

## resumo

O presente trabalho tem como objetivo aplicar a tecnologia laser para desenvolver um método alternativo à correção de defeitos em peças cerâmicas fabricadas pela empresa Sanindusa. No tratamento tradicional, a empresa recorre ao recozimento da totalidade da peça cerâmica com o objetivo de reparar defeitos com dimensões reduzidas, na ordem dos mm<sup>2</sup>, estando associados elevados consumos energéticos. Neste trabalho é apresentado um estudo recorrendo à tecnologia laser de CO<sub>2</sub>. Numa primeira fase do trabalho foi estudado o efeito da radiação laser no vidrado base usada pela Sanindusa como material de reparação, variando potências, áreas de interação da radiação laser e tempos de tratamento. O estudo realizado permitiu definir os parâmetros que conduzem ao melhor resultado: 55W com um tempo de interação de 6:40min. No entanto, com o aumento da área de interação, verificou-se uma melhor homogeneização entre as superfícies do vidrado base com o vidrado da peça, verificando-se que os melhores resultados eram obtidos para 70W com área de interação de 56,75mm<sup>2</sup>.

Não obstante estas condições conduzirem a resultados promissores, todas as situações conduziam ao desenvolvimento de uma fissura circular em torno do defeito, resultante dos elevados gradientes térmicos causados pela radiação laser. Foi então explorado o uso de uma mesa elevatória que permite variar a área de interação durante o ciclo de tratamento. Verificou-se que para uma diminuição da área com velocidades de 0,2 e 0,3 mm.s<sup>-1</sup>, era possível reduzir o aparecimento de fissuras no seu interior e que a fronteira entre o defeito e o vidrado da peça era ainda mais homogénea. No entanto, como a fissura circular continuava a surgir, realizou-se um novo estudo recorrendo a novos materiais com o objetivo de reduzir a potência laser necessária para fundir o material e desse modo reduzir as tensões térmicas. Os materiais estudados além de não permitirem reduzir significativamente a potência do laser também não mostravam compatibilidade com o vidrado da peça cerâmica, ao contrario do que acontecia com o vidrado base. Com o objetivo de encontrar uma nova solução, foi desenvolvido um sistema que permite acoplar uma lâmpada de radiação infravermelha ao sistema laser, de forma a minimizar os gradientes térmicos causados pelo laser no tratamento com o vidrado cerâmico. O estudo efetuado com este novo setup, permitiu reduzir a potência do laser necessária ao tratamento para valores da ordem dos 60W e mostrou, que as fissuras circulares eram efetivamente minimizadas.



**keywords**

Laser technology, CO<sub>2</sub> laser, ceramics, glazed, biscuit, frit, defect repairation, sanitary ware.

**abstract**

This dissertation aims to use laser technology to develop an alternative correction method for ceramic defects in Sanindusa's products. Traditionally, the company completely re-fires the ceramic piece in order to correct small defects with only a few mm<sup>2</sup>. This represents an high energy consume. This dissertation presents a study based on CO<sub>2</sub> laser technology. Firstly, the effect of the laser radiation on a base glaze used by Sanindusa was studied, with variations in power, areas of radiation interaction and duration. The study allowed to define the parameters that lead to the best result: 55W with a period of interaction 6:40min. However, in a larger interaction area, a better homogenization between the surface of the base glaze and the piece's glaze was found. This means that the best results were found for 70W in an interaction area of 56,75mm<sup>2</sup>. Despite these conditions showing promising results, all situation led to the development of a circular crack around the defect, consequence of the elevated thermal gradients caused by laser radiation. The use of an elevator table that allows variation in the interaction area during the cycle of treatment was then explored. It was observed that, for a reduction of the area with speeds of 0,2 and 0,3mm.s<sup>-1</sup>, it was possible to reduce the cracks in the interior and that the frontier between the defect and the glaze was even more homogenous. However, since the circular crack continued appearing, a new study was done using new materials with the purpose of reducing the laser power necessary to melt the material and reduce thermal tensions. Besides not allowing to significantly reduced the laser power, the studied material not shows compatibility with the ceramic piece's glaze, unlike what happened with the base glaze. In order to find a new solution, a system was developed and add an infrared radiation lamp to the laser system. This would minimize the thermal gradients caused by the laser treating the ceramic glaze. This new setup allowed to reduce the laser power to values around 60W and shows that the circular cracks were effectively minimized.



# Índice

---

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas .....	v
1 Motivação .....	1
2 Contextualização .....	3
2.1 Constituição e formação da peça.....	5
2.2 Problemas reportados .....	7
2.3 Processo de reparação tradicional .....	9
3 Tecnologia laser.....	13
4 Processo de reparação a laser .....	19
5 Resultados e discussão .....	21
5.1 Estudo do tratamento a laser no vidro base (V).....	21
5.1.1 Efeito do tempo e da potência no tratamento dos defeitos.....	21
5.1.2 Efeito da área e da potência no tratamento de defeitos.....	23
5.1.3 Estudo da profundidade de penetração do feixe laser .....	28
5.1.4 Estudo de uma nova técnica para minimização da fissura circular .....	30
5.2 Interação laser diretamente no vidro .....	32
5.2.1 Caracterização do vidro base (V).....	33
5.3 Estudo da interação laser com novos materiais .....	40
5.3.1 Caracterização dos novos materiais .....	42
5.4 Conjugação da radiação laser com radiação difusa.....	45
6 Conclusões e trabalhos futuros.....	47
7 Referências .....	49

## Lista de Figuras

---

Figura 1 - Categorias de qualidade do produto obtidas no processo da Sanindusa (valores aproximados).....	4
Figura 2 - Vista de corte da peça cerâmica constituída pelo vidrado e chacota.....	5
Figura 3 – Etapas do processo de fabrico das louças sanitárias.....	5
Figura 4 - Estrutura das folhas da caulinite. Adaptado de [7].....	6
Figura 5 – Tipos de defeitos: poro de olaria (a e b) e a pinta de forno (c).....	8
Figura 6- Defeitos caracterizados com média viabilidade: vista geral da peça sanitária a), vista superficial do pelado b) e vista de corte c).....	8
Figura 7 – Defeitos caracterizados como não viáveis.....	8
Figura 8 - Etapa de supressão do defeito com: a) broca de tungsténio e b) broca com pedra de esmalte.....	9
Figura 9 - Etapa de impregnação de vidrado líquido após a primeira etapa.....	9
Figura 10 – Ilustração da aplicação da pasta de reparação.....	10
Figura 11 – Ilustração do modo de aplicação da cola.....	10
Figura 12 – Ilustração do incremento de vidrado líquido indicado para defeitos lisos e de grandes dimensões.....	10
Figura 13 – Imagens de SEM do dissilicato de lítio: com tratamento de CO <sub>2</sub> de 5W, tratamento de CO <sub>2</sub> de 10W e tratamento com ND:YAP 10W (adaptado de [13]).	14
Figura 14 – Imagens de SEM da zircónia: com tratamento de CO <sub>2</sub> de 5W, tratamento de CO <sub>2</sub> de 10W e tratamento com ND:YAP 10W (adaptado de [13]).	14
Figura 15 – Esquemas de varrimento: a) 0°, b) 90° e c)67°. Adaptado de [9].....	14
Figura 16 – Imagens de SEM do tratamento laser sob vários ângulos de varrimento, com setas a vermelho indicadoras de fissuras. Adaptado de [9].....	15
Figura 17 – Esquema do aspeto final da porcelana quando aplicado um feixe laser a) de dimensões inferiores à amostra, sentido do escoamento na superfície induzida pelo efeito de Marangoni num metal líquido quando aquecido por um feixe laser, b) de dimensão igual à amostra e c) de dimensão superior à amostra. Adaptado de [15].....	15
Figura 18 - Esquema de tratamento quando é usada a técnica de <i>laser cladding</i> . Adaptado de [23].	17



Figura 19 – Esquema da interação laser com as partículas cerâmicas, adaptado de [27].	18
Figura 20 – Esquema da compactação das partículas, a) vários tamanhos e b) todas do mesmo tamanho, adaptado de [27].	18
Figura 21 - Diagrama da densidade de energia em função da potência do laser, adaptado de [27].	18
Figura 22 – <i>Setup</i> do sistema utilizado na correção de defeitos, a) esquema geral do laser e percurso ótico e b) esquema da lente e do suporte.	19
Figura 23 -Esquema das várias etapas estudadas neste trabalho.	20
Figura 24 - Esquema do ciclo 2 de reparação (55W e um tempo de interação de 6:40min).	22
Figura 25 - Ilustração da superfície e vista de corte da correção de defeitos para os diferentes ciclos utilizados para uma área de 44,89mm <sup>2</sup> .	22
Figura 26 – Potência em função tempo no processo de aquecimento para cada ciclo estudado.	23
Figura 27 - Esquema da distinção das diferentes categorias do tratamento final de defeitos consoante a intensidade de energia, para potências de 50W a 70W.	24
Figura 28 – Método utilizado (Software <i>ImageJ</i> ) para cálculo da área ocupada pelas fissuras: a) radiais, b) diagonais.	24
Figura 29 – Superfície da correção do defeito para elevadas densidades de energia (região 1, excesso de transparência).	26
Figura 30 -Superfície da correção de defeitos: a) maturado (região 2) e b) e c) não maturado (região 3).	27
Figura 31 – Análise da área delimitada pela fissura circular em função da área de interação do laser para potências de 50 a 70W.	28
Figura 32 – Superfície de defeitos reparados com tratamento laser com uma potência máx. de 75W e uma área de interação de 54,63mm <sup>2</sup> para profundidades de defeitos com diferentes dimensões.	29
Figura 33 – Vista em corte de defeitos reparados com tratamento laser com uma potência máxima de 75 W e uma área de interação de 54,63mm <sup>2</sup> para diferentes profundidades.	29
Figura 34 – Vista de corte de defeitos com varias profundidades	30
Figura 35 – Superfície da correção do tratamento com deslocação da amostra em direção à lente com diferentes velocidades e potência fixa em relação à amostra referência da secção 5.1.2.	31

Figura 36 - Relação do diâmetro da fissura circular em função da velocidade da mesa z, para duas potências do laser.....	32
Figura 37 – Superfície da interação laser diretamente na superfície do vidro sem defeito com diferentes potências e tempos de interação. ....	32
Figura 38 - Vista de corte após tratamento laser com potência máxima de 75W do vidro base, onde é visualizado a) excesso de transparência, b) vidro maturado e c) vidro não maturado. ....	33
Figura 39 – Fotografias da microscopia de aquecimento para o vidro base em diferentes temperaturas.....	35
Figura 40 – Fotografia do ângulo de contacto do vidro base/pasta aos 1270°C. ....	35
Figura 41: Análise ATD-TG da amostra do vidro base. ....	36
Figura 42 - Análise dilatométrica do vidro (vermelho) e da chacota (verde) após tratamento térmico com o ciclo utilizado na Sanindusa (T <sub>max</sub> . = 1210 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min). ....	37
Figura 43 – Curvatura resultante da tensão entre vidro/suporte que ocorre ao longo do processo de arrefecimento com T <sub>a</sub> a temperatura da transição vítrea, T <sub>amb</sub> a temperatura ambiente, C <sub>v</sub> comprimento do vidro e C <sub>s</sub> comprimento do suporte (setas indicadores da tensão em cada material). Adaptado de [37].....	38
Figura 44 – Imagens da perfilometria ótica com uma resolução de 100x, das fissuras circulares a) P=65W com 0,88mm de profundidade A <sub>i</sub> =48,65mm <sup>2</sup> , b) P=60W v=0,3mm/s e c) P=60W v=0,1mm/s e fissuras radiais d) P= 75W com 1,4mm de profundidade e e) P=60W v=0,1mm/s...39	39
Figura 45 – Representação da ramificação de uma fissura com uma resolução de 20x, da a) vista 3D e b) vista 2D, para um tratamento numa amostra de P=56W com uma profundidade de 0,88mm. ....	40
Figura 46 – Superfície da correção dos defeitos para os materiais: VF e F259 com o ciclo 2 e a uma área de 54,63mm <sup>2</sup> .....	41
Figura 47 - - Superfície da correção dos defeitos para os materiais: MgO e LiOH e 0,5 e 2 % com o ciclo 2 e a uma área de 54,63mm <sup>2</sup> .....	41
Figura 48 – Fotografias da microscopia de aquecimento para os diferentes materiais. ....	42
Figura 49 - Análise dilatométrica para os novos materiais utilizados: vidro base (V), vidro+0,2%LiO, vidro+2%LiO, vidro+0,5%MgO, vidro fritado, F259.....	43
Figura 50 - Análise de transmitância para os materiais vidro base (V), vidro frito (VF), F259, V+0,5% LiOH, V+2%LiOH e V+0,5%MgO.....	44

Figura 51 – Imagem ilustrativa do esquema da lâmpada IR (em corte) no auxílio do tratamento laser e a imagem da montagem experimental.....	45
Figura 52 – Superfície da correção dos defeitos tratados com a lâmpada IR acoplada e com recurso ao laser.....	46
Figura 53 – Superfície da correção dos defeitos tratados com a lâmpada IR acoplada. ....	46

## **Lista de Tabelas**

---

Tabela 1: Classificação dos defeitos em termos de viabilidade de tratamento. ....	7
Tabela 2 - Composição da pasta de reparação utilizada na Sanindusa. ....	10
Tabela 3 - Tabela representativa de 3 ciclos de tempo estudados para uma área de 44,89mm <sup>2</sup> .....	21
Tabela 4 – Fotografias da área de interação do feixe laser com as peças cerâmicas em função da potência utilizada. ....	25
Tabela 5 – Dados EDS do vidro cozido no forno e com tratamento a laser.....	34

# 1 Motivação

---

O presente trabalho insere-se num projeto em co-promoção em parceria com a Sanindusa, empresa que se dedica ao fabrico de louças sanitárias. Estes produtos cerâmicos de elevado valor acrescentado exigem uma qualidade de acabamento de superfície elevada, tanto em termos de continuidade do vidrado, como na uniformidade da cor, impossibilitando a presença de qualquer defeito mesmo que de pequenas dimensões. No entanto, ao longo do processo de fabrico das louças existem inúmeras falhas com origem em várias etapas da produção que se vão acumulando, resultando no fabrico de um número significativo de peças com defeito que impedem a sua comercialização. A inspeção das louças pela empresa é realizada visualmente, sendo posteriormente divididas em 3 categoriais: comercial (60%), reparação (30%) e rejeitadas (10%).

O processo tradicional de reparação consiste num reprocessamento parcial da peça, isto é, remove-se o defeito e o material circundante e faz-se o preenchimento com uma pasta de reparação específica (vidrado base: V). Posteriormente a peça é submetida a um ciclo de recozedura a 1200 °C, durante 22h. Estas peças reparadas possibilitam o aumento da percentagem comercial inicial de 60% para os 80%.

No entanto, este procedimento envolve o reaquecimento total da peça quando o interesse se resume em vitrificar somente uma área circunscrita de pequena dimensão, por norma 1 a 5 mm<sup>2</sup>. Este processo acarreta consequências nefastas quer no custo de produção devido ao elevado consumo de energia, quer a nível ambiental resultante das emissões de CO<sub>2</sub>, na mão de obra, no tempo-produção, na ocupação do forno, etc. Por outro lado, a reparação das peças cerâmicas pode resultar no aparecimento de novos defeitos, provenientes do processo de cozedura no forno. Este processo é uma das fontes de aparecimento de determinados defeitos, devido às tensões internas e também à indução na peça de reações químicas ou fenómenos físicos de superfície.

Considerando-se a dimensão e complexidade das peças sanitárias, os custos de produção são bastante elevados, pelo que a reparação das peças apresenta um forte fator na economia das empresas deste setor.

Na tentativa de ultrapassar o consumo energético e o tempo associados a este método convencional, estão em estudo várias alternativas, entre elas o recurso à tecnologia laser. Este tipo de tecnologia permite um aquecimento localizado de pequenas dimensões, característica que vai de encontro à forma dos defeitos nas louças cerâmicas. Deste modo, este trabalho explora o recurso à aplicação da tecnologia laser em superfícies cerâmicas na tentativa de evitar a recozedura integral das peças, minimizando assim os problemas implicados neste processo e garantindo as mesmas propriedades de acabamento nas peças. O estudo tem por objetivo final industrializar este processo.

A presente tecnologia alternativa resume-se à incidência de um feixe laser CO<sub>2</sub> sobre a pasta de correção, inserida no defeito da peça cerâmica, com o intuito de a fundir para se obter a textura característica dos cerâmicos. Desta forma, neste trabalho, é feito um estudo às características da tecnologia laser aplicadas às peças cerâmicas, na tentativa de encontrar os melhores parâmetros que permitam obter uma peça reparada livre de imperfeições. São ainda estudados vários materiais/composições para a correção/preenchimento do defeito de forma a otimizar o efeito do laser no produto final, assim como de uma lâmpada difusora de radiação infravermelha (IR) para minimização dos gradientes térmicos.



## 2 Contextualização

---

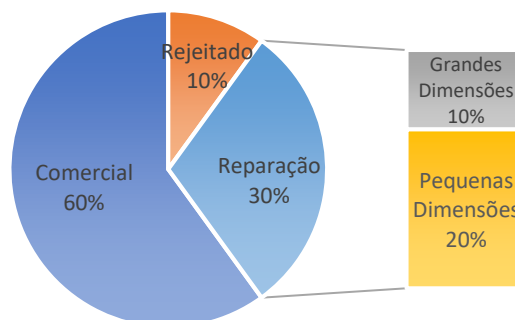
A crise económica vivida na última década também afetou a indústria cerâmica, pelo que este setor tem vindo a reforçar a sua posição, procurando soluções inovadoras que promovam melhoramentos na qualidade e aspeto visual e também no processo produtivo. Não obstante as dificuldades que a economia nacional teve de enfrentar, nomeadamente encerramento de empresas, desemprego e rutura social, o setor da cerâmica traçou novas medidas dando ênfase à valorização do *know-how* e da inovação [1].

Em 2016, as exportações nacionais de produtos cerâmicos totalizaram os 701 milhões de euros, representando 1,4% das exportações totais de bens, resultando num crescimento homólogo de 8,7% face a 2007. Em relação ao número de mercados de exportação, teve um aumento de 15% para o mesmo período, estando na 5ª posição entre os países da união europeia e o 11º na posição mundial, apresentando um posicionamento bastante competitivo neste setor. Todos estes avanços são fruto da mudança de paradigma, essencialmente assente em 3 vetores primordiais: design, inovação e garantia de qualidade. As novas diretrizes permitiram afirmar a sua posição comparativamente com a concorrência crescente de países emergentes, com baixos custos e regras ambientais pouco exigentes [1].

No que se refere a questões ambientais, as empresas são cada vez mais solicitadas a assumir compromissos ambientais e de sustentabilidade da sua produção e dos seus produtos. Esta tendência de crescimento da produção das empresas acarreta altos níveis de consumos energéticos assim como de emissões de CO<sub>2</sub> para o meio ambiente. Torna-se clara a necessidade de adoção de procedimentos e tecnologias que resultam num menor impacto ambiental da atividade das empresas. As imposições legais, as razões associadas à responsabilidade social e as questões de sustentabilidade obrigam a tomar medidas de modo a reforçar a competitividade das mesmas [2].

Neste contexto, a indústria das louças sanitárias enfrenta um enorme desafio, uma vez que o processo produtivo é complexo e requer uma solução de consumo energético. Além disso, as louças cerâmicas exigem uma elevada qualidade no acabamento superficial, tanto a nível de continuidade do vidro, como na uniformidade da cor, não podendo apresentar qualquer defeito visível. Este padrão é difícil de se conseguir, mesmo recorrendo a tecnologia de ponta e a processos de elevada automatização, existindo uma percentagem significativa de peças produzidas que padecem de defeitos, impedindo a sua comercialização. Estes defeitos revelam-se após cozedura e obrigam a um processo de reparação, com consequências económicas muito significativas.

Após cozedura, as peças são inspecionadas visualmente pelos operários, sendo classificadas em três categorias de qualidade que dependem da dimensão e localização dos defeitos. Caso não apresentem imperfeições, são encaminhadas para serem comercializadas, sendo as restantes dirigidas para reparação ou caco, dependendo da qualidade do defeito. A Figura 1, ilustra as três categorias conforme a sua percentagem de ocorrência, evidenciando na categoria de reparação as duas subcategorias.



**Figura 1 - Categorias de qualidade do produto obtidas no processo da Sanindusa (valores aproximados).**

Devido ao seu elevado valor acrescentado, as peças para reparação são corrigidas e recozidas, contribuindo assim, para um aumento na percentagem da categoria comercial, a qual pode chegar aos 80%.

No processo de reparação convencional o defeito é removido bem como a sua área envolvente, sendo toda esta zona posteriormente preenchida com o material de reparação (vidrado base: V). Após esta etapa toda a peça é recolocada no forno com o objetivo de corrigir apenas a pequena dimensão reparada. Estima-se que dos 30% das louças de reparação, 20% apresentem defeitos com áreas compreendidas entre 1 a 5mm<sup>2</sup>. Face a estas dimensões, o tratamento apresenta-se como um custo muito elevado na produção, com um impacto ambiental considerável, sendo estas desvantagens acrescidas ao facto de haver uma incerteza associada à origem de novos defeitos, que podem ser desenvolvidos durante o processo de recozedura.

Atualmente é possível reduzir os consumos associados à reparação utilizando resinas que podem ser trabalhadas a frio. No entanto, esta abordagem só pode ser utilizada em zonas não ativas (zonas não visíveis) da peça, uma vez que a resistência mecânica e química das zonas reparadas por este material é limitada, estando desta forma, sujeitas a uma maior degradação. Nas zonas ativas é necessário utilizar o método de reparação convencional em forno, para que o defeito não fique visível.

Neste contexto, considerando que a Sanindusa produziu em 2014 aproximadamente 740.000 peças e que o nível de retoque rondou os 30%, só em termos de consumo de gás os custos associados ao processo tradicional de reparação situaram-se nos 430.000 €, envolvendo cerca de 530 ciclos/ano, com um custo médio de 800€/ciclo. Estes valores representam cerca de 20% do consumo anual de gás da Sanindusa. Neste contexto, é importante encontrar processos alternativos que permitam uma reparação mais rápida e económica. No âmbito deste trabalho, propõe-se a utilização de tecnologia laser como método de tratamento alternativo. A implementação desta nova solução de reparação localizada permitirá uma poupança energética anual na ordem dos 125.000€. Associada a estes ganhos diretos, junta-se a redução das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, que será da ordem das 525 toneladas, com ganhos significativos ao nível da ecoeficiência e da sustentabilidade do processo, a redução da mão de obra e do tempo médio para a reparação dos defeitos, aumentando o lucro de cada peça reparada comparativamente ao método convencional. Para além disso, apenas a zona do defeito é tratada ficando a restante área protegida de novos defeitos oriundos da recozedura, resultando numa maior produtividade com este método.



## 2.1 Constituição e formação da peça

As peças cerâmicas a reparar, apesar da sua forma e tamanho, são constituídas por dois materiais. A peça é constituída por chacota e com o vidrado à superfície (acabamento), como apresentado na Figura 2.

O vidrado é uma camada vítrea com uma espessura entre 0,5mm e 2mm que confere o aspeto conhecido nas peças de porcelana. Normalmente apresenta uma cor branca translúcida, mas podem ser escolhidas diferentes colorações. Além da beleza da peça, a camada de vidrado reforça o carácter impermeável das peças e melhora a funcionalidade dos artigos no que respeita a lavagem e higiene. Esta camada é aplicada por *spray* sobre a chacota que consiste numa mistura de argilas, caulino, sílica e aditivos. A chacota constitui a unidade estrutural de qualquer peça de cerâmica sanitária, após a conformação.

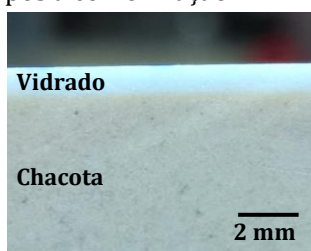


Figura 2 - Vista de corte da peça cerâmica constituída pelo vidrado e chacota.

O processo de fabrico de peças cerâmicas sanitárias até serem embaladas para venda, engloba um conjunto de etapas, demonstradas resumidamente na Figura 3.

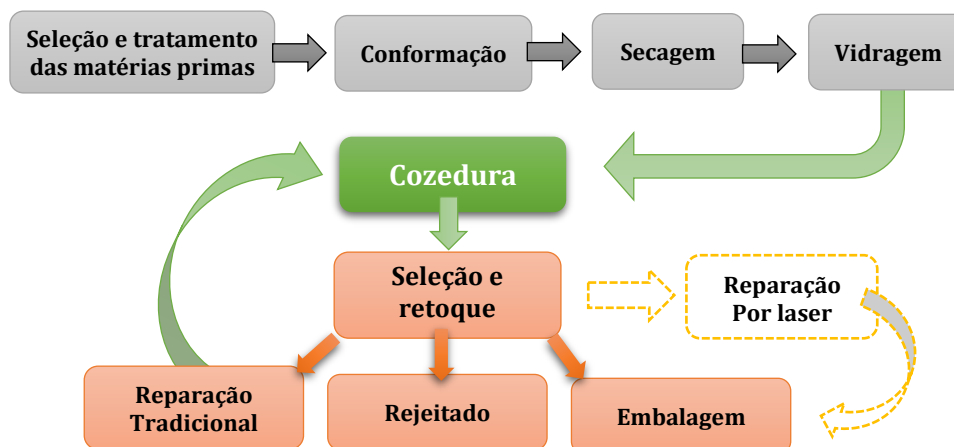


Figura 3 - Etapas do processo de fabrico das louças sanitárias.

A preparação da pasta para a chacota compreende a mistura e homogeneização da mesma em suspensão (barbotina), sendo inicialmente peneirada onde é posteriormente transferida para um tanque, permanecendo sujeita a uma agitação lenta. A barbotina encontra-se pronta a ser usada para conformação, após a afinação das características reológicas (densidade, viscosidade e tixotropia). O processo de conformação consiste na moldagem por pressão e acabamento do produto. Dependendo do tipo de peça, as pressões podem variar desde as atmosféricas até altas pressões (que acelera o processo de absorção da água). Posteriormente, procede-se à desmoldagem e ao acabamento da peça. Na etapa seguinte de secagem, a peça é colocada ao ar numa primeira fase, sendo futuramente colocada em secadores. Após a peça seca, procede-se à vidragem da mesma. Esta pode ser efetuada com recurso a *spray* sendo aplicada de forma manual ou automatizada com recurso a tecnologia de última geração. Terminada a etapa, as peças são colocadas em carros de prateleiras que são reencaminhados

para os fornos de cozedura. Este último consiste na introdução das peças em fornos de túnel, a 1200°, com um ciclo de 22h.

Os fornos utilizados pela Sanindusa são fornos contínuos, consistindo numa forma tubular com as duas extremidades abertas por onde as peças fluem continuamente. São constituídos por várias câmaras responsáveis pelas 3 fases principais de queima, nomeadamente desidratação, oxidação e vitrificação. No início do processo de cozedura, existe uma perda de humidade residual que ocorre entre os 100°C e os 200°C, sendo a água expelida pelos poros da peça, pelo que se deve ter em atenção este fenómeno no desenho do ciclo [3]. Entre os 200 e os 400 °C, ocorre a decomposição de alguma matéria orgânica presente nas matérias-primas. Posteriormente, começa a dar-se a decomposição dos minerais argilosos, libertando-se a água de constituição que normalmente ocorre, entre os 450 e os 650°C [4]. Nos alumino-silicatos hidratados, como a caulinite, a sua estrutura cristalina contém grupos hidróxilos, dando a desidroxilação desses grupos origem à formação da metacaulinite. O processo de desidroxilação é um processo endotérmico que é decorrente da reorganização da estrutura cristalina passando o alumínio de coordenação octaédrica na caulinite para uma coordenação tetraédrica na metacaulinite, libertando-se os grupos OH<sup>-</sup> [5]. A caulinite é um argilomineral dioctaedral com célula unitária Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> distribuída por planos octaedrais (Al-O/AlOH) e tetraedrais (Si-O) [6], como demonstrado na Figura 4.

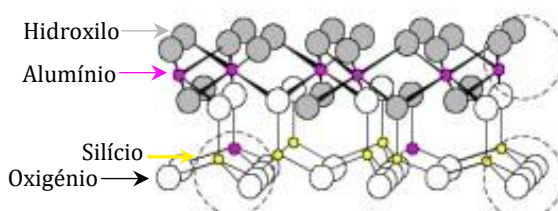
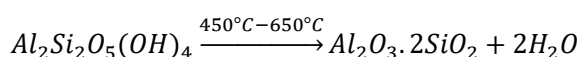


Figura 4 - Estrutura das folhas da caulinite. Adaptado de [7].

A caulinite apresenta uma estrutura do tipo 1:1, sendo formada por um plano de silício e outro de alumínio, isto é, um plano tetraedral, constituído por silício coordenado tetraedricamente por átomos de oxigénio (SiO<sub>4</sub>) e outro plano octaedral, constituído por alumínio coordenado octaedricamente a oxigénio e grupos OH. A desidroxilação ocorre com a equação de reação:



sendo H<sub>2</sub>O a água de constituição libertada para estas temperaturas [6].

Aos 573°C ocorre a transição de quartzo α para quartzo β, correspondendo a uma expansão no volume da peça de cerca de 2%. Esta transição leva a que haja a necessidade de diminuir a velocidade de aquecimento, de forma a ser concluída, sendo assim evitadas tensões e fissuras indesejadas [5]. Entre os 850°C e os 900°C, ocorre o processo de contração. A evaporação da água é finalizada nestas temperaturas, onde a peça adquire o peso mínimo devido à alta porosidade. Por outro lado, ocorre também a contração da mesma, mas de forma independente da perda de peso. Aos 900°C ocorre a oxidação da matéria orgânica existente, na forma de pequenas partículas que não são filtradas durante o processo de preparação da pasta. À temperatura de 950°C inicia-se a formação da espinela, consistindo no início da vitrificação da peça, onde aos 980°C a estrutura amorfa da argila se reorganiza originando uma estrutura rígida, ou seja, ocorre a cristalização. O uso de fundentes tem por objetivo baixar o ponto de fusão da peça, ajudando o processo de vitrificação. O processo de vitrificação completa-se para temperaturas entre os 1200°C e os 1300°C, começando a transformação para a cristobalite [5]. De seguida, inicia-se o processo de solidificação quando a temperatura diminui para os 1000°C,

ocorrendo a vitrificação dos vidrados para temperaturas próximas de 700°C. Volta a ser necessário ter em atenção a temperatura de 573°C onde ocorre a inversão do quartzo acompanhada de uma contração rápida de 2% da peça, sendo por isso necessário que a variação de temperatura neste patamar ocorra de forma lenta impedindo a formação de fissuras provenientes da contração da peça [5]. O ciclo termina entre os 250°C e os 200°C onde o arrefecimento passa a ser ao ambiente até chegar aos operários [3].

O processo de seleção consiste na escolha das peças de forma visual pelo operário, onde as peças com defeito recuperáveis são retocadas de imediato, sendo depois encaminhadas para uma nova passagem pelo forno. Caso apresente defeitos que não possam ser reparados, são recicladas na totalidade para novas peças cerâmicas.

## 2.2 Problemas reportados

Como ficou demonstrado anteriormente, cerca de 40% do total das peças que são produzidas apresentam defeito sendo encaminhadas para dois grupos, onde aproximadamente 10% é rejeitado e 30% para reparação (Figura 1). No entanto, devido às características geométricas dos defeitos, nem todos são passíveis da reparação por tecnologia laser. Deste modo, foi levado em consideração o estudo do histórico dos defeitos da Sanindusa, enquadrando-se em 11 tipos, que correspondem a 90% do total das peças passíveis de correção pelo método convencional. Estes defeitos podem ser distribuídos em três categorias dependendo da dimensão/geometria e localização do defeito e presença de zonas curvas ou de difícil acesso, como o ralo de uma sanita. As categorias são classificadas em viáveis, média viabilidade e não viáveis, consoante a possível compatibilidade com a tecnologia laser, conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos defeitos em termos de viabilidade de tratamento.

Viáveis	Média viabilidade	Não viável
Poro de olaria	Pelado	Racha de olaria
Impureza de olaria	Defeito de limpeza	Falta de vidro
Pintas + Pintas de forno	Defeito de despoeiramento	Colagem
Grãos de refratário		
Excesso vidro		

Nos defeitos de reparação viáveis, estão compreendidos aqueles que, em primeiro lugar, se encontram em localizações onde é possível aplicar o laser, nomeadamente superfícies planas ou com curvatura pouco acentuada. Por outro lado, devem apresentar dimensões suficientemente reduzidas sendo inferiores à do diâmetro do feixe laser para que haja uma boa ligação no resultado final entre o defeito reparado e o vidrado envolvente [8].

A título de exemplo, o poro de olaria (Figura 5a-b), que resulta na presença de ar na chacota formando um poro à superfície das peças no processo de enchimento, apresenta diâmetros entre 1,2 a 2,2mm e profundidades a variar de 0,4 a 1mm. Este defeito consiste num pequeno orifício de forma circular, que pode estar confinado no vidrado ou estender-se para a chacota. No entanto, a origem dos defeitos pode também ocorrer devido a agentes externos à peça, como por exemplo a pinta de forno (Figura 5c). Como o próprio nome indica, a causa para este defeito origina-se durante o processo de cozedura, onde ocorre uma deposição de resíduos

metálicos na superfície do vidrado. Este tipo de defeito apresenta diâmetros superiores a 0,5mm com profundidades inferiores a 1mm.

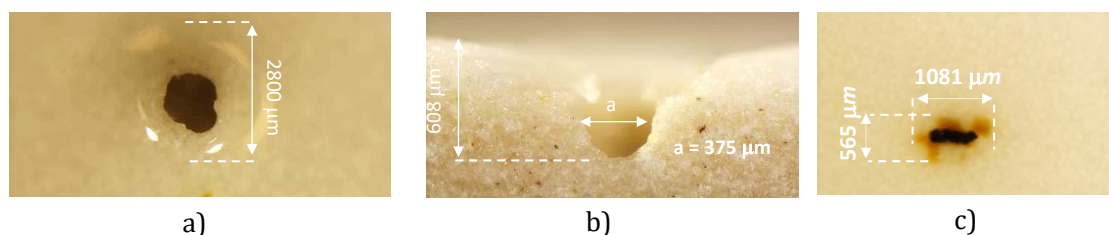


Figura 5 – Tipos de defeitos: poro de olaria (a e b) e a pinta de forno (c).

Em relação aos defeitos de média viabilidade, são defeitos que podem apresentar formas diversas e diferentes áreas. No entanto, alguns são compatíveis com a tecnologia laser ao apresentarem dimensões tratáveis, como é o caso da Figura 6. O defeito apresentado tem o nome de pelado, onde é demonstrado a sua posição (Figura 6a) assim como a vista superficial e de corte (Figura 6b-c respetivamente). Consiste num afastamento do vidrado numa zona delimitada (>2mm), deixando a chacota descoberta (ou com uma película muito fina de vidrado). Em causa estão associadas elevadas tensões superficiais do vidrado, presença de contaminantes/impurezas, ou imperfeições na pasta cerâmica como por exemplo gorduras, sujidades e sais solúveis na chacota. A profundidade do mesmo está associada à espessura do vidrado, estando compreendida entre 0,5 e 2mm.

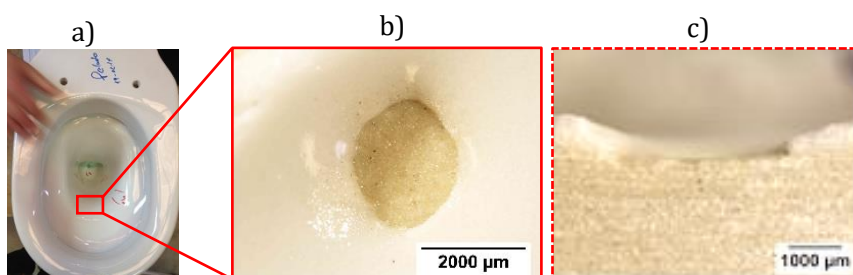


Figura 6- Defeitos caracterizados com média viabilidade: vista geral da peça sanitária a), vista superficial do pelado b) e vista de corte c).

Os defeitos caracterizados como não viáveis são todos aqueles que, devido à elevada dimensão que ocupam ou mesmo localizações de difícil acesso, impedem que o laser seja um processo alternativo à correção de defeitos, como ilustrado na Figura 7, representando cerca de 10% (Figura 1) dos 30% que são corrigíveis pelo método convencional.

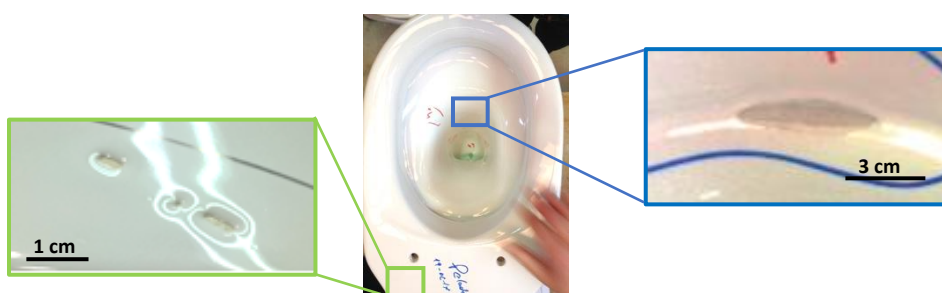


Figura 7 – Defeitos caracterizados como não viáveis.

Em suma, os defeitos possíveis de serem tratados resumem-se aos que apresentam dimensões reduzidas com localização em superfícies planas ou com pouca curvatura, sendo possível retirá-los (incluindo a área envolvente), apresentando um diâmetro compatível com o feixe laser. Perante o estudo, estima-se que para o efeito cerca de 7% estão incluídos nos defeitos

viáveis e 3% nos de média viabilidade perfazendo um total de 10% dos defeitos que vão para reparação.

## 2.3 Processo de reparação tradicional

De um modo geral, o processo de reparação utilizado pela Sanindusa consiste principalmente na supressão por abrasão do defeito, adição de vidrado de reparação e, por fim, o processo de recozedura, estando mais detalhado nas etapas abaixo. No entanto, esta técnica apresenta características específicas para cada tipo de defeito que tornam o processo de reparação ligeiramente distinto para cada um deles. Assim, a ajuda dos colaboradores da Sanindusa tornou-se bastante útil para a caracterização do processo de reparação de cada defeito, já que não existe um guia padrão escrito para o tratamento dos mesmos. O processo de reparação apresenta uma determinada sequência de etapas que serão detalhadas de seguida.

### 1ª Etapa - Supressão do defeito

Seja qual for o defeito encontrado, desde que passível de tratamento, o primeiro processo passa pela sua eliminação. Este processo recorre a uma broca de tungsténio (esmeril), Figura 8a, para retirar o defeito a ser tratado. No entanto, caso o defeito apresente dimensões consideráveis em superfícies planas, recorre-se ainda a uma broca com pedra de esmalte de forma cónica, Figura 8b, para a suavização do mesmo. Este recurso garante ao defeito curvaturas mais suaves para melhores acabamentos finais.



a)



b)

Figura 8 - Etapa de supressão do defeito com: a) broca de tungsténio e b) broca com pedra de esmalte.

### 2ª Etapa - Introdução de vidrado líquido e secagem do mesmo

Esta etapa consiste numa sequência de dois processos. Introduce-se os materiais usados para a correção dos defeitos, consistindo na aplicação do vidrado muito líquido com auxílio de um pincel (Figura 9), de forma a haver um espalhamento homogéneo do mesmo sobre a área a ser tratada. No entanto, esta etapa está dependente da presença da chacota, isto é, usa-se quando a perfuração ultrapassa o vidrado chegando à chacota, aumentando a aderência com a pasta de reparação onde se deixa secar ao ar livre.



Figura 9 - Etapa de impregnação de vidrado líquido após a primeira etapa

A composição do vidrado líquido é maioritariamente constituída por uma frita (85%), silicato de zircónio e caulino com 9% e 6%, respetivamente. É ainda acrescentado 0,1% de cola à composição, sendo posteriormente moídos até se ter um resíduo de 0,7-1% do tamanho de grão inicial, sendo por fim acrescentado água para se obter uma densidade aproximada de 1750g/l.

Após a aplicação do vidrado líquido, é necessário secar com um compressor de ar. Assim consegue-se que toda a área do defeito esteja igualmente coberta com o vidrado antes de ser impregnada a pasta de reparação.

### 3ª- Etapa – Introdução da pasta de reparação

Nesta fase é impregnada a pasta de reparação que confere o enchimento ao defeito com o auxílio de uma espátula de plástico (Figura 10), deixando sempre material por excesso para garantir que após a recozedura não fique evidente um abatimento na zona tratada. Por outro lado, como a área de aplicação da pasta de reparação ultrapassa as dimensões do defeito, consegue-se uma uniformização do vidro na zona do defeito.



Figura 10 - Ilustração da aplicação da pasta de reparação

A composição do vidro de reparação apresenta-se detalhada na Tabela 2, com o feldspato e a sílica a perfazerem mais de 50 % em massa da sua composição e o carbonato de cálcio e carbonato de bário com 9,1 % e 4,5 % em massa da sua composição, respetivamente.

Tabela 2 - Composição da pasta de reparação utilizada na Sanindusa.

Composição da pasta de reparação (wt%)	
Feldspato	42,3
Sílica (quartzo)	16,2
Carbonato de cálcio	9,1
Silicato de zircónio	8,0
Caulino	7,2
Wollastonite	5,3
Frita	5,1
Carbonato de bário	4,5
Óxido de zinco	2,3

### 4ª Etapa – Aplicação de cola

Esta fase tem em conta o acabamento final da peça e melhora as características da pasta de reparação. Ajuda a hidratar a pasta de forma a que com as altas temperaturas não sejam criadas fissuras garantindo um reaproveitamento da peça. A sua aplicação é manual, espalhando-a por toda a pasta de reparação de forma não controlada, mas uniformemente espalhada (Figura 11).



Figura 11 - Ilustração do modo de aplicação da cola.

### 5ª Etapa (opcional) – Aplicação de vidro líquido

Este processo é mais recorrente em defeitos com superfícies planas e de grandes dimensões (à semelhança da 1ª etapa com a broca de esmalte). É uma técnica que tem como objetivo melhorar o acabamento final para impedir que qualquer diferença na peça seja visível a olho nu.



Figura 12 - Ilustração do incremento de vidro líquido indicado para defeitos lisos e de grandes dimensões.

Tratado o defeito, a peça é colocada num carrinho que a transporta de novo para o forno, para se proceder à recozedura. Este processo torna-se moroso uma vez que a peça tem que passar novamente pelo ciclo total do forno. Cada ciclo tem uma duração de aproximadamente 22h o que significa que estas peças demoram o dobro do tempo a estarem prontas, isto é, 44h que corresponde a quase dois dias para a sua comercialização, supondo que não sejam criados novos defeitos no decorrer do processo. Para além do tempo de recozedura, ainda são acrescentados os custos associados ao forno e aos recursos humanos responsáveis pela deteção, tratamento e encaminhamento das peças. Além disso, o espaço ocupado pelas peças para reparação decresce o número total de peças fabricadas. A nível ambiental, este recozimento duplica a poluição devido à dupla cozedura. Assim, a solução proposta terá não só benefícios económicos onde cada ciclo de reparação ronda o 800€/ciclo, como também ambientais para cumprimento das metas propostas para 2020.





### 3 Tecnologia laser

---

Como foi descrito anteriormente, a recozedura da totalidade da peça (método convencional) é até à data a única solução para a correção de defeitos tratáveis em zonas ativas. No entanto, tendo em conta que a percentagem de peças que sai com pequenos defeitos é ainda considerável e que estas apresentam características que possibilitam o tratamento por laser (rondando 10% do total das peças fabricadas), esta tecnologia foi explorada como uma técnica inovadora. O tamanho reduzido (aproximadamente de 1 a 5mm<sup>2</sup>) e o facto de se originarem à superfície, são características necessárias para considerar esta abordagem como uma alternativa à correção convencional em forno.

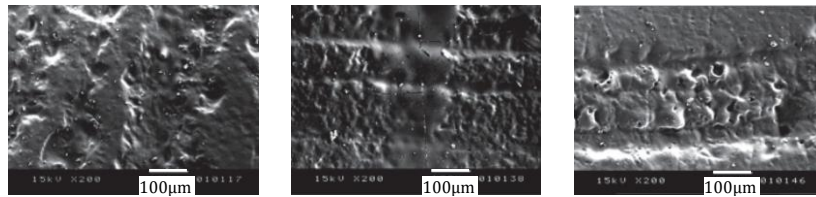
Para evitar o consumo de energia e tempo associados ao método de reparação convencional, existe alguma literatura que põe em prática o recurso de laser no tratamento de pequenos defeitos cerâmicos, que dão sustento a este trabalho [9]- [10].

As propriedades da radiação laser, como a sua característica de coerência, disponibilidade de alta energia localizada e tempo de interação variável, são ferramentas úteis para análise e tratamento de superfícies. A implementação de novas abordagens neste campo de conhecimento criou a base para uma série de inovações nas aplicações das interações laser-superfície [11].

A reparação de defeitos em zonas muito localizadas nas peças cerâmicas são propícias para a utilização da tecnologia laser, dada a capacidade de incidência muito localizada. Esta tecnologia permite uma intervenção circunscrita a uma região de dimensões reduzidas, com danos mínimos para o restante material, uma vez que o aquecimento induzido por laser e, portanto, o perfil térmico, decai exponencialmente com a distância à zona de incidência [12].

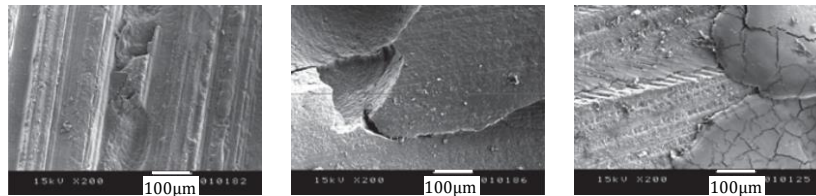
Os benefícios comprovados da utilização da tecnologia laser aplicada ao processamento/modificação superficial de materiais, conduziu a estudos recentes na área da odontologia, para tratamentos superficiais de porcelana, onde foi comparada a utilização de diferentes lasers e de diferentes abordagens do modo de implementação do laser, sendo estes estudos apresentados de seguida [9][13][14].

A procura de restaurações cerâmicas tornou-se cada vez mais popular na odontologia, sendo o acabamento superficial e a necessidade de precisão um desafio a ser alcançado [13] [15]. As cerâmicas dentárias para além de terem que apresentar excelentes propriedades mecânicas e estéticas, devem ter uma durabilidade longa na cavidade oral. Os sistemas de processamento tradicionais revelam várias limitações, pelo que a tecnologia laser tem sido proposta como uma excelente alternativa para melhorar o desempenho destes materiais cerâmicos. Assim, foi elaborado um estudo entre dois laser interagindo em dois materiais distintos: laser Nd-YAP (1340 nm) de 10 W e laser de CO<sub>2</sub> (10600 nm) em modo contínuo com potências de 5 W e 10 W em zircónia e dissilicato de lítio [13]. Estes lasers apresentam uma característica comum referente à modificação da estrutura superficial nos dois materiais e melhoraram as suas propriedades mecânicas, sem alterar as suas propriedades químicas. Apenas as percentagens de certos compostos químicos foram alterados, como o caso do carbono presente na zircónia que passou para metade (5,65%) quando usada uma potência de 10W no laser de CO<sub>2</sub>. A observação por microscopia eletrónica revelou uma superfície rugosa com fissuras nos materiais tratados com o laser de CO<sub>2</sub> de 10 W, Figura 13b e Figura 14b. Enquanto o laser Nd-YAP conduziu à formação de buracos e microfissuras, Figura 13c e Figura 14c. Os melhores resultados foram conseguidos com o laser de CO<sub>2</sub> de 5 W onde se obtiveram superfícies mais lisas, Figura 13a e Figura 14a [13].



a) CO<sub>2</sub> 5W                      b) CO<sub>2</sub> 10W                      c) Nd:YAP 10W

**Figura 13 – Imagens de SEM do dissilicato de lítio: com tratamento de CO<sub>2</sub> de 5W, tratamento de CO<sub>2</sub> de 10W e tratamento com ND:YAP 10W (adaptado de [13]).**

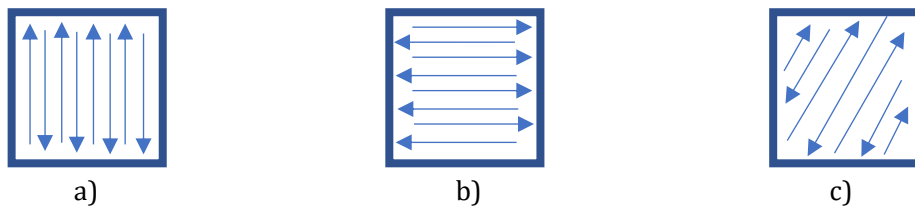


a) CO<sub>2</sub> 5W                      b) CO<sub>2</sub> 10W                      c) Nd:YAP 10W

**Figura 14 – Imagens de SEM da zircônia: com tratamento de CO<sub>2</sub> de 5W, tratamento de CO<sub>2</sub> de 10W e tratamento com ND:YAP 10W (adaptado de [13]).**

Mahmod et al. [14], revelam também que a modificação superficial das cerâmicas refratárias (ZrB<sub>2</sub>-SiC) com um laser de fibra-Yb de alta potência pode potencializar condições únicas de tratamento devido à maior eficiência de conversão de energia (> 30 %), a qual é superior aos lasers de YAG e CO<sub>2</sub>, e ainda à elevada localização do calor que permite uma maior precisão. O tratamento térmico localizado resultou numa estrutura multicamada, sendo a oxidação altamente localizada. A formação desta camada serve de proteção à camada inferior. Foi também demonstrado neste trabalho que, o padrão do feixe laser em espiral redonda, de dentro para fora, permitiu uma distribuição de calor mais uniforme e que este pode ser personalizado de acordo com as aplicações pretendidas [14].

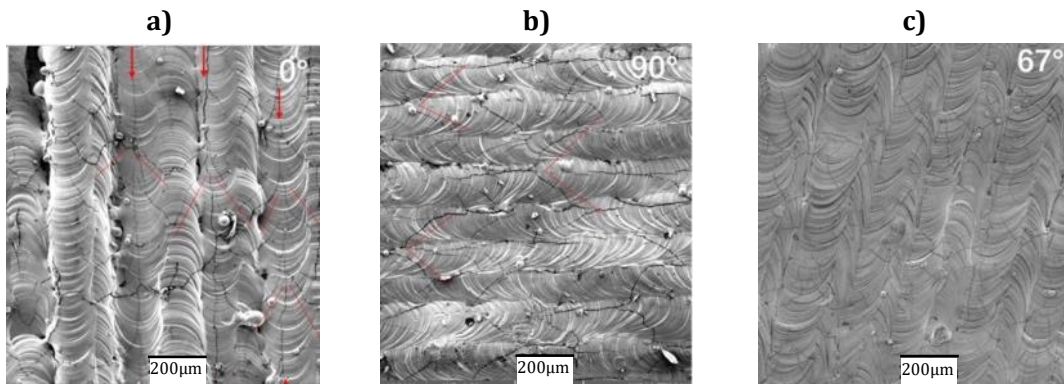
Por outro lado, foi estudado a produção de molibdénio puro, sem fissuras, recorrendo à fusão seletiva usando desta vez um laser de fibra Nd-YAG pulsado de 400W com um *spot* de diâmetro de 75µm [9]. Estes autores utilizaram 3 técnicas de varrimento sob vários ângulos num plano *xy*, conforme se ilustra nas figuras 15.



a)                                      b)                                      c)

**Figura 15 – Esquemas de varrimento: a) 0°, b) 90° e c)67°. Adaptado de [9].**

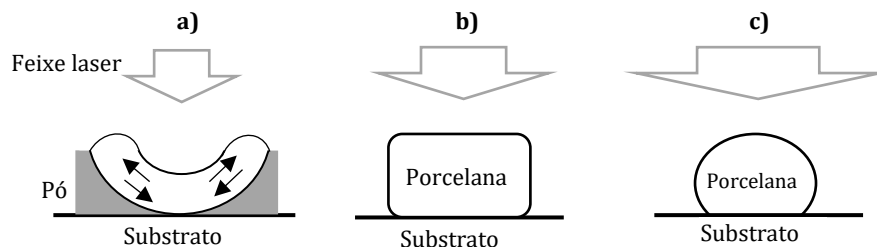
Os autores conseguiram evidenciar uma grande redução de fissuras quando o varrimento se fazia a 90° (Figura 16a), em relação aos 0° (Figura 16b). Mas quando o varrimento era feito com um ângulo de 67° (Figura 16c), não só existiam poucas fissuras, como apresentavam dimensões bem mais pequenas que as apresentadas a 90°.



**Figura 16 - Imagens de SEM do tratamento laser sob vários ângulos de varrimento, com setas a vermelho indicadoras de fissuras. Adaptado de [9].**

Verificou-se também que após reformulação do material durante o tratamento, o índice de absorção decresce devido às reflexões que são criadas após a fusão do material [9]. Neste estudo encontraram também uma relação da absorção do laser em relação ao pó em crú em duas situações: granulado e esférico. No primeiro, o pó crú foi pulverizado por partículas esféricas soltas, e o segundo refere-se a uma diminuição do volume das mesmas. Verificaram que para o caso granulado do pó crú, concluíram uma maior absorção da radiação laser, uma vez que desta forma conseguia-se uma estrutura menos densa. Verificaram também que após a fusão da camada superficial, o índice de absorção decresce uma vez que parte é refletida na superfície [9].

O laser de CO<sub>2</sub> tem demonstrado cada vez mais um comportamento mais adequado na substituição de técnicas convencionais [8], [15]-[18]. O ramo da odontologia como já mencionado, tem investido neste tipo de tratamento por se tornar numa técnica menos morosa e mais económica. Segundo a literatura, um estudo recorrendo a porcelana dentária, faz a conformação por extrusão da pasta sendo de seguida densificado a laser CO<sub>2</sub> [15]. Este estudo evidenciou uma dependência do aspeto final da amostra após o tratamento em função da dimensão do diâmetro do feixe laser. Quando este é inferior às dimensões da amostra, esta presenciava efeitos de Marangoni, Figura 17a. O efeito de Marangoni consiste na convecção do material fundido pela interação laser. As diferenças de tensões superficiais que são criadas entre o centro e a periferia proporcionam uma deslocação radial do fluido [15]. Por outro lado, o caso em que o diâmetro do feixe laser coincide com o da amostra esta apresenta faces planas (Figura 17b) e quando o diâmetro da área de interação apresenta valores superiores à da amostra esta adquire a forma de bola, adquirindo comportamento semelhante ao do forno (Figura 17c) [15].



**Figura 17 - Esquema do aspeto final da porcelana quando aplicado um feixe laser a) de dimensões inferiores à amostra, sentido do escoamento na superfície induzida pelo efeito de Marangoni num metal líquido quando aquecido por um feixe laser, b) de dimensão igual à amostra e c) de dimensão superior à amostra. Adaptado de [15].**

A superfície de porcelana (com e sem revestimento de esmalte) consegue-se alterar recorrendo à radiação com um laser CO<sub>2</sub>, controlando a potência e o tempo de interação. Devido à alta temperatura atingida localmente, A. El Gamal et all. [8] verificaram que a área emergente à zona fundida apresenta fissuras causadas pelos elevados gradientes térmicos. Por outro lado,

também concluíram que o fator predominante para a formação das fissuras reside na potência usada e não no tempo de exposição da radiação[8]. De forma semelhante, um outro estudo recorreu a um laser CO<sub>2</sub> demonstrando que para potências de 5W (em vez de 10W) obtinham-se resultados com menos fissuras [13], e que combinado com um arrefecimento homogêneo da amostra, ainda se pode reduzir ainda mais o número de fissuras no fim do processo [19].

No entanto, é preciso salientar que os rápidos aquecimentos e arrefecimentos característicos deste tipo de processamento podem conduzir em determinadas circunstâncias a tensões térmicas em materiais cerâmicos, comprometendo o sucesso da sua utilização [20]. Com vista à redução deste problema, existem na literatura estudos que demonstram a fiabilidade do pré-aquecimento para tratamento laser [16]-[21].

O aquecimento da peça numa primeira fase com uma potência laser abaixo do limiar de qualquer alteração da superfície da amostra, aumentando de seguida para a fundir, resulta numa diminuição das fissuras [16]. Neste estudo é descrito um método de processamento superficial de um material vitrocerâmico com laser, sendo o objetivo final obter revestimentos espessos por tratamento a laser de uma camada de pó de vidro depositada num substrato. Os resultados mostraram que um tratamento com energias de 11 J/mm<sup>2</sup> com velocidade de varrimento de 50 mm/s, permite obter uma superfície fundida mas com fissuras e que estas podem ser evitadas por uma segunda passagem com uma energia mais baixa (6 J/mm<sup>2</sup> e velocidade de varrimento de 100 mm/s) [16]. O recurso a esta técnica de pré-aquecimento é também utilizado no tratamento superficial de sílica fundida. Neste trabalho foi criado um modelo matemático para os gradientes térmicos e para a deformação a que a amostra está sujeita quando irradiada sob o feixe laser. Para tal, usaram um laser CO<sub>2</sub> com potências de 15 W, 20 W e 25 W e compararam os resultados obtidos com amostras tratadas a 15 W mas com um pré-aquecimento a laser de baixa potência. Os resultados mostraram que este último método permite que a temperatura superficial se aproxime da temperatura conseguida com uma potência de 25 W, demonstrando que o pré-aquecimento possibilita a utilização de potências mais baixas. Estes resultados colocam em evidência a diminuição dos gradientes térmicos, para além de tornar a consolidação dos pós mais homogênea e com menos fissuras, conseguindo-se ainda uma melhor adesão da camada ao substrato. Os resultados experimentais corroboraram os modelos numéricos desenvolvidos e mostraram, que uma forma efetiva de aumentar a temperatura de consolidação nas zonas críticas é proceder a um pré-aquecimento. O modelo numérico revelou ainda que este pré-aquecimento é muito efetivo na eficiência da densificação e que o tamanho de grão do pó tem uma influência reduzida no processo. Por último, o modelo pôs em evidência uma estreita janela para os parâmetros do processo [17].

De uma forma diferente, recorrendo a uma placa térmica, é possível conseguir-se um pré-aquecimento, como foi usado no estudo que tem por objetivo desenvolver um material cerâmico translúcido com propriedades luminescentes persistentes, através de uma técnica de sinterização a laser [18]. Para tal combinaram o aquecimento produzido por uma placa térmica a 200°C com o feixe laser, promovendo um aumento linear da potência. Este pré-aquecimento combinado com o aumento linear de potência diminuiu o gradiente térmico na amostra o que teve como consequência uma superfície lisa e livre de fissuras [18]. É ainda importante mencionar que todo o processo de sinterização foi realizado ao ar e que foi notavelmente mais rápido que o processo de sinterização convencional usando um forno. Além disso, a luminescência persistente observada nestas amostras foi atribuída à cristalização de apenas uma fase, feito este conseguido pelo aquecimento a laser (processo de não equilíbrio) sem necessidade de atmosferas redutoras [18].

Outra forma de modificação da superfície é designada de *laser cladding* a qual tem vindo a demonstrar interesse uma vez que permite a produção de diferentes tipos de composições de revestimentos em formas mais complexas [21]. Com esta técnica é possível produzir facilmente um revestimento com propriedades únicas com as vantagens de baixa taxa de diluição, ligação metalúrgica, alta dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão [21].

A técnica de *laser cladding* apresenta um princípio semelhante ao da soldadura, isto é, a deposição do pó é feita de forma automática ao mesmo tempo que se faz a passagem a laser, como ilustrado na Figura 18 [22].

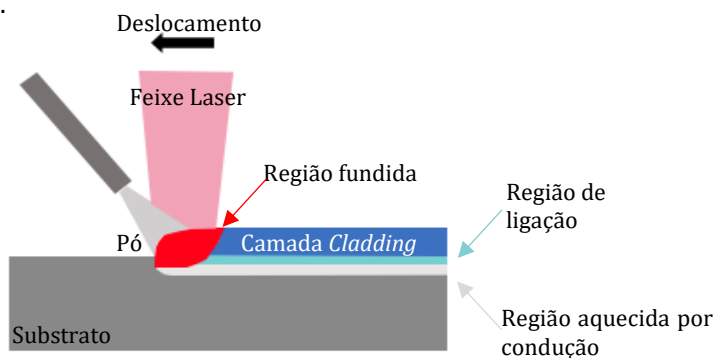


Figura 18 - Esquema de tratamento quando é usada a técnica de *laser cladding*. Adaptado de [23].

Zeng et al, desenvolveram um estudo em *laser cladding* com laser CO<sub>2</sub> na tentativa de obterem revestimentos cerâmico-metais. Os resultados demonstraram que existem dois tipos de modos observados de partículas cerâmicas durante a implementação do processo, nomeadamente o modo *stirred* e o modo sinterizado. No primeiro as partículas de cerâmica movem-se ao longo da matriz da liga líquida do material fundido apresentando boa molhabilidade. Este método é semelhante ao "*laser cladding*". No segundo método estas partículas não se movem aparentemente enquanto a liga líquida se infiltra ao longo da superfície das partículas, sendo a molhabilidade menor uma vez que o substrato e o revestimento fazem um ângulo de 90°. Contudo, os resultados demonstraram uma menor energia necessária para o primeiro método [24]. Zeng et al. [25], demonstrou que a energia mínima para obter uma faixa contínua fundida está relacionada não só com a espessura ou a massa do material mas também com o tipo, tamanho ou forma e densidade das partículas cerâmicas [25].

Rodríguez-López et al. [22], estudaram um vidro-cerâmico segundo este método para avaliar a sua estabilidade para ser utilizado em vedações de juntas com recurso a laser CO<sub>2</sub>. Esta técnica demonstrou bons resultados para a composição de silicato de magnésio de bário com adição de óxido de boro onde se conseguia uma boa adesão das juntas bem como a sua estabilidade ao envelhecimento térmico e ao ciclo térmico das juntas (50 ciclos) [10].

Desta forma são notórias as características favoráveis do laser CO<sub>2</sub> no tratamento de peças cerâmicas sendo por isso, o laser utilizado no presente estudo.

No processo de interação do feixe laser CO<sub>2</sub> com a camada de vidro base, as partículas irradiadas fundem-se em pré-camadas através de mecanismos de fusão e solidificação. Comparativamente a outros materiais de engenharia comuns, como o caso dos metais, os materiais cerâmicos apresentam uma complexidade de tratamento superior exigindo uma maior energia, devido a pontos de fusão mais elevados e mecanismos de absorção diferentes [27]. Quando o feixe laser irradia o material cerâmico, uma grande parte da energia electromagnética é absorvida pelas partículas do material sendo transformada em energia térmica fundindo o material. Desta forma ocorre a condução do calor que facilita a consolidação das partículas ao redor do material fundido. A distribuição aleatória das partículas, no entanto, resulta em espaços intergranulares, tornando o padrão de dispersão do feixe difícil de se prever

devido a múltiplas reflexões que ocorrem entre as partículas cerâmicas, como demonstrado na Figura 19 [27].

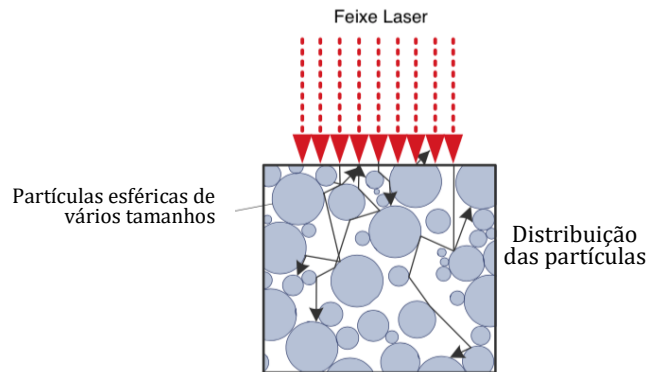


Figura 19 – Esquema da interação laser com as partículas cerâmicas, adaptado de [27].

Para além da densidade de energia do laser e da potência usada, as características das partículas do material, como a sua forma e tamanho, também devem ser levadas em consideração. As partículas esféricas com uma proporção de tamanhos variados (Figura 20a), facilitam a sua compactação, quando comparadas com partículas esféricas do mesmo tamanho (Figura 20b).

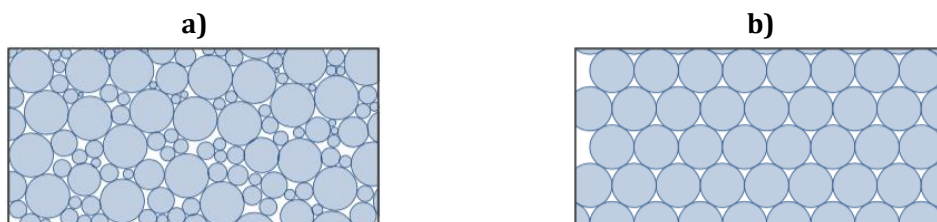


Figura 20 – Esquema da compactação das partículas, a) vários tamanhos e b) todas do mesmo tamanho, adaptado de [27].

Dependendo da densidade de energia (dependente da área de interação e da potência laser), é possível obter vários estados físicos após o tratamento, como indicado na Figura 21. De uma forma geral, quanto maior for a área de interação, menor será a densidade de energia, resultando numa fraca ligação entre as partículas. No entanto, o recurso de potências mais altas, possibilita uma melhor interação no material, resultando em ligações químicas entre as partículas, podendo ser obtida uma boa consolidação no tratamento laser. Quando a energia que chega ao material é excessiva, ocorre a fusão do material, que devido às tensões superficiais, leva à formação de irregularidades, tais como bolhas e gotículas [27].

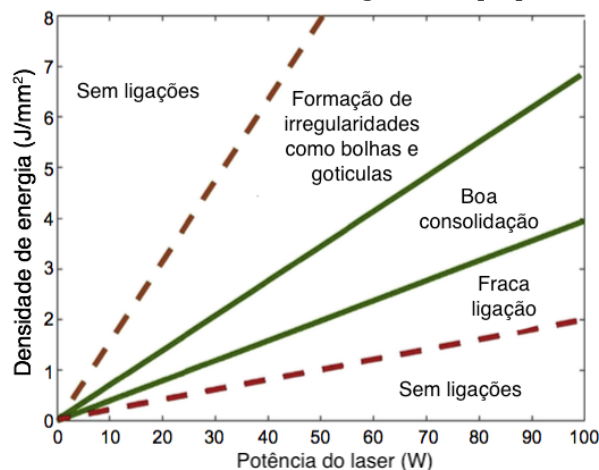


Figura 21 - Diagrama da densidade de energia em função da potência do laser, adaptado de [27].



## 4 Processo de reparação a laser

O sistema laser usado para a elaboração deste trabalho encontra-se no Departamento de Física da Universidade de Aveiro e consiste num laser contínuo de CO<sub>2</sub> da marca *Spectrom* modelo *SLC*, com potência máxima de 200W. À saída do mesmo encontram-se 4 espelhos de cobre revestido a ouro que encaminham o feixe laser para a área de trabalho, como ilustrado na Figura 22. O feixe direto apresenta um diâmetro de 4mm, mas pode ser ajustável com recurso a uma lente de ZnSe de distância focal 63,5mm e uma mesa vertical (*Thorlabs L490MZ/M*) (eixo z) que permite aproximar ou afastar a amostra da lente convergente, variando desta forma a área de interação.

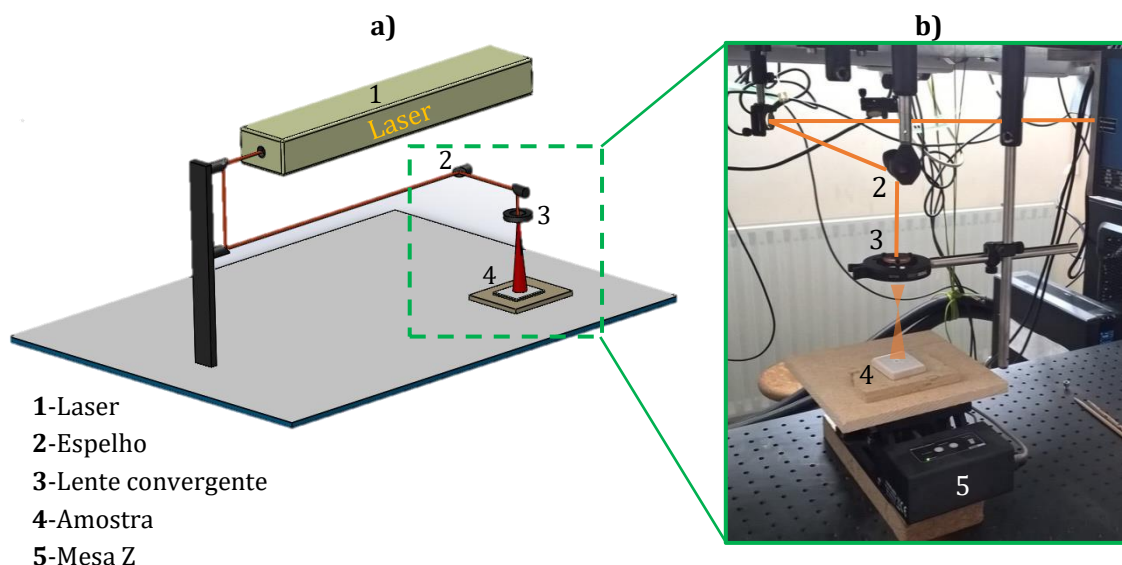


Figura 22 - Setup do sistema utilizado na correção de defeitos, a) esquema geral do laser e percurso óptico e b) esquema da lente e do suporte.

Este sistema, para além de permitir um controlo da potência incidente permite também movimentar verticalmente a amostra (controlando assim a área de interação), a velocidades pré-definidas da mesa z. Deste modo consegue-se obter um ciclo com potência fixa, onde se faz variar a energia incidente de uma forma automática com a movimentação da mesa z, diminuindo e aumentando a área de interação do feixe laser.

Para o estudo da tecnologia laser, na tentativa de criar uma solução mais vantajosa em termos energéticos e de redução de tempo, foram utilizadas amostras constituídas por pequenas peças cerâmicas (5 x 5 cm<sup>2</sup>), cortadas do mesmo material que compõe as peças sanitárias sujeitas a reparação, de forma a obter um estudo individualizado e pormenorizado. Nessas amostras foram criados defeitos com dimensões conhecidas a fim de tornar mais fácil a comparação e replicação dos resultados. Os defeitos foram realizados com uma broca esférica diamantada com diâmetro de 2mm.

A pasta de reparação usada neste trabalho, que é inserida no interior dos defeitos, é composta por vidro base (V) com adição de carboximetilcelulose (CMC). Este composto consiste num polímero aniónico derivado da celulose que tem a capacidade de se comportar como um ligante [26]. Como o vidro apresenta uma textura muito seca (pó), o CMC torna-o mais húmido e fácil de manusear, garantindo uma melhor homogeneidade.

Para a realização dos ensaios apresentados neste trabalho a aplicação da pasta de reparação (geralmente vidro base + CMC), foi usada para preencher o defeito com uma espátula metálica de forma manual, exercendo no fim uma pressão sobre a mesma, assegurando

que todo o defeito esteja preenchido e que não ultrapasse as suas extremidades. É necessário ter em atenção esta etapa, uma vez que o feixe laser apresenta uma forma gaussiana, isto é, a maior densidade de energia situa-se no interior do feixe laser, decrescendo na direção radial do feixe. Contrariamente, no método convencional a aplicação ocorre com uma quantidade de pasta de reparação superior, com uma espátula de plástico de forma a espalhar a mesma não só pelo defeito, mas também pela área envolvente. Garantindo desde modo uma homogeneização após passagem pelo forno.

A linha de estudo tomada neste trabalho está esquematizada na Figura 23. Esta focou-se no uso da pasta de reparação (**vidrado base: V**) para a correção dos defeitos. Desta forma consegue-se uma continuidade no material já utilizado pela Sanindusa. Neste trabalho foram estudadas várias potências (**P**) com diferentes áreas de interação da radiação laser (**A<sub>i</sub>**). Os resultados são analisados de acordo com a área que as fissuras ocupam (**A<sub>f</sub>**) bem como a área delimitada pela fissura circular (**A<sub>c</sub>**).

Com base nos resultados obtidos, surgiu a necessidade de estudar a interação laser diretamente na amostra cerâmica, sem a presença de qualquer defeito. A presença de fissuras na zona reparada a laser obriga a que fossem explorados diferentes materiais (fritas ou fundentes) utilizados na indústria cerâmica. Os novos materiais ou novas formulações com menores pontos de fusão, têm como objetivo de baixar a potência do laser utilizada. Por fim, reformulou-se o *setup* utilizado para permitir recorrer a uma lâmpada de infravermelhos, de forma a diminuir os gradientes térmicos causados pelo limite da área de interação do feixe laser e desse modo reduzir a presença de fissuras obtidas no primeiro estudo.

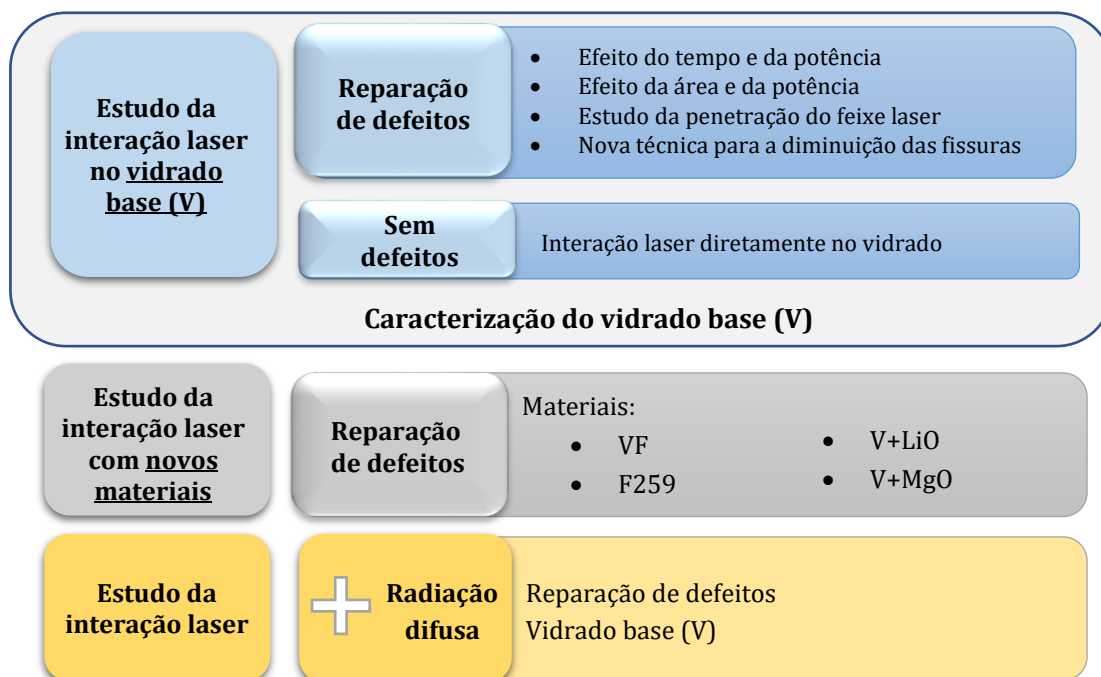


Figura 23 -Esquema das várias etapas estudadas neste trabalho.



## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Estudo do tratamento a laser no vidro base (V)

Por forma a simplificar o processo de reparação da empresa Sanindusa e para que este não sofra grandes alterações, utilizou-se o vidro base já utilizado pela empresa para realizar o tratamento de reparação superficial através da tecnologia laser, possibilitando assim uma continuação do mesmo.

#### 5.1.1 Efeito do tempo e da potência no tratamento dos defeitos

Este estudo tem como objetivo compreender o efeito da potência e do tempo de interação do feixe laser de forma a determinar os melhores parâmetros no tratamento laser. Vários testes no tratamento de defeitos a laser revelaram que potências próximas de 55W e uma área de 44,89mm<sup>2</sup> de interação laser, são propícias a modificações físicas do vidro base, conseguindo mesmo vidrar a zona defeito. No decorrer do processo, verificou-se que a camada fundida espalha-se na superfície, dependendo das forças de coesão e da tensão superficial, tal como acontece na literatura [8]. Assim, estudaram-se 3 ciclos com tempos de interação diferentes para verificar qual o impacto do tempo no tratamento dos defeitos, com um ciclo de tratamento total de 4, 6:40 e 19min, respetivamente ciclo 1, 2 e 3, demonstrados detalhadamente na Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela representativa de 3 ciclos de tempo estudados para uma área de 44,89mm<sup>2</sup>.

Patamar	Duração (s)	P (W)	
		Ciclo 1 4min.	Ciclo 2 6:40min.
1	40 cada	-	14
2		-	24
3		24	37
4		45	45
Max	80	55	55
5	40 cada	45	45
6		24	37
7		-	24
8		-	14

Patamar	Duração (s)	P (W)
		Ciclo3 19min
1	80 cada	14
2		20
3		25
4		30
5		35
6		40
Max	160	45
7	80 cada	40
8		35
9		30
10		25
11		20
12		14

Nestes 3 ciclos além da diferença no tempo total de cada um deles, existe a diferença na duração entre patamares, no patamar máximo e da potência máxima. Na Figura 24 ilustra-se o ciclo 2 de reparação com base nos parâmetros correspondentes da Tabela 3.

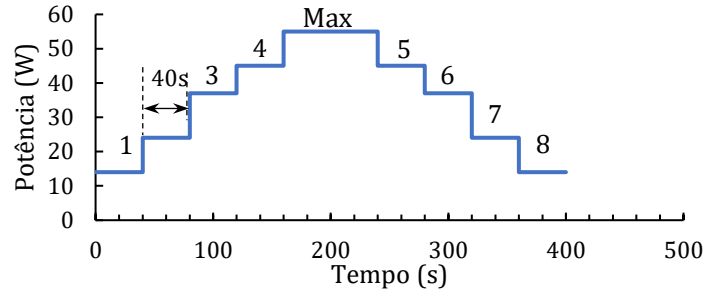


Figura 24 - Esquema do ciclo 2 de reparação (55W e um tempo de interação de 6:40min).

Os resultados obtidos destes ciclos encontram-se inseridos na Figura 25. Relativamente ao ciclo 1, a taxa de aquecimento é a que apresenta o maior declive, Figura 26, apresentando um menor número de patamares de aquecimento, mas bastante espaçados. O resultado obtido indica que a taxa de transferência de calor na peça é inferior à taxa de energia que chega pela radiação laser ao defeito, resultando num acumular de energia bastante superficial. O resultado obtido está demonstrado na Figura 25, mostrando um aspeto de transparência enquanto que o interior continua não consolidado, observando-se na vista de corte. Uma possível justificação, baseia-se na presença do excesso de transparência que pode aumentar a refletividade desta camada, o que está de acordo com a literatura [9]. Por outro lado, verifica-se a presença de bolhas de grandes dimensões que resultam da elevada fluidez do material que alteram o aspeto físico final da peça. A presença de bolhas uniformemente distribuídas em peças cerâmicas, é responsável pelo brilho característico das louças cerâmicas [8]. No entanto, estas bolhas de acordo com a literatura, possuem dimensões na ordem dos 0,08mm de diâmetro, valor que é inferior às presentes no tratamento deste ciclo que rondam os 0,2mm constituindo imperfeições no vidro.

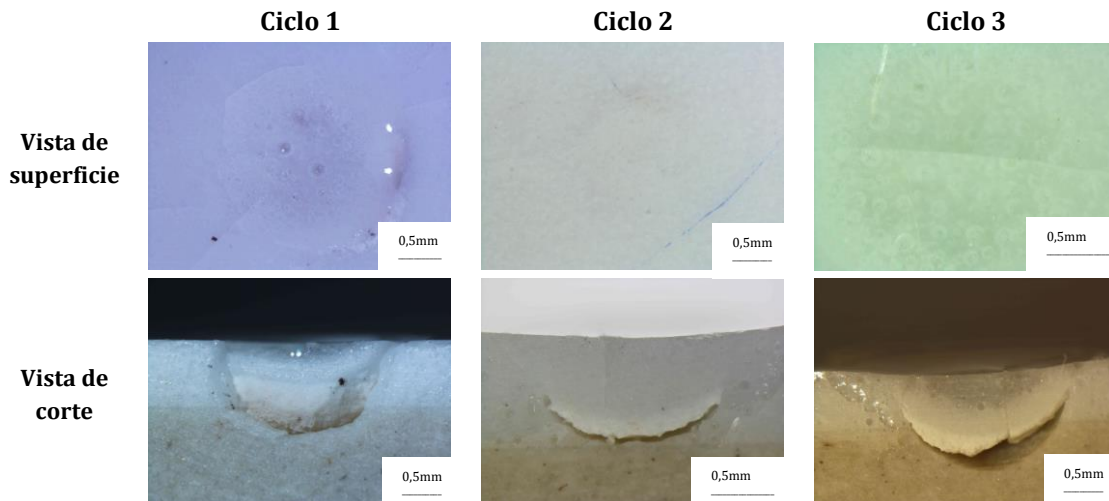


Figura 25 - Ilustração da superfície e vista de corte da correção de defeitos para os diferentes ciclos utilizados para uma área de 44,89mm<sup>2</sup>.

Relativamente ao ciclo 2, adicionaram-se quatro patamares relativamente ao ciclo anterior, mantendo a potência máxima de 55W. Desta forma consegue-se uma menor variação de potência entre patamares consecutivos (um menor declive na variação da potência, Figura 26), conseguindo-se aumentar a energia fornecida à peça de forma mais lenta. O resultado é uma boa homogeneização tanto superficial como em profundidade, não sendo verificadas bolhas com este tratamento. Desta forma, a cada intervalo de incremento de potência, consegue-se que o calor seja transferido ao longo do vidro base, conseguindo que a energia seja transferida ao longo da mesma. Nestas condições deixa de ser notório o excesso de transparência à superfície,

não ocorrendo bolhas e assim a cor à superfície aproxima-se da esperada (branco com brilho), como apresentado na Figura 25 para o ciclo 2 em ambas as vistas.

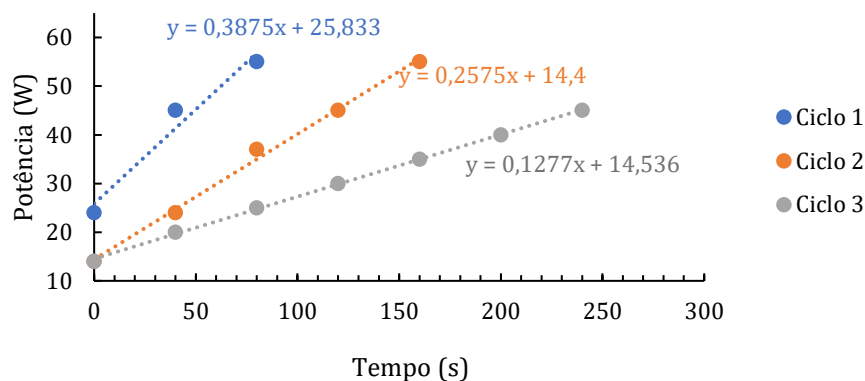


Figura 26 – Potência em função tempo no processo de aquecimento para cada ciclo estudado.

Embora o resultado apresente melhorias significativas no ciclo 2, segundo a literatura [8], é possível reduzir a potência máxima utilizada aumentando o tempo de interação devido ao compromisso de potência vs tempo que são inversamente proporcionais. O ciclo 3 é um exemplo desse tratamento, onde se consegue diminuir em 10W a potência utilizada. Este ciclo resulta num aumento de mais quatro patamares relativamente ao ciclo 2, baixando assim a energia que chega à amostra, tendo este o menor declive dos três ciclos, como indicado na Figura 26. Com este período de tempo associado, verifica-se um excesso de transparência à superfície que pode resultar da acumulação de energia e conseqüentemente da saturação da transferência de calor pelo vidro base. Desta forma ocorre de novo a formação de bolhas resultantes da elevada temperatura. A vista de corte também mostra um resultado não homogêneo ao longo da profundidade, conforme observado na vista de corte da Figura 25. Por outro lado, tratamentos em amostras com este tempo associado tende a criar mais fissuras, comparativamente ao tratamento usando o ciclo 2.

Perante os resultados obtidos neste primeiro estudo, é possível observar que o tempo é um fator crítico que pode alterar significativamente o comportamento físico do vidro base. Os resultados põem em evidência a importância de conjugar o tempo com a potência. Contudo, verificou-se que existe um tempo que se pode considerar ótimo (6:40min) para o tratamento dos defeitos com potências de 55W. Este tempo é aceitável para implementação industrial da técnica, sendo os restantes defeitos tratados com este período.

### 5.1.2 Efeito da área e da potência no tratamento de defeitos

O objetivo deste estudo visa analisar a densidade de energia, variando a potência e a área de interação da radiação laser. O ciclo 2 foi tomado como ciclo de referência, verificando qual o resultado final que se obtém para várias energias. Com o *setup* anteriormente apresentado na Figura 22, consegue-se variar a área de interação da radiação laser de 37,72mm<sup>2</sup> a 56,75mm<sup>2</sup>, permitindo estudar diferentes intensidades da radiação laser de forma a perceber qual o impacto no resultado final do tratamento. As potências máximas aplicadas variam de 50W a 70W (com intervalos de 5W), estando o resultado final demonstrado na Tabela 4.

De uma forma geral e à semelhança da Figura 21, é possível dividir as amostras obtidas em 3 categorias diferentes, nomeadamente excesso de transparência (1) que ocorre para densidades de energia maiores, vidro maduro (2) que ocorre para densidades de energia média e vidro não maduro (3) para densidades energias mais baixas (Figura 27).

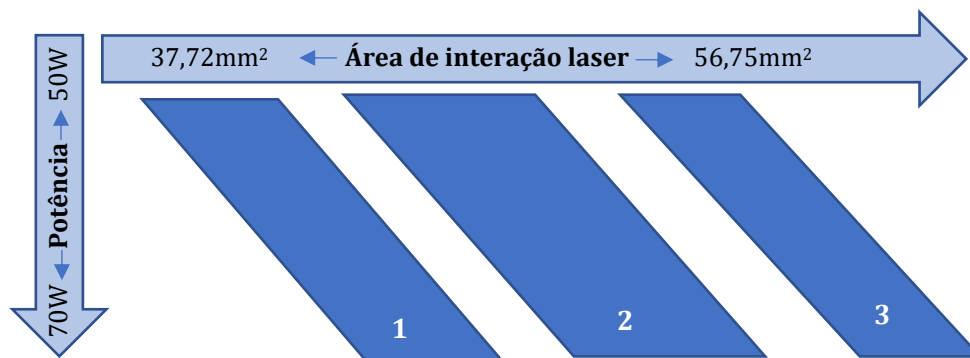


Figura 27 - Esquema da distinção das diferentes categorias do tratamento final de defeitos consoante a intensidade de energia, para potências de 50W a 70W.

Para uma melhor visualização das imperfeições superficiais, foi utilizado azul metileno que consiste num corante de cor azul com a forma molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , que se mistura com água para colorir as fissuras nas peças cerâmicas. Dado que as fissuras dos materiais cerâmicos absorvem bem o azul de metileno, facilita a visualização das mesmas [28], sendo este o motivo pelo qual as fissuras das amostras apresentam uma tonalidade azul. Através da observação das fissuras e, conseqüentemente, do cálculo da área que estas ocupam ( $A_f$ ), permite a sua comparação de forma quantitativa. Para tal, através do *software Image J*, foi utilizado o método de identificação de cor, *Threshold Color*, para determinar a área que as fissuras ocupam, Figura 28.

Nas fissuras, estas são classificadas em fissuras circulares, Figura 28a, e fissuras radiais, Figura 28b, que estão delimitadas pela fissura circular.

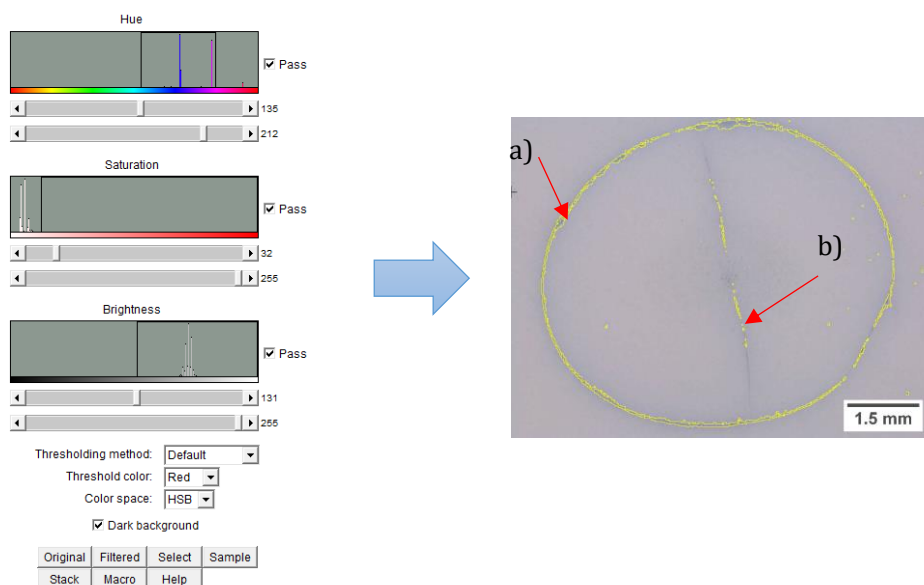
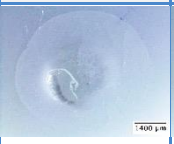
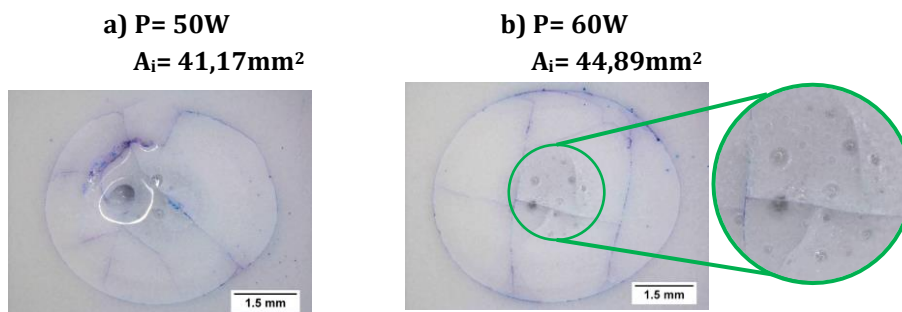


Figura 28 - Método utilizado (*Software ImageJ*) para cálculo da área ocupada pelas fissuras: a) circulares, b) radiais.

Tabela 4 – Fotografias da área de interação do feixe laser com as peças cerâmicas em função da potência utilizada.

$P_{MAX}$ (W) \ $A_i$ (mm <sup>2</sup> )	37,72	41,17	43,01	44,89	46,69	48,65	50,64	52,55	54,63	56,75
50W										
55W										
60W										
65W										
70W										

De uma forma mais detalhada na região (1) da Figura 27, observa-se um excesso de transparência, com um aglomerado de bolhas de ar de grandes dimensões. Estas localizam-se muito superficialmente e aparecem em conjunto com fissuras tanto no defeito como na área envolvente, Figura 29.



**Figura 29 - Superfície da correção do defeito para elevadas densidades de energia (região 1, excesso de transparência).**

Nas condições apresentadas, a densidade de energia foi demasiado alta resultando em instabilidades no vidrado que levou a deformações morfológica, ondulações, superfícies irregulares e, em alguns casos na fronteira do defeito verificou-se porosidade do material (Figura 29a). Este resultado está de acordo com o observado no tratamento cerâmico em [19]. No entanto, estas características podem ser minimizadas para áreas de interação maiores. Inclusive, a literatura [8] refere que os melhores resultados se obtêm para tratamentos em que a radiação laser apresenta uma área de interação quatro vezes maior que a área do defeito, o que justifica o defeito da Figura 29b. Apesar de no caso do tratamento com uma área de interação de  $41,17\text{mm}^2$  (Figura 29a) termos todas as características anteriormente descritas, é possível atenuá-las aumentando a área de interação para  $44,89\text{mm}^2$  com o aumento da potência do laser, como visualizado na (Figura 29b). A camada fundida espalha-se melhor na superfície, formando uma camada sem porosidade na fronteira do defeito [8].

A área do defeito apresenta bolhas com dimensões entre  $125$  e  $213\mu\text{m}$ . Como referido anteriormente, a cor e o brilho característicos das louças cerâmicas estão relacionadas com a presença de bolhas no seu interior que são uniformemente distribuídas [8], sendo por isso necessária a sua presença. De forma semelhante ao ocorrido anteriormente, estas bolhas apresentam grandes dimensões tornando-se visíveis a olho nú, não sendo este o aspeto desejado. As bolhas presentes no vidrado cozido pelo método convencional pela Sanindusa não apresentam qualquer tipo de semelhança quando comparadas com as da Figura 29. Enquanto que as bolhas das peças cozidas na empresa apresentam dimensões uniformes distribuindo-se uniformemente ao longo do vidrado com diâmetro de aproximadamente  $80\mu\text{m}$ , as bolhas resultantes com estes parâmetros no tratamento laser apresentam tamanhos bastante superiores ( $200\mu\text{m}$ ). Por outro lado, verifica-se uma elevada concentração de fissuras em ambos os tratamentos, revelando que o aumento da área de interação não apresenta uma boa resposta à redução das fissuras, para as potências usadas.

A taxa de arrefecimento à superfície é significativamente mais rápida do que no seu interior, levando à geração de grandes tensões térmicas no vidrado base durante este processo. Essas tensões são desenvolvidas no plano da superfície e ao longo da profundidade da zona re-solidificada e no vidrado base. Na transição vítrea, o gradiente de temperatura emergente pode ser a origem das fissuras radiais microscópicas na superfície da região fundida. Durante o período de aquecimento, quaisquer tensões que sejam criadas, são aliviadas na fusão da pasta de reparação [19]. No entanto, no processo de arrefecimento, são criadas tensões térmicas de tração abaixo da

temperatura de amolecimento do cerâmico [19]. A transformação do quartzo  $\beta$  para  $\alpha$ , é responsável por uma contração de 2% do material. Neste processo, o decréscimo da temperatura superficial não é acompanhado pela temperatura no seu interior, resultando em fissuras superficiais, mais concretamente fissuras radiais. Por outro lado, a grande diferença de temperatura combinada com a ineficiência da troca de calor entre a região de interação laser e o vidro da restante peça, resulta em fissuras circulares [8]. Enquanto que para as fissuras radiais, alterando a área e a potência usada é possível diminuir a dimensão com que estas aparecem, o mesmo já não acontece em relação às fissuras circulares. Além disso, o momento em que são criados os dois tipos de fissuras, não são coincidentes. Isto é, as fissuras radiais podem resultar do gradiente térmico em profundidade, e são criadas no período de arrefecimento do tratamento na transição vítrea, enquanto que as fissuras circulares ocorrem logo no processo de aquecimento e mantêm-se até ao fim do tratamento. A quantidade de energia necessária para fundir o material de reparação obriga a que sejam criados elevados gradientes térmicos na fronteira da região da interação do feixe laser. Na secção 5.2.1, será realizada uma análise mais detalhada destas fissuras.

Quando analisamos os resultados do vidro maturado (região (2) da Figura 27), os valores de densidade de energia são mais baixos uma vez que para uma mesma potência, a área de interação é agora maior. Esta diferença resulta num vidro com uma tonalidade e um aspeto mais parecido com o pretendido, mas ainda com bastantes fissuras que ainda impossibilitam a viabilidade da técnica em prática, como é apresentado na Figura 30a. As bolhas deixam de ser tão notórias, mas as fissuras continuam bem marcadas, tanto na região do defeito como no vidro circundante.

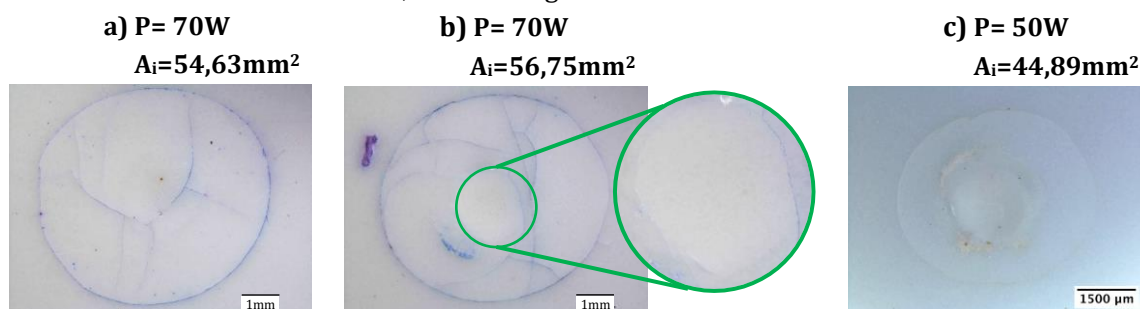


Figura 30 -Superfície da correção de defeitos: a) maturado (região 2) e b) e c) não maturado (região 3).

Para do vidro não maturado (região (3) da Figura 27), a energia que chega à área do defeito é agora menor que nos casos anteriores e apresenta um resultado típico na Figura 30b-c. O vidro base apresenta uma tonalidade esbranquiçada (Figura 30b), resultado de uma fraca interação do laser. O vidro base no interior não chega a maturar. Em casos mais acentuados, verifica-se que existe material em torno do defeito que também não está maturado, Figura 30c. A energia do laser absorvida pela superfície não foi suficiente para resultar numa fusão completa. Desta forma, não é criada uma homogeneização entre o vidro da peça e o defeito.

Perante os resultados deste estudo apresentado na Tabela 4, verificou-se que para potências acima dos 60W é possível observar uma melhor interface entre o defeito e o vidro, como resultado da fusão do vidro base, tornando a interface mais impercetível. A literatura sustenta este resultado esclarecendo que o feixe laser tenha dimensões superiores à zona do defeito, mais precisamente quatro vezes superiores à do defeito para que os resultados sejam otimizados [8]. Foi observado que para potências de 70W e uma área de 54,63mm<sup>2</sup>, apesar de ainda existirem fissuras, estas apresentam menores dimensões do que para áreas mais pequenas. Por outro lado, apesar de ser necessário uma maior potência (70W), a qualidade do resultado é superior aos resultados obtidos com uma potência de 50W.



Na Figura 31, está demonstrada a relação entre a área delimitada da fissura circular e a área de interação para as diferentes potências estudadas na Tabela 4. De uma forma geral verifica-se que o aumento da área de interação laser é acompanhada de um aumento da área delimitada pelas fissuras circulares, à medida que se aumenta a potência utilizada. Verifica-se também que as áreas de interação do laser estão próximas do dobro das áreas delimitadas pelas fissuras circulares. No entanto, se nos restringirmos à área de 44,89mm<sup>2</sup>, verifica-se que o aumento da potência interfere com o aumento da área da fissura circular, comportamento este que é sustentado por [8], havendo uma grande variação quando se altera a potência de 50W para 55W. Mas por outro lado, para a áreas de 48,65mm<sup>2</sup>, o aumento da fissura é acompanhado com a diminuição da potência, apresentando uma maior área para 55W e uma menor área para 65W. Em relação a esta situação, não há na literatura sustentação para estes resultados, mas pode indicar que a variação do diâmetro da fissura apesar de ser proporcional à potência usada, existem valores ótimos de potência para que o diâmetro da fissura seja mínimo.

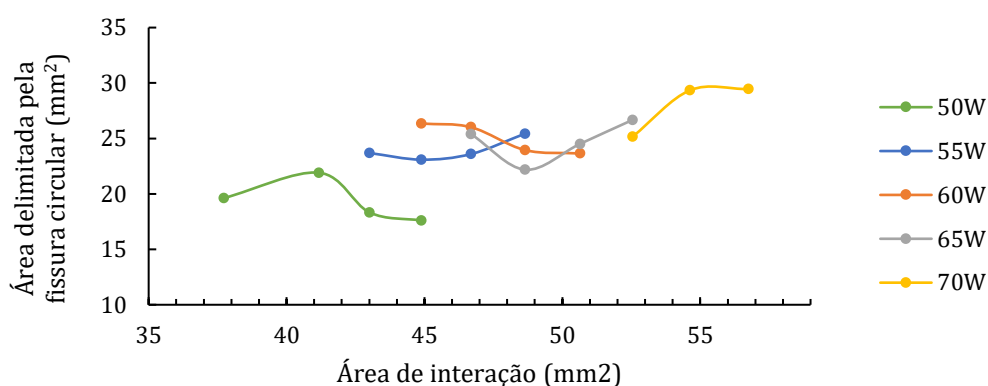


Figura 31 - Análise da área delimitada pela fissura circular em função da área de interação do laser para potências de 50 a 70W.

### 5.1.3 Estudo da profundidade de penetração do feixe laser

Este estudo tem como objetivo perceber o comportamento da radiação laser nos defeitos com várias profundidades. Foram realizados defeitos com 3 profundidades diferentes: de forma a não ultrapassar o vidro (0,5mm), próximos da interface vidro/chacota (0,8mm) e defeitos que ultrapassem a espessura do vidro e perfuram parte da chacota (1,5mm). Estes defeitos foram realizados com a mesma broca utilizada nos estudos anteriores. A área de interação laser usada foi a que demonstrou melhores resultados no estudo anterior, ou seja, para 54,63mm<sup>2</sup> com potências no patamar máximo do ciclo desde 65W a 80W, com intervalos de 5W.

Na Figura 32 estão ilustrados três exemplos típicos de cada profundidade, para um tratamento com 75W de potência. Com estes parâmetros observar-se que a quantidade de material aplicada no defeito interfere com o resultado final do tratamento. Ainda é apresentado na Figura 32, a área ocupada pelas fissuras nas respectivas amostras.

É notório à primeira vista o agravamento das fissuras à medida que o defeito é mais profundo, ou seja, quando é aplicada uma maior quantidade de vidro base. Juntamente com a formação de fissuras, observa-se o aparecimento de bolhas de ar em que o material apresenta um aspeto mais transparente, indicando que o material funde com mais facilidade quando a profundidade do defeito é maior. Tal pode dever-se à taxa de arrefecimento da superfície fundida que é significativamente maior do que nas camadas internas [25]. O gradiente de temperatura emergente pode ser a origem das chamadas fissuras microscópicas na superfície da região fundida,



fissuras radiais [8] que associado a uma maior quantidade de material (maior absorção) [19][29], gera um maior gradiente térmico, resultando em mais fissuras.

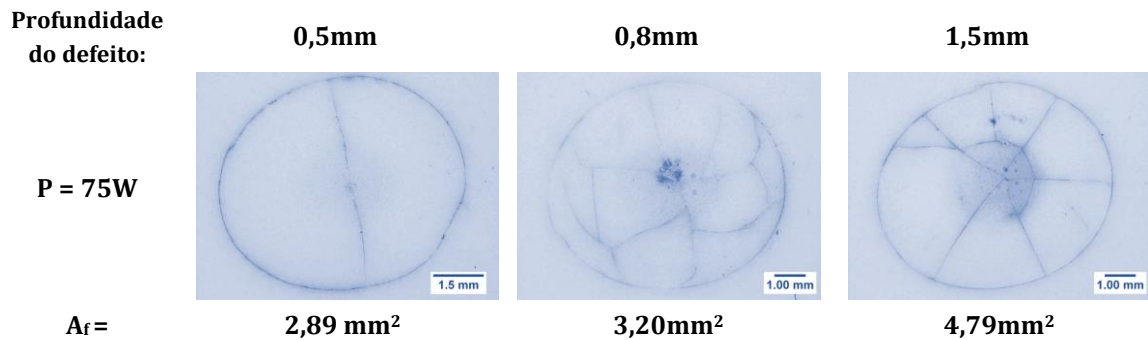


Figura 32 – Superfície de defeitos reparados com tratamento laser com uma potência máx. de 75W e uma área de interação de 54,63mm<sup>2</sup> para profundidades de defeitos com diferentes dimensões.

Analisando as amostras em vista de corte, Figura 33, observam-se duas situações diferentes. Para o caso dos defeitos com menores dimensões, observa-se que o feixe interagiu na totalidade do material. No entanto verifica-se que o mesmo contraiu durante o tratamento, o que pode indicar que durante o processo, o material foi contraindo, deslocando-se para a superfície, estando mais próximo da radiação laser, levando a que o material fundisse na totalidade deixando um espaço oco no seu interior. No defeito mais profundo, verifica-se o caso oposto. O material contraiu na direção do interior do defeito. É como se houvesse um abatimento do material (à superfície), ficando com uma forma côncava.

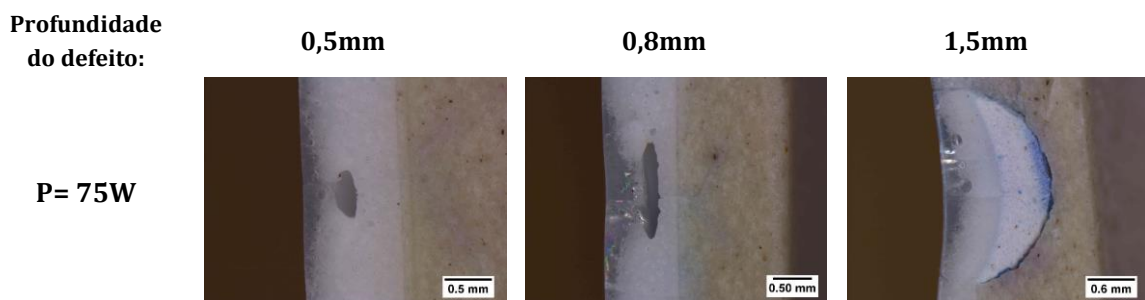


Figura 33 – Vista em corte de defeitos reparados com tratamento laser com uma potência máxima de 75 W e uma área de interação de 54,63mm<sup>2</sup> para diferentes profundidades.

O aumento da profundidade de penetração da radiação laser está relacionado com o aumento da potência. Contudo, este valor tende a saturar para valores perto dos 0,8mm, uma vez que para o ciclo utilizado e para potências acima dos 80W, há o risco de rotura da amostra. Conclui-se assim que para tratamentos com 75W, é possível tratar o vidro base até uma profundidade de 0,8mm, formando uma camada de vidro translucido à superfície, como observado na Figura 33. Defeitos com maiores profundidades obrigam a utilizar potências mais elevadas que provocam um excesso de transparência à superfície.

No entanto, potência de 70W, Figura 34, parece ser adequada ao tratamento para um defeito de aproximadamente 0,5mm, uma vez se verifica um resultado homogêneo. Por outro lado, a quantidade do material tem influência na absorção da radiação, uma vez que para defeitos mais profundos, existe uma maior densidade de energia à superfície, demonstrada pela presença de vidro translúcido à superfície, concluindo-se que defeitos menos profundos conduzam a melhores resultados no tratamento laser.

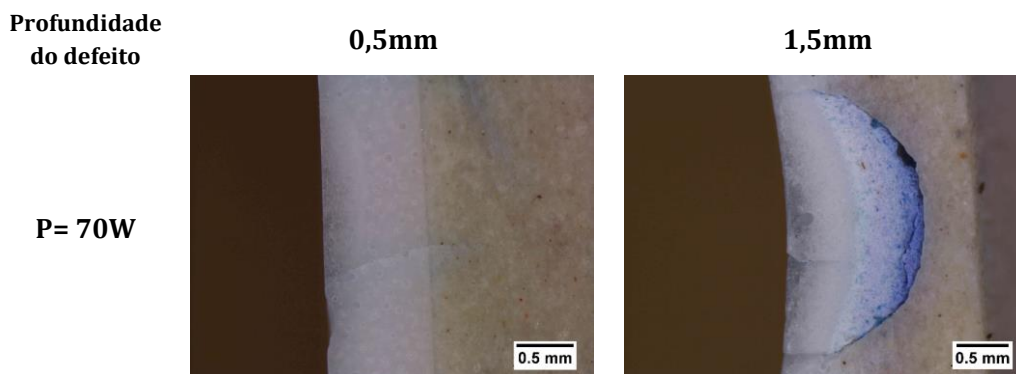


Figura 34 - Vista de corte de defeitos com várias profundidades

Durante o tratamento a laser de uma amostra, a energia absorvida transforma-se em calor que aquece a camada superficial. A temperatura das camadas situadas abaixo da superfície aumenta devido à condução de calor a partir da superfície e ao aquecimento direto do feixe laser mas mais atenuado. Como consequência a energia absorvida é proporcional à potência do laser.

Por outro lado, verifica-se que a quantidade de material influencia na condução do calor, uma vez que para defeitos mais profundos, existe uma maior energia à superfície (demonstrada pela presença do excesso de transparência na Figura 34 para uma profundidade de 1,5mm) enquanto que para o caso de defeitos menos profundos, verifica-se uma homogeneização da região do defeito, deixando de ser tão perceptível a sua presença.

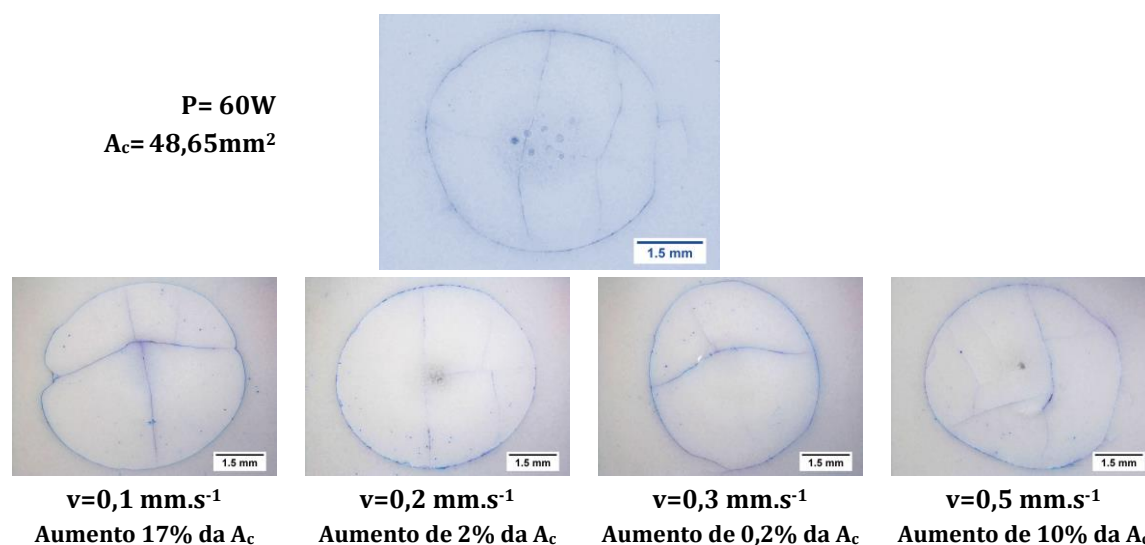
#### 5.1.4 Estudo de uma nova técnica para minimização da fissura circular

Na análise acima verificou-se que independentemente das fissuras que possam ser criadas, existe uma que se mantém bem marcada, nomeadamente a fissura circular que delimita área de interação do laser. A causa desta fissura poderá vir do elevado gradiente térmico que é criado entre a área de interação laser e a área circundante que permanece à temperatura ambiente, tendo Osvay et al. verificado o mesmo comportamento em tratamentos de cerâmicos a laser [8]. Para minimização deste problema, D. Triantafyllidis et al. [19] utilizaram um *setup* com recurso a dois lasers de maneira a obter duas circunferências parcialmente sobrepostas. O objetivo proposto neste caso consistia no varrimento deste *setup* para sinterização de material cerâmico onde conseguiram desta forma obter uma zona inicial de pré-aquecimento (zona de interação com um só laser), uma de tratamento (região onde os dois lasers estavam sobrepostos) e por fim, uma área de arrefecimento (também com um só laser). No entanto, esta abordagem apresentada não é propriamente indicada para este trabalho uma vez que não se pretende varrer a amostra para o seu tratamento. No entanto, o princípio físico para minimizar os gradientes térmicos do artigo, levou à alteração da forma como estava a ser feito o tratamento dos defeitos. A técnica utilizada consiste em colocar a mesa z o mais afastada possível da lente e subir até uma certa distância com potência fixa, descendo após 80s com a mesma velocidade ( $v$ ) e potência. Desta forma, à medida que a amostra se aproximava da lente, a área de interação laser diminui deixando a área envolvente cada vez mais quente, tentando minimizar o gradiente térmico nessa fronteira, comparativamente ao estudo feito na secção 5.1.2.

Embora os melhores tratamentos apresentados sejam para potências de 70W, a distância associada para esta potência é demasiado baixa, não havendo muita margem para que a mesa z se desloque. Neste sentido, o estudo focou-se nos 50W a 43,01mm<sup>2</sup> e para 60W a 48,65mm<sup>2</sup>, tendo-se

efetuado o ciclo de tratamento com velocidades de estudo de 0,1 a 0,5mm/s. Na altura máxima a amostra permanecia imóvel durante 80s à semelhança do ciclo utilizado anteriormente.

Na Figura 35, estão apresentados os resultados obtidos para uma potência de 60W bem como a amostra de referência. Para comparação dos diferentes métodos, foi calculada a área delimitada pela fissura circular, para as amostras realizadas com uma potência de 50W e 60W, bem como da amostra de referência. Com base nas áreas calculadas, foi determinado o aumento da variação da área em relação à amostra de referência, a qual está apresentada também na Figura 35. Analisando os resultados e contrariamente ao esperado, verificou-se que para além da fissura continuar bem visível, ocorreu um aumento da área até um máximo de 17% em relação ao diâmetro de referência.



**Figura 35 - Superfície da correção do tratamento com deslocação da amostra em direção à lente com diferentes velocidades e potência fixa em relação à amostra referência da secção 5.1.2.**

Com este estudo foi possível verificar que ocorre uma ligeira redução no número de fissuras presentes no defeito para velocidades de 0,2mm.s<sup>-1</sup> e 0,3mm.s<sup>-1</sup>, tendo-se verificado o mesmo efeito no estudo de 50W. Relativamente ao interior, verificou-se que este apresenta um resultado com menor transparência e menor quantidade de bolhas após o tratamento térmico. O facto do aquecimento ser mais gradual (comparativamente ao estudo anterior), pode ser o fator responsável pela redução do número de fissuras e pelo facto do vidro base apresentar um aspeto maturado.

Na Figura 36 é possível verificar que existe uma relação entre a velocidade de aproximação da amostra à lente e a área delimitada pela fissura circular da amostra. Para além da potência usada e da variação da área de interação do feixe laser, é possível variar a área de interação em função da velocidade de aproximação. Esta análise poderá ser justificada de forma análoga ao estudo do tempo de interação (secção 5.1.1), uma vez que dependendo da velocidade da mesa z, o tempo de tratamento pode variar. Para velocidades muito elevadas, o processo é de tal forma rápido, que resulta numa interação muito superficial onde a área delimitada pela fissura circular apresenta dimensões superiores, devido aos elevados gradientes térmicos. Para o caso de velocidades mais lentas, a fissura também apresenta grandes dimensões resultantes da difusão do calor pela amostra. Para velocidades intermédias de tratamento (0,2 e 0,3 mm.s<sup>-1</sup>), obteve-se uma área delimitada pela fissura circular mais pequena. Uma explicação possível pode dever-se a uma condução do calor radial no interior do defeito de forma mais homogénea.

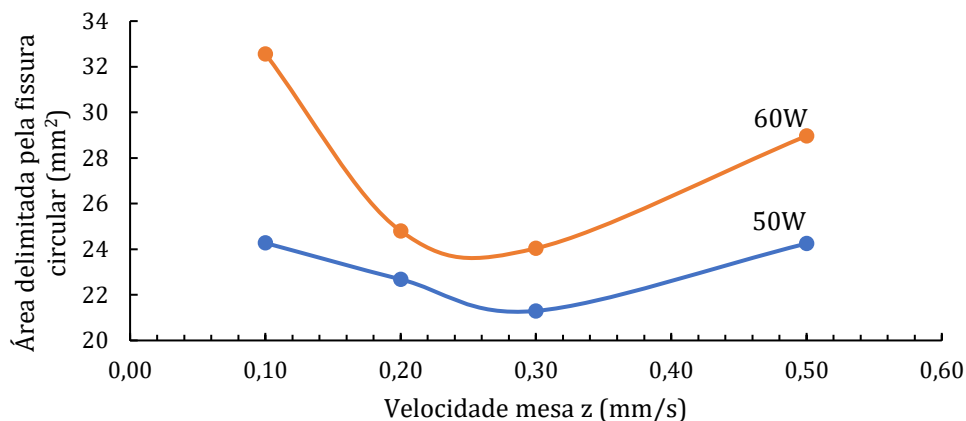


Figura 36 - Relação do diâmetro da fissura circular em função da velocidade da mesa z, para duas potências do laser.

## 5.2 Interação laser diretamente no vidro

Nos estudos descritos até este ponto, verificou-se que existem dois tipos de fissuras: radiais, que atravessam o interior do defeito, e as circulares causadas pelo elevado gradiente térmico na fronteira da interação laser. Estas últimas demonstram uma maior complexidade, uma vez que ocorrem na própria amostra e não no defeito. Enquanto que as fissuras que surgem no defeito são passíveis de alterações dependendo da potência, da área de interação ou do método utilizado, a fissura circular fica sempre marcada. Assim sendo, tornou-se evidente perceber as reações da superfície vidrada das amostras quando aplicado o laser diretamente sob diversas potências.

Para tal, realizou-se um estudo interagindo o feixe laser diretamente na superfície da amostra, sem a existência de qualquer defeito para uma área fixa de  $48,65\text{mm}^2$ . O ciclo utilizado foi idêntico ao anteriormente estudado, com uma pequena alteração do tempo de interação do patamar máximo, assim como a potência máxima usada. Os tempos de interação escolhidos variam de 1:20min a 4min, com potências de 20W a 45W sendo demonstrados alguns dos casos na Figura 37.

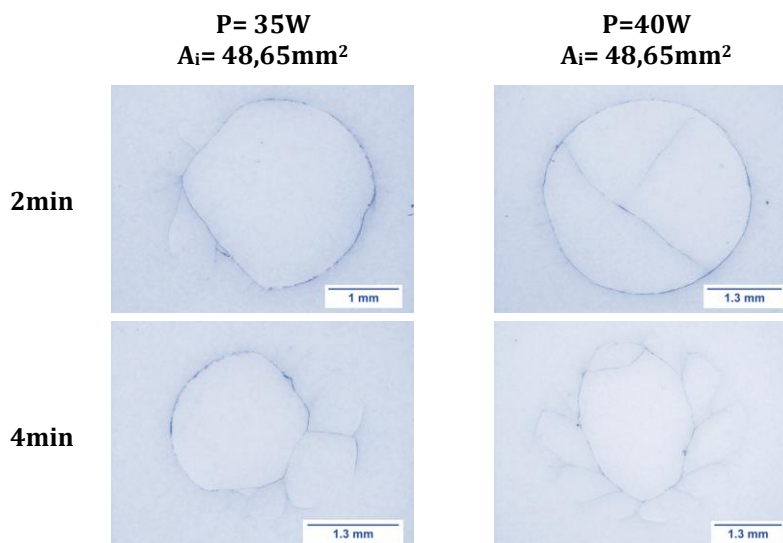


Figura 37 - Superfície da interação laser diretamente na superfície do vidro sem defeito com diferentes potências e tempos de interação.

Osvay K. [8], fez um estudo da potência mínima capaz de alterar a superfície cerâmica verificando que existe um limiar de potência em que as fissuras começam a aparecer. De igual forma, tendo em conta o vidro base e as propriedades do laser usado, verificou-se que tal acontece para potências próximas de 30W quando usada uma área de 48,65mm<sup>2</sup>, e que para potências inferiores não se observam fissuras. Potências superiores provocam fenómenos físicos na superfície do vidro, nomeadamente fissuras radiais e circulares. Para os casos de 35W, observa-se que a superfície atingiu uma temperatura tal, que levou a que fossem criadas pequenas fissuras de formas circulares aleatoriamente distribuídas. Aumentando o valor da potência para 40W, verifica-se que a mesma apresenta a forma circular como a que surge nos estudos anteriores, agravando-se para potências superiores a esta, chegando mesmo a partir a amostra.

Comparativamente ao tempo de interação, verifica-se que para tempos menores, a fissura circular fica mais marcada quando comparado com os 4min de patamar máximo. Indicando que não só a potência tem a capacidade de interferir nas fissuras que surgem no tratamento, mas que o tempo também influencia as fissuras que surgem durante o tratamento.

O facto de surgirem fissuras para potências de 35W, obrigam a que sejam estudados novos materiais para correção dos defeitos, que permitam recorrer a estes valores de potência do laser. Este estudo será abordado com maior detalhe na secção 5.3.

### 5.2.1 Caracterização do vidro base (V)

Esta secção enquadra-se no estudo do vidro base de forma a clarificar o comportamento do mesmo e compreender as suas propriedades, procedendo-se à sua caracterização utilizando-se as técnicas de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), DRX (Difração de raios-x), microscopia de aquecimento, ATD-TG (Análise Térmica Diferencial - Termogravimetria), dilatométrica e por fim, a perfilometria das fissuras.

O tratamento laser, como ficou visto em imagens de corte apresentados nos subcapítulos anteriores, consegue alterar o estado físico do vidro base, resultando também em três zonas distintas da superfície para o interior do defeito: zona de excesso de transparência, vidro maturado e vidro não maturado, como observado na Figura 38.

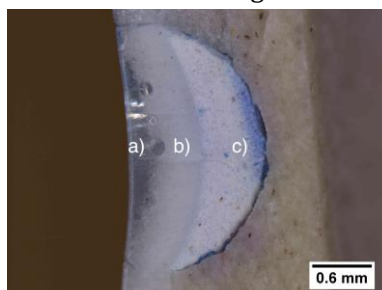


Figura 38 - Vista de corte após tratamento laser com potência máxima de 75W do vidro base, onde é visualizado a) excesso de transparência, b) vidro maturado e c) vidro não maturado.

De forma a identificar os componentes existentes nestas 3 camadas, procedeu-se à análise por EDS acoplado ao SEM (*Scanning Electronic Microscopy*) para identificar qualitativamente os elementos químicos em cada camada ilustrada na Figura 38, tendo como referência uma zona sem tratamento a laser (apenas cozida no forno). O equipamento utilizado foi o *Phenom Pro da PhenomWorld* do Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro. Esta técnica permite a análise superficial da amostra através da interação por varrimento de um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial elétrica. Esta interação produz sinais contendo informação acerca da composição

química e morfologia. Para o efeito, foi necessário revestir a amostra com um filme de carbono por forma a torná-la eletricamente condutora.

Na Tabela 5 é possível observar os valores obtidos nas diferentes camadas, verificando-se alterações significativas para alguns elementos. Tanto no caso do silício como do potássio, estes apresentam uma redução de aproximadamente 20% e de 30%, respetivamente na camada c (Tabela 5c), assim como um aumento das concentrações de bário de 70% e de zinco para o dobro (Tabela 5c), relativamente ao vidro cozido pela Sanindusa. Verifica-se também uma deteção da presença de sódio nas camadas a-b, Tabela 5a-b, que vai de encontro ao observado em [13] quando A. El Gamal et al estudaram a interação laser CO<sub>2</sub> num material cerâmico. Neste estudo, o sódio apresentava uma maior percentagem em massa após o tratamento laser, tendo-se também verificado um incremento para o caso da percentagem de massa do silício. O mesmo comportamento pode ser visualizado na Tabela 5a comparativamente à Tabela 5c. Em relação à camada superficial (Tabela 5a), verifica-se uma percentagem em massa dos elementos químicos muito próxima do vidro cozido (referência), no entanto, o aspeto físico apresenta uma elevada transparência, resultado do excesso de potência utilizado para este caso.

**Tabela 5 – Dados EDS do vidro cozido no forno e com tratamento a laser.**

Elemento químico	Percentagem de massa (wt %)			
	Vidrado cozido (referência)	a)	b)	c)
<b>O</b>	39,75	38,04	39,60	40,96
<b>Si</b>	28,77	29,98	27,82	22,84
<b>Ca</b>	7,00	6,94	6,80	6,94
<b>Ba</b>	6,96	6,57	7,55	11,84
<b>Al</b>	6,61	6,52	6,24	5,70
<b>K</b>	4,02	4,55	3,81	2,72
<b>Zr</b>	3,81	3,45	3,15	2,72
<b>Zn</b>	3,08	2,62	3,17	6,28
<b>Na</b>		1,34	1,85	

De acordo com os resultados, observa-se também a existência de 3 aspetos superficiais distintos, nomeadamente excesso transparência, vidro maturado e vidro não maturado, significam que foram atingidos diferentes máximos de temperatura. Segundo A. S. . Feitosa et al [30], os tratamentos de cerâmicos com altas temperaturas, no ciclo do forno, conseguem alterar a combinação dos compostos, como a formação da mulite que resulta da combinação da alumina com a sílica para temperaturas entre os 1200°C e os 1300°C. Neste sentido, efetuou-se a análise DRX com o equipamento *Panalytical Expert Pro 3* da Universidade de Aveiro no Departamento de Materiais e Cerâmica. Esta técnica não destrutiva consiste na incidência de um feixe de raios-X, registando a intensidade do feixe refletido à superfície, baseando-se na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade de um arranjo atómico. Esta técnica permite identificar as fases presentes no material obtendo-se informação acerca da orientação, tensões e estado cristalino dos materiais [31].

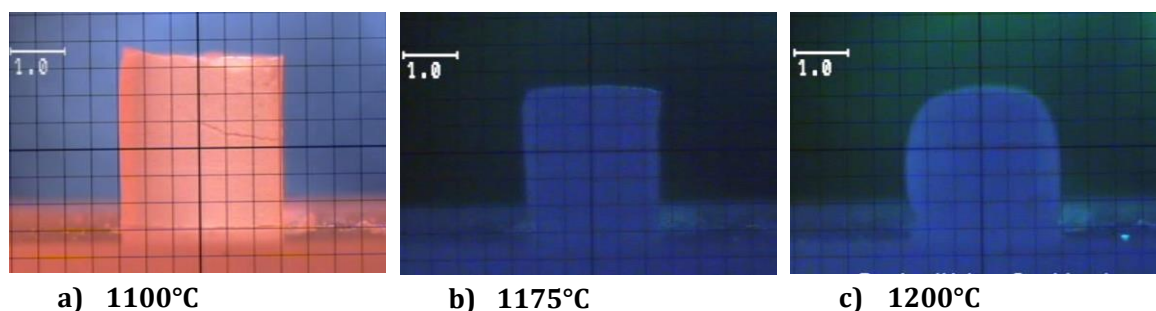
Dessa forma, foram analisadas por DRX as três zonas na tentativa de encontrar diferenças que as distingam. Os resultados da análise demonstraram uma uniformidade para as 3 regiões, sendo observados os mesmos picos com iguais intensidades que são relativas à presença das fases do silicato de zircónia e do quartzo  $\alpha$ . Não obstante, analisou-se também o vidro da amostra



isento de interação laser, tendo-se obtido igual resultado, concluindo que a interação laser não altera as fases do material à superfície.

Quando se fala em tratamento cerâmico no presente trabalho, está implícito o uso de altas temperaturas que podem ultrapassar os 1200°C, temperaturas estas que alteram a estrutura física do material ao longo do ciclo. Como tal, a fusibilidade do vidro base em pó foi analisada por microscopia de aquecimento, recorrendo ao equipamento da marca *Newtronic*, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, até uma temperatura de aproximadamente 1220°C utilizando uma câmara da marca *LEITZ model 2A*, no Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro, para captação das imagens. Esta é uma técnica, baseada na análise da imagem do comportamento da amostra ao longo do tratamento térmico, identificando várias formas características do material que compõe a amostra e da temperatura a que está sujeita. Este equipamento permite ainda identificar as temperaturas características da sinterização, amolecimento e fusão [32].

Para simular as condições do processo de reparação, foi preparado um provete a partir de um fragmento da chacota. Desta forma verifica-se que o vidro base é muito estável até temperaturas próximas de 1100°C, sendo alterada a sua forma para temperaturas superiores. Na Figura 39, observa-se que o corpo começa a entrar em fusão para temperaturas acima dos 1175°C, com a deformação do corpo cerâmico começando a surgir uma forma esférica para temperaturas de 1200°C. A partir da determinação do ângulo de contacto efetivo vidro/pasta é possível inferir o comportamento com base em condições equiparadas às do processo de reparação Figura 40.



a) 1100°C

b) 1175°C

c) 1200°C

Figura 39 - Fotografias da microscopia de aquecimento para o vidro base em diferentes temperaturas.

A meia esfera é atingida para valores a rondar os 1270°C, Figura 40, apresentando um ângulo de contacto de 86,5°. Este valor mostra a molhabilidade do vidro base com a chacota, evidenciando que é uma superfície hidrofílica [33].

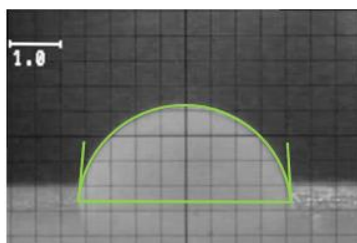


Figura 40 - Fotografia do ângulo de contacto do vidro base/pasta aos 1270°C.

A análise termogravimétrica do vidro, Figura 41, foi efetuada com recurso ao equipamento da marca *Netzsch STA 409 EP* do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até uma temperatura de 1140°C. Esta técnica permite medir a variação da massa do material, tanto em função do aumento da temperatura como isotermicamente.

Como observado na Figura 41, o vidro base apresenta uma perda total, em percentagem mássica, de 8,6 %, verificando-se que perto dos 100°C a curva apresenta um declive muito baixo resultado da evaporação da água [34]. Os dois declives bem definidos para 520 °C e para temperaturas entre os 700 °C e os 850 °C, correspondem a perdas de massa relacionadas com processos de decomposição de compostos que fazem parte da composição do vidro. Esta observação é confirmada pela presença de picos endotérmicos, na análise realizada por ATD, nas mesmas gamas de temperaturas. A perda de massa que tem lugar aos 520°C será devido à decomposição dos carbonatos, como ocorre em [35] em que estudam as propriedades de um vidro cerâmico ao longo do aumento da temperatura. Perto dos 573°C verifica-se também um efeito endotérmico, embora de pequenas dimensões, que se pode dever à transição do quartzo  $\alpha$  para  $\beta$ , como evidenciado em [34], onde estudam os comportamentos físicos e mecânicos de argilas (de acordo com a secção 2.1). Por outro lado, o segundo declive que aparece para valores entre os 700 °C e os 850 °C, pode ser atribuída à decomposição do carbonato de cálcio e do carbonato de bário [35], sendo que o primeiro apresenta temperaturas de decomposição por volta dos 825 °C e o segundo ligeiramente mais baixas, a 800 °C. No entanto, também pode ser devido à decomposição da fase da calcite [34]. Neste mesmo artigo, é descrito um pico exotérmico resultante da cristalização da anortite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), no entanto, a Figura 41 não apresenta qualquer saliência para essa temperatura.

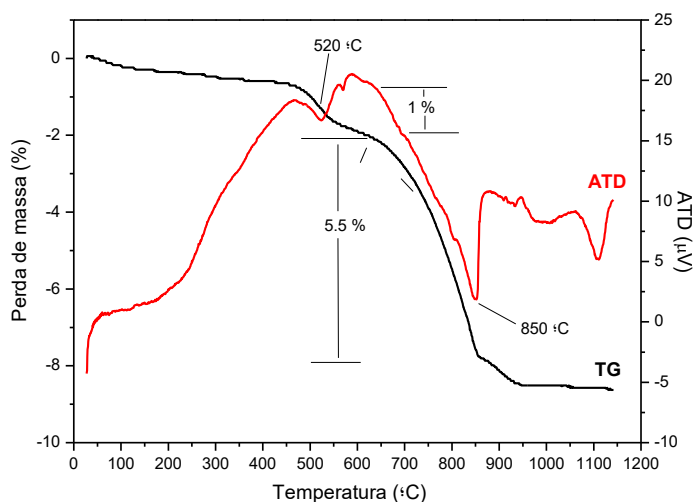


Figura 41: Análise ATD-TG da amostra do vidro base.

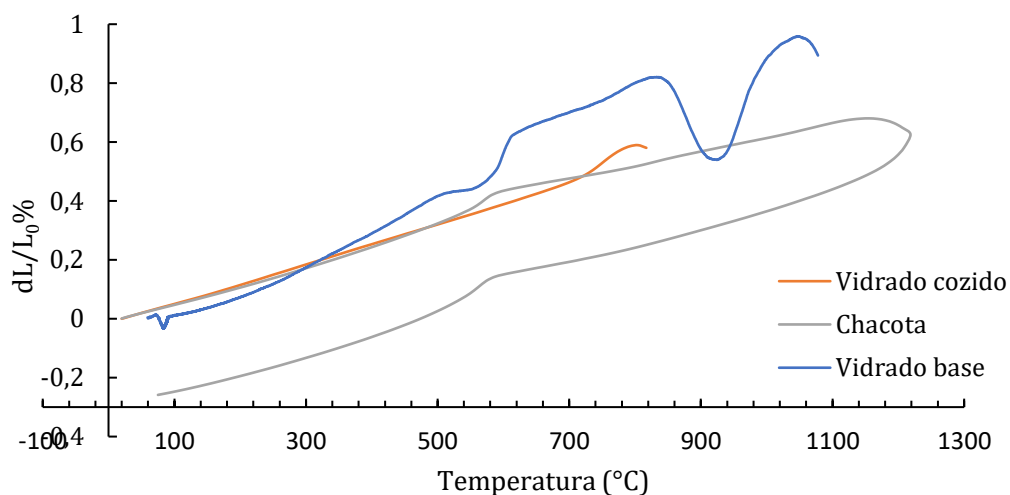
A perda de massa associada às decomposições dos compostos presentes no vidro base, atinge valores próximos de 9%, como visto na Figura 41 no gráfico TG, o que pode explicar o abatimento (ou espaços ociosos) que surgem durante o tratamento a laser em algumas amostras estudadas. Este problema não pode ser só controlado com a adição de uma pequena quantidade de material em excesso, fazendo com que fique saliente vidro base à superfície do defeito. É que pelo facto de existir este volume acima da superfície faz com que esta não fique perfeita.

Os vários problemas associados às questões de expansão/retração térmicas entre materiais podem comprometer a afinidade dos mesmos, isto é, se o avanço na contração ou expansão não for acompanhado de igual modo em ambos, pode resultar em fissuras. Nessa medida, a técnica capaz de caracterizar este comportamento de expansão/contração é a dilatométrica. Esta técnica permite medir as mudanças dimensionais de forma precisa em sólidos, pós e pastas submetidas a um programa de temperatura. O equipamento usado foi um *BAHR Dil 8011* da *TA instruments* do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, um equipamento sensível a



variações de 20nm com  $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ , com a temperatura a variar entre a temperatura ambiente e a temperatura máxima antes do material fundir (para evitar danificar o equipamento).

Nos resultados do vidro base (Figura 42), verifica-se uma mudança na linearidade da expansão entre os  $450^{\circ}\text{C}$  e os  $600^{\circ}\text{C}$  que pode ser devido tanto à desidratação da argila, como da transição do quartzo  $\alpha$  para  $\beta$ , tendo sido observado este comportamento por Zouaoui et al [34] quando estudaram as propriedades físicas e mecânicas da argila cerâmica. Neste mesmo estudo também foi verificado que a expansão que ocorre dos  $600^{\circ}\text{C}$  aos  $800^{\circ}\text{C}$  seja devida à libertação de  $\text{CO}_2$  e que a expansão que ocorre dos  $880^{\circ}\text{C}$  e os  $940^{\circ}\text{C}$  seja característica da reestruturação estrutural. O mesmo estudo também refere que a expansão após os  $940^{\circ}\text{C}$  seja devido à dificuldade da libertação de  $\text{CO}_2$  decorrente da decomposição da calcita em escapar da amostra de argila compacta [34].



**Figura 42 - Análise dilatométrica do vidro base (azul), do vidro cozido (laranja) e da chacota (cinzento) após tratamento térmico com o ciclo utilizado na Sanindusa ( $T_{\text{max.}} = 1210^{\circ}\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).**

A análise dilatométrica do vidro de reparação (após cozedura a  $1210^{\circ}\text{C}$ ), revelou coeficientes de dilatação estáveis até aos  $500^{\circ}\text{C}$ , como pode ser observado na Figura 42. O facto de já ter sido cozido, faz com que a maioria das reações químicas irreversíveis tenham já sido ocorridas no processo de cozedura, tornando a sua curva de dilatação estável com a evolução da temperatura [36]. A partir destes resultados foram medidos os valores do coeficiente de dilatação térmica linear:  $6,57 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  ( $20^{\circ}\text{C}$ -  $300^{\circ}\text{C}$ ),  $6,66 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  ( $20^{\circ}\text{C}$ -  $400^{\circ}\text{C}$ ) e  $6,67 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  ( $20^{\circ}\text{C}$ -  $500^{\circ}\text{C}$ ). A temperatura de transformação foi registada aos  $724^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de amolecimento ocorreu aos  $803^{\circ}\text{C}$ .

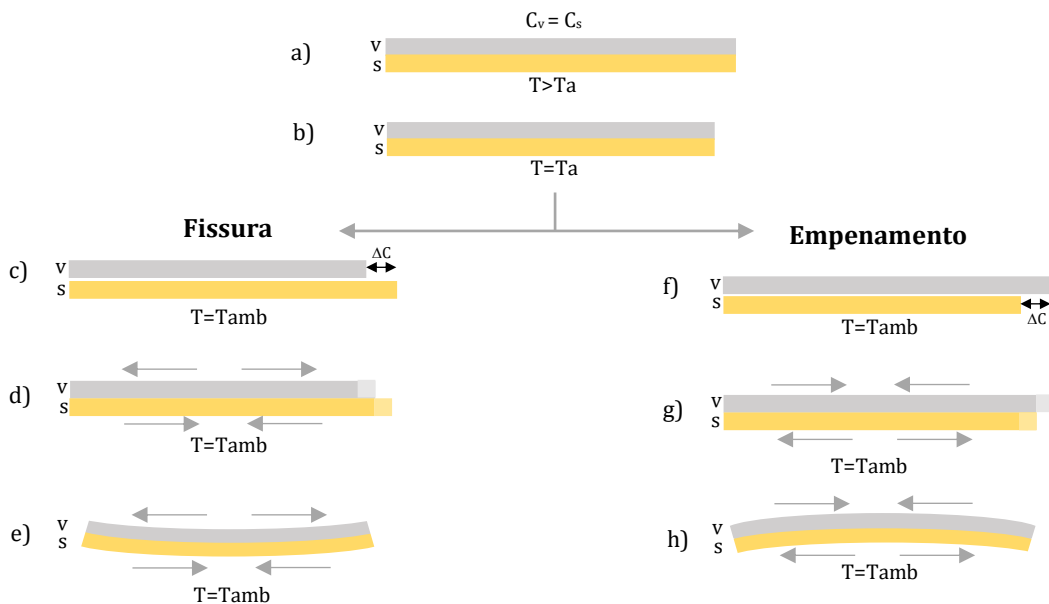
Por outro lado, é ainda evidenciada a curva dilatométrica da chacota sendo este o material que serve de base ao vidro. Como se pode observar, a curva da chacota apresenta um comportamento dilatométrico semelhante ao do vidro cozido, sendo este um comportamento favorável, uma vez que ambos acompanham as mesmas expansões, minimizando as tensões de tração ou contração suscetíveis de criar fissuras no final do tratamento. No entanto, é de salientar que a taxa de aquecimento usada para a análise dilatométrica não corresponde à taxa de aquecimento utilizada na radiação laser sendo esta muito maior comparativamente ao forno [36]. Tal pode justificar a presença de fissuras que são criadas durante o tratamento térmico do laser.

Para além do comportamento do vidro cozido com a chacota, é necessário ter em conta que o vidro base também necessita de uma curva dilatométrica semelhante à do vidro cozido, uma vez a interação laser abrange a área do defeito e a área envolvente. Desta forma torna-se

necessário um bom acordo entre estes materiais com o intuito de minimizar as possíveis tensões que possam ser criadas entre eles. O facto do vidro base ter uma expansão que se apresenta superior ao do vidro cozido, pode revelar o surgimento de tensões levando a que sejam criadas fissuras, como forma de minimizar as tensões criadas.

As fissuras e o empenamento são considerados os defeitos mais importantes nos revestimentos cerâmicos, tendo as fissuras origem no arrefecimento quando a contração do vidro é maior que a do suporte. No caso do empenamento, este ocorre também no processo de arrefecimento mas, a contração do vidro é menor que a do suporte [37].

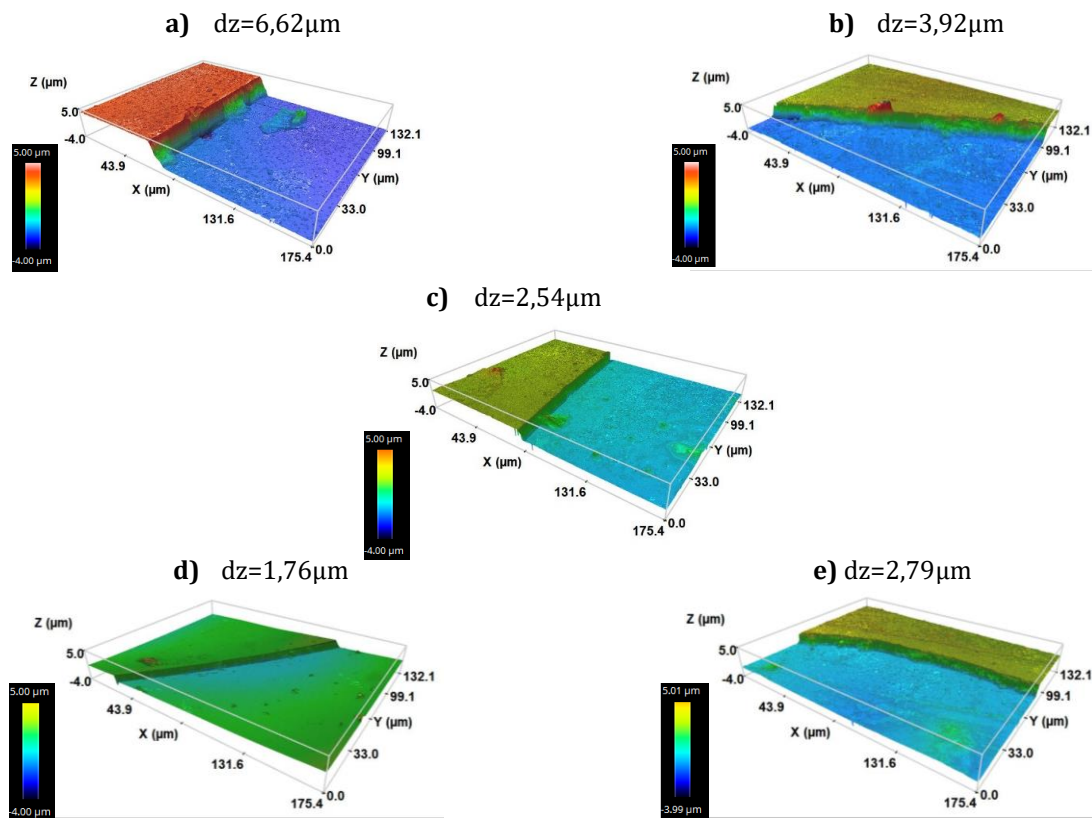
Para uma melhor compreensão dos defeitos (fissuras e empenamentos) que surgem no tratamento térmico a laser é apresentado na Figura 43 o esquema relativamente às duas situações.



**Figura 43 – Curvatura resultante da tensão entre vidro/suporte que ocorre ao longo do processo de arrefecimento com  $T_a$  a temperatura da transição vítrea,  $T_{amb}$  a temperatura ambiente,  $C_v$  comprimento do vidro e  $C_s$  comprimento do suporte (setas indicadores da tensão em cada material). Adaptado de [37].**

Para temperaturas elevadas está definido que ambos os materiais se encontram com as mesmas dimensões, sendo considerado este como ponto de partida para o processo de arrefecimento, Figura 43a, sendo  $C_v$  a dimensão do vidro e  $C_s$  a dimensão do suporte. Considerando que as duas camadas não estão ligadas rigidamente na interface vidro-suporte, podendo cada camada contrair livremente até chegar à temperatura de transição vítrea ( $T_a$ ) que constitui o caso ideal em que não ocorrem tensões na interface do vidro com o suporte, Figura 43b. Abaixo desta temperatura, começam a ser criadas tensões entre a interface do vidro com o suporte até chegar à temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) sendo as tensões minimizadas pela sequência apresentada na Figura 43c-e. A forte união entre os materiais faz com que ambos passem a ter as mesmas dimensões, sendo criadas tensões na interface. No caso em que o vidro apresenta uma contração maior que a do suporte, este fica sujeito a forças de tração que são minimizadas pela formação de fissuras. De uma forma inversa, temos o caso em que o suporte adquire uma contração superior à do vidro, dando origem ao empenamento, como demonstrado na Figura 43f-h. As transformações apresentam o mesmo raciocínio, sendo que o resultado final consiste numa forma convexa, resultado da contração excessiva do suporte ficando submetido a uma força de tração, Figura 43h.

Neste sentido, para uma visualização rigorosa e detalhada das fissuras criadas pela interação laser, foi utilizada a técnica de perfilometria ótica 3D. Esta técnica é bastante útil quando se pretende caracterizar a topografia superficial [38], sendo uma técnica não destrutiva, uma vez que não existe contacto, adquirindo o perfil topográfico através da interferência ótica, conseguindo assim imagens de alta resolução no eixo z, enquanto que nos eixos x e y a informação é obtida num microscópio ótico [37]. Para o estudo, foi utilizado o perfilómetro ótico *S Neox Non-contact 3D optical profiler* da *Sensofar* do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, para analisar tanto a área onde está aplicado o vidro base, bem como a área envolvente. Foram analisadas várias amostras dos diferentes estudos realizados até ao momento, ilustrando algumas imagens representativas na Figura 44, sendo dz o desnivelamento entre a zona não tratada a laser e a zona tratada, isto é a diferença entre a cota entre a zona exterior à fissura circular e a zona interior Figura 44a-c. As Figura 44d-e são referentes às fissuras radiais, isto é, internas na zona da área de interação do feixe, e que se observa um comportamento semelhante.



**Figura 44** - Imagens da perfilometria ótica com uma resolução de 100x, das fissuras circulares a)  $P=65W$  com  $0,88mm$  de profundidade  $A_i=48,65mm^2$ , b)  $P=60W$   $v=0,3mm/s$  e c)  $P=60W$   $v=0,1mm/s$  e fissuras radiais d)  $P=75W$  com  $1,4mm$  de profundidade e e)  $P=60W$   $v=0,1mm/s$ .

Combinando estes resultados com os apresentados na Figura 43, fica demonstrada a existência um comportamento à tração do vidro que resulta da sua maior contração. As fissuras criadas pela tecnologia laser apresentam um desnivelamento tanto na zona fronteira da interação laser, como na região central dos defeitos tratados. A dilatometria apresentada na Figura 42 revelou uma maior dilatação para o vidro base relativamente ao vidro cozido, justificando assim a formação da fissura. A zona tratada apresenta uma forma côncava, Figura 43e, resultado de uma contração maior na superfície em comparação com o interior. As tensões criadas no arrefecimento são minimizadas pela rotura do vidro base dando origem às fissuras, resultando numa boa acomodação do material.

Por outro lado, verifica-se que não existe uma relação entre as potências e a altura dos desníveis, verificando-se unicamente uma variação da altura ao longo da fissura. Na Figura 45 observam-se várias fissuras no mesmo defeito com tratamento laser. Verifica-se que o desnível da fissura circular é bastante superior ao das fissuras radiais, como observado na Figura 45b, tendo o ponto a vermelho o maior valor com 7,23 $\mu\text{m}$ . Nas fissuras radiais, Figura 45a, estes podem adquirir várias alturas.

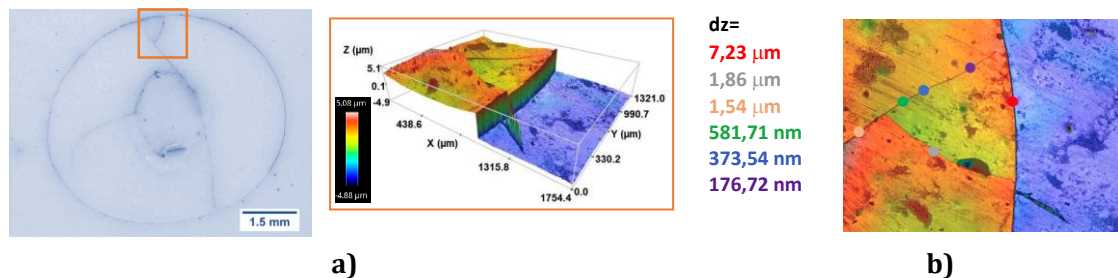


Figura 45 - Representação da ramificação de uma fissura com uma resolução de 20x, da a) vista 3D e b) vista 2D, para um tratamento numa amostra de P=56W com uma profundidade de 0,88mm.

### 5.3 Estudo da interação laser com novos materiais

A pasta utilizada na reparação de defeitos pela Sanindusa demonstrou no decorrer do presente estudo que necessita de potências próximas de 70W para uma área de interação de 54,63mm<sup>2</sup> para que seja criada uma superfície vidrada homogênea. No entanto, a secção anterior limitou o tratamento para potências inferiores a 30W, de forma a não serem criadas fissuras que danificam a reparação do defeito, sendo por isso necessário estudar o comportamento de novos materiais. Diferentes formulações apresentam novos reagentes e, por conseguinte, as reações decorrentes no ciclo de queima apresentam comportamentos diferentes assim como o produto das reações (fases) e as propriedades do produto no final do tratamento [27].

De forma a colmatar este entrave na correção de defeitos, procurou-se ir ao encontro de materiais com menor ponto de fusão que o vidro base, de forma a reduzir a potência para valores que não danifiquem a amostra a ser reparada. O uso de fritas e materiais usados como aditivos ao vidro base, têm sido estudados como promotores de um menor ponto de fusão em porcelana de forma a perceber o seu comportamento [39]. Numa primeira abordagem, recorreu-se ao vidro base fritado (VF), que como o próprio nome indica, trata-se do uso do mesmo material de reparação mas fritado, ou seja, após o cozimento do vidro, ele é colocado imediatamente em água fria, sendo por fim moído tornando-o num pó para ser utilizado. Desta forma, consegue-se o vidro com a maioria das reações químicas concluídas, não sendo necessário recorrer a potências tão elevadas. Utilizou-se também uma frita comercial denominada por F259 uma vez que apresenta uma elevada fusibilidade e por tanto apresenta um ponto de fusão bastante inferior. Por outro lado, recorreu-se também à adição de novos compostos químicos ao vidro base, nomeadamente os fundentes LiOH e MgO na tentativa de baixar o ponto de fusão e, por conseguinte, a potência usada. Neste último caso, foram explorados a adição de diferentes concentrações, mais precisamente 0,5% e 2% ao vidro base utilizado até ao momento.

Nas Figura 46 e Figura 47 estão representados os resultados obtidos da interação laser utilizando os materiais acima descritos para potências máximas de 55W a 70W. O ciclo de tratamento está de acordo com 5.1.2, para uma área de 54,63mm<sup>2</sup>. No caso da utilização do VF, verifica-se que o material aplicado contrai de forma a originar uma esfera sólida, de tal forma que esta não se espalha mesmo quando é aumentada a potência. Para além disso, observa-se que o

material aplicado no defeito não tem compatibilidade com o vidro envolvente, não existindo qualquer ligação entre o VF e o vidro cozido. Segundo a literatura, este comportamento não é propriamente inesperado, verificando que o laser ao incidir na camada de esmalte crú, apenas funde o revestimento enquanto que a superfície da amostra de porcelana permaneceu sólida, apresentando como resultado uma gota formada a partir do esmalte derretido devido à força de tensão superficial entre as superfícies fluido-sólidas [6].

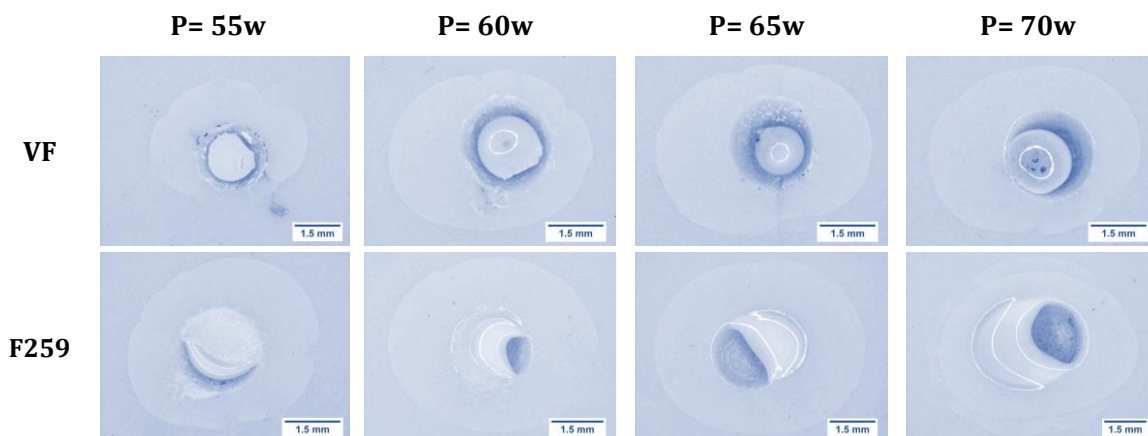


Figura 46 – Superfície da correção dos defeitos para os materiais: VF e F259 com o ciclo 2 e a uma área de 54,63mm<sup>2</sup>.

Nos restantes casos estudados, os resultados apresentam um comportamento similar entre si após interação laser. O material apresenta uma contração numa determinada região da fronteira entre o defeito/vidrado onde se verifica adesão do material, deixando a outra parte do defeito a descoberta.

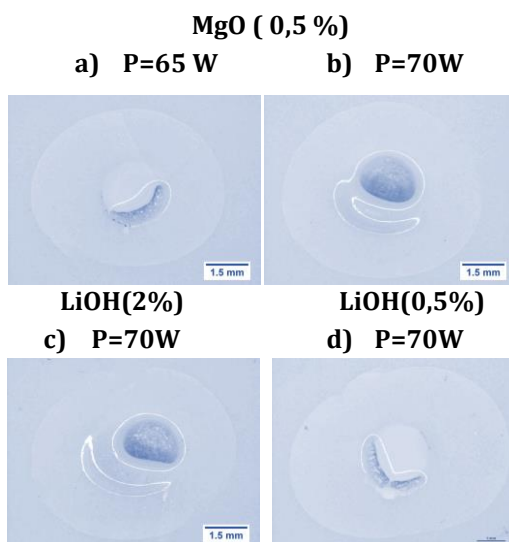


Figura 47 - - Superfície da correção dos defeitos para os materiais: MgO e LiOH e 0,5 e 2 % com o ciclo 2 e a uma área de 54,63mm<sup>2</sup>.

De acordo com a literatura, os componentes das fritas, principalmente óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, são difundidos na fase líquida, alterando as propriedades físicas mais importantes (viscosidade e tensão superficial). Estes chegam também a apresentar melhorias nos desempenhos tecnológicos comparativamente aos materiais usados como referência. No entanto, podem apresentar dificuldades para a compacidade dos materiais em crú, apresentando uma grande retração devido à maior porosidade e também uma tonalidade diferente após a cozedura.



Num estudo em que recorrem ao uso de silicato de magnésio como um fundente, este não afeta as propriedades tecnológicas, mas exhibe uma densificação bastante rápida, resultando também numa maior contração devido à maior quantidade de fase líquida. Como resultado, temos um composto menos viscoso e com maior tensão superficial. Por outro lado, a sua adição oferece também uma menor densidade devido à baixa porosidade. No entanto, o uso deste composto apresenta comportamentos complexos associados à sua microestrutura [39].

Contudo, e contrariamente ao esperado, não se consegue baixar a potência usada para a fusão dos diversos materiais estudados. Embora as fritas, ou combinações de materiais possam ser usadas para baixar pontos de fusão, melhorar a qualidade e até mesmo das propriedades estéticas [40], quando combinado com a tecnologia laser o mesmo não se verifica. No entanto, em todos os casos apresentados o material de reparação utilizado após interação laser não apresenta qualquer tipo de fissuras, apresentando um aspeto brilhante.

### 5.3.1 Caracterização dos novos materiais

Na secção anterior ficou nítida a dificuldade de recorrer ao uso destas fritas ou às combinações de compostos com o vidro base, devido ao seu aspeto final após interação laser e às potências usadas. Embora o recurso a fritas seja comumente utilizado no ramo da indústria cerâmica, com o objetivo de reduzir o ponto de fusão e tornar o processo mais económico e menos moroso, estes não apresentam uma boa resposta para o presente estudo [41].

Para verificar o comportamento térmico dos materiais estudados no ponto anterior, fez-se uma caracterização dos mesmos mediante o recurso à microscopia de aquecimento, Figura 48 e de uma dilatometria, Figura 49, comparativamente ao vidro base. Através da microscopia de aquecimento, é possível verificar que existe uma redução da temperatura de fusão para os casos da F259 e do vidro fritado, comparativamente ao vidro base, Figura 48. Até aos 900°C, a F259 mantém-se estável e com a forma inicial. Acima desta temperatura, observa-se uma contração ainda que de forma lenta, notando-se claramente um desfasamento entre os 1000°C e os 1125°C, comparativamente ao vidro base que contrai mais tarde. Aos 1150 °C a F259 já evoluiu para uma forma esférica, ao contrário do vidro base, atingindo a semi-esfera aos 1200°C.

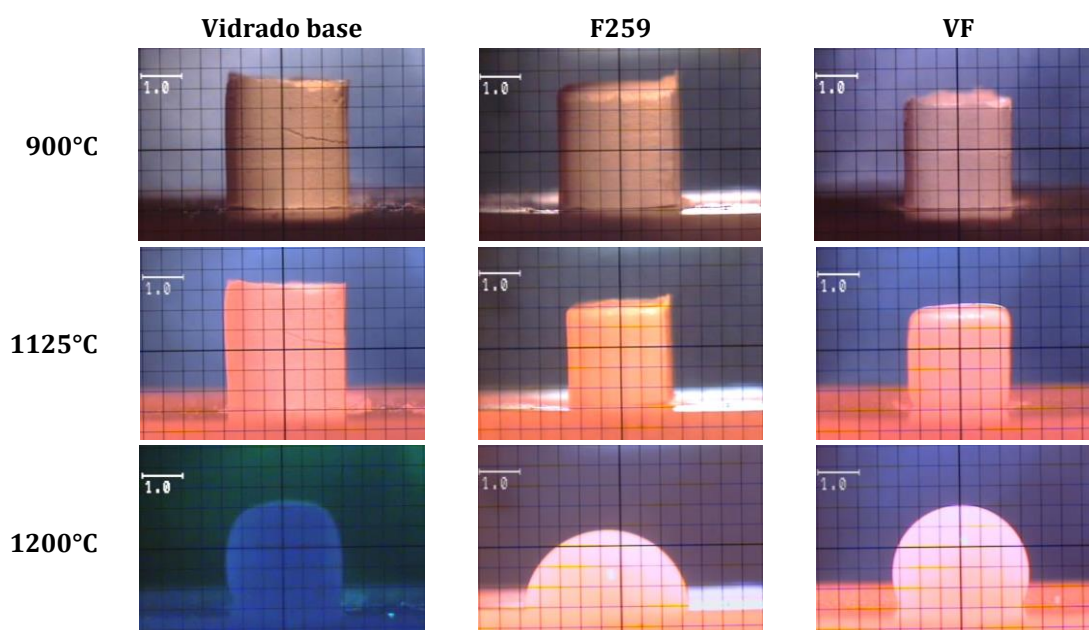
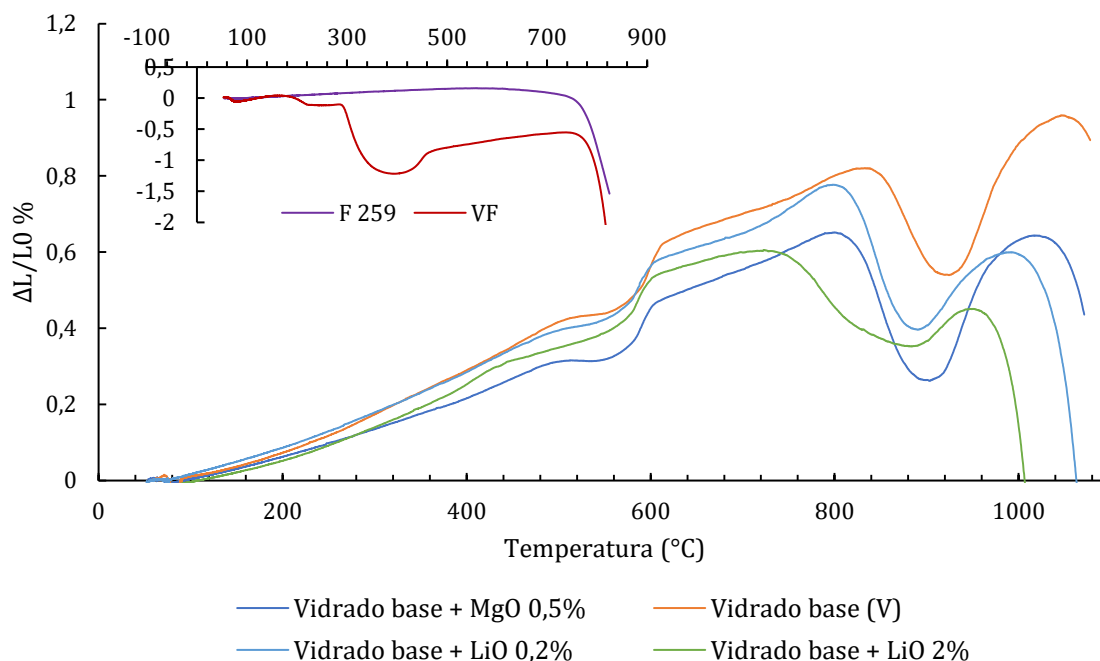


Figura 48 - Fotografias da microscopia de aquecimento para os diferentes materiais.

Em relação ao VF, verifica-se que contrai mais rapidamente, apresentando aos 900°C o volume menor dos três, começando a perder a forma perto dos 1125°C quando comparada com os outros materiais. No entanto, apresenta uma viscosidade menor que a da F259, onde se repara que para os 1200°C mantêm uma forma esférica enquanto que a F259 apresenta um grau de molhabilidade maior, apresentando um ângulo de contacto efetivo à temperatura de 1270°C de 70,1°. Comparativamente com o vidro base à mesma temperatura, a F259 apresenta também uma maior molhabilidade, sendo o ângulo de contacto efetivo do vidro base de 86,5°.

A microscopia de aquecimento revelou que a contração destes três materiais ocorre para diferentes temperaturas, sendo esta contração demonstrada na dilatometria da Figura 49. É possível verificar que todos os materiais apresentam uma menor dilatação, relativamente ao vidro base. No entanto, todas as misturas que contenham o vidro base, apresentam um comportamento semelhante uma vez que as concentrações de material adicionadas apresentam valores baixos (0,5% e 2%). No entanto, o LiOH de 2% apresenta uma diminuição de quase 100°C na transição vítrea quando comparado com o vidro base. Na prática, esta diminuição na transição vítrea não traz grandes vantagens, continuando a ser necessárias elevadas potências no tratamento laser. Além disso, a adição tanto de LiOH como de MgO, gera uma alta incompatibilidade com o vidro base acabando por não ter o comportamento suposto. Em relação ao VF, este apresenta uma contração para temperaturas logo acima dos 200°C demonstrando-se como o material é mais instável. De facto, na secção anterior verificou-se que o uso deste material no tratamento laser apresenta a formação de uma esfera (como observado na Figura 46) que pode ser devida a este comportamento. Relativamente à F259, esta apresenta uma dilatação baixa relativamente ao vidro base, resultando na incompatibilidade do tratamento laser.



**Figura 49 - Análise dilatométrica para os novos materiais utilizados: vidro base (V), vidro+0,2%LiO, vidro+2%LiO, vidro+0,5%MgO, vidro fritado, F259.**

Por outro lado, foi feita uma análise FTIR no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, com o equipamento da marca *Vertex 80v*, sendo frequentemente utilizada como uma técnica para estudar os modos de vibrações (deformações e estiramentos moleculares) das ligações químicas consoante a energia aplicada. A absorvância é dependente do comprimento de onda,

sendo estudado nesta técnica quais os melhores comprimentos de onda para os quais existe uma maior absorção. No entanto, a análise é referente à transmitância dos materiais utilizados nas secções anteriores, sendo a absorção obtida para os valores mais baixos de transmitância, isto é, quando o material não transmite a radiação laser em determinados comprimentos de onda [27]. Para uso desta técnica recorreu-se à produção de pastilhas de KBr com 1% do material a analisar. O facto da F259 ter um ponto de fusão inferior ao do vidro base, não significa propriamente que apresente melhores resultados com a tecnologia laser, sendo por isso a análise FTIR importante de forma a perceber para que comprimentos de onda existe uma maior excitação ao laser CO<sub>2</sub>.

Observando os resultados obtidos na Figura 50, verifica-se que estes materiais apresentam uma banda com transmitância entre 0,02% para a F259 e os 0,122% para o vidro base com adição de 2% de óxido de lítio para os comprimentos de onda do laser de CO<sub>2</sub>. Este resultado está dentro do esperado, uma vez que ficou visto que não existe uma variação nas potências usadas para o tratamento dos materiais em causa. No entanto, a F259 é a que apresenta uma melhor absorção comparada com os restantes. No entanto, a análise dilatométrica não acompanha o comportamento do vidro base, apresentando uma contração bastante antecipada, tornando este material instável.

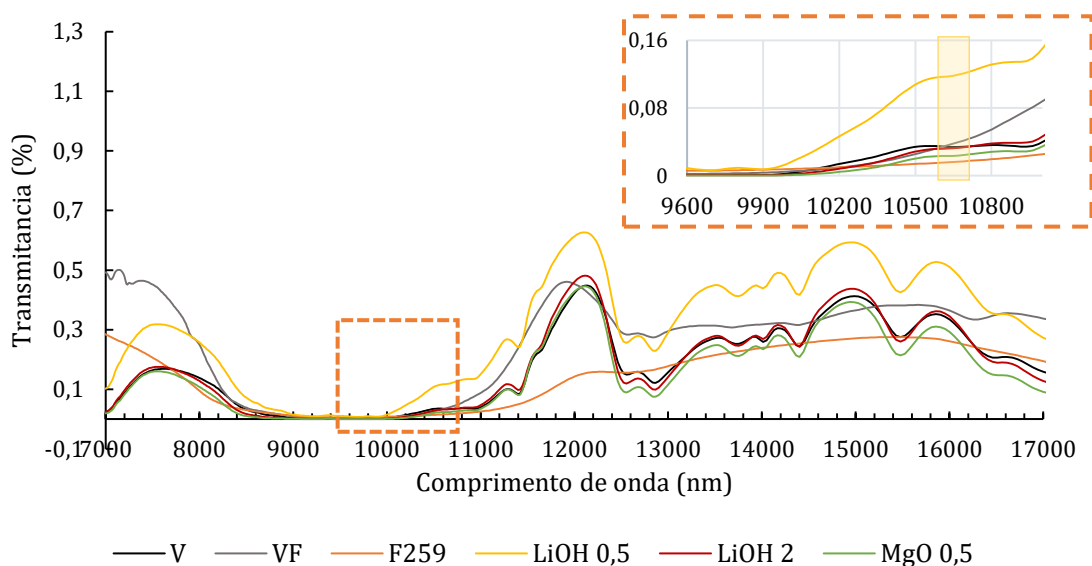


Figura 50 - Análise de transmitância para os materiais vidro base (V), vidro frito (VF), F259, V+0,5% LiOH, V+2%LiOH e V+0,5%MgO.

O tratamento laser, ao contrário do forno, permite a interação com o vidro base, mas de forma muito localizada, uma vez que a área de tratamento ronda os 50mm<sup>2</sup>, valor muito inferior quando comparado ao do forno que permite o tratamento da totalidade da peça, sendo possível ocorrer a homogeneização da zona do defeito com a restante peça. O facto destes materiais contraírem após o tratamento laser (densificação), obriga a que sejam criados espaços vazios ou que haja um abatimento do mesmo, oferecendo um aspeto que não é o que se pretende. Desta forma, o uso de um material que não tenha este comportamento, isto é, que não contraia (ou que expanda), seria uma situação ideal no tratamento de defeitos com a tecnologia laser, com a característica adicional de não ter que se recorrer a potências que danifiquem o vidro das peças cerâmicas. Desta forma seria possível obter um tratamento não só livre de espaços ociosos ou abatimentos, mas também livre de fissuras radiais e circulares, ficando o defeito disfarçado.



## 5.4 Conjugação da radiação laser com radiação difusa

Na secção anterior, verificou-se que os novos materiais estudados apresentam instabilidades na sua aplicação para tratamento laser, apresentando uma elevada retração ou um deslocamento do material para um determinado local da periferia do defeito. A utilização do vidro base parece ser a escolha mais acertada para a continuação do trabalho, sendo necessário diminuir os gradientes térmicos associados à fronteira da interação laser.

Neste sentido, acrescentou-se ao esquema de montagem experimental uma lâmpada de infravermelhos (IR), com o objetivo de diminuir os gradientes térmicos causados pelo feixe laser. A lâmpada IR é da marca *Heraeus* em forma de anel, com uma potência máxima de 1500W. Sobre esta, colocou-se um refletor de cobre, de forma a direcionar a radiação IR para a amostra, sendo o cobre o metal escolhido como refletor por apresentar uma boa refletividade nos comprimentos de onda na região IR [42]. No entanto, este metal necessita de ser arrefecido de forma a evitar a oxidação a temperaturas elevadas provocadas pela lâmpada [43]. Na Figura 51 está demonstrado o esquema em corte da montagem experimental como técnica de tratamento laser e a imagem do esquema de trabalho.

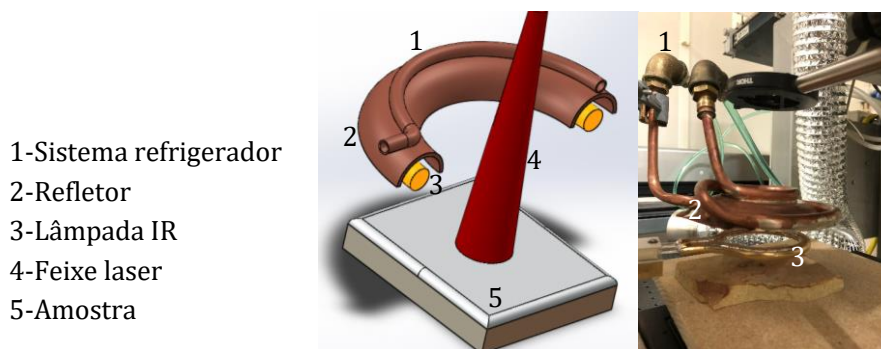


Figura 51 - Imagem ilustrativa do esquema da lâmpada IR (em corte) no auxílio do tratamento laser e a imagem da montagem experimental.

Para análise do tratamento com auxílio da lâmpada IR, recorreremos ao ciclo 2 de tratamento laser, usando a área de interação laser e a potência de 54,63mm<sup>2</sup> e 70W respetivamente, uma vez que estes eram os parâmetros onde se obtinham os melhores resultados. A lâmpada iniciava o seu tratamento no segundo patamar, aumentando a intensidade de forma gradual durante 80s até ao máximo de intensidade, onde permanecia 200s. Após este tempo, a intensidade era diminuída também de forma gradual até ao final do tratamento laser.

Na Figura 52, está demonstrado um resultado obtido do tratamento laser com lâmpada IR (Figura 52a) e sem lâmpada IR (Figura 52b). A radiação difusa proveniente da lâmpada IR no tratamento laser, permite diminuir a área ocupada pelas fissuras comparativamente ao tratamento feito unicamente com radiação laser. Por outro lado, verificamos a presença de um menor número de fissuras radiais (que atravessam o defeito) com a presença da lâmpada IR e que estas tendem a ser mais finas e, conseqüentemente, menos evidentes. Verifica-se também que para uma mesma potência de 70W, existe uma maior quantidade de material transparente que resulta de uma elevada quantidade de densidade de energia que chega ao defeito. Em relação à fissura circular, esta apresenta uma geometria irregular com descontinuidade.

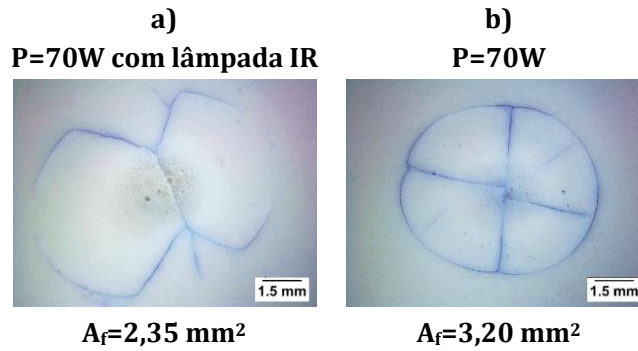


Figura 52 - Superfície da correção dos defeitos tratados com a lâmpada IR acoplada e com recurso ao laser.

Desta forma, foram realizados novos estudos utilizando potências laser mais baixas, na tentativa de melhorar o aspeto superficial dos defeitos, Figura 53. Verificou-se que com o recurso da lâmpada IR é possível baixar a potência laser em 10W para se obter uma zona maturada do vidro base (Figura 53b), comparativamente a um excesso de transparência como observado na Figura 53a. A geometria das fissuras continua bastante semelhante, verificando-se a presença de uma só fissura radial e de uma fissura circular com uma maior descontinuidade no caso da amostra de 60W. Relativamente ao tratamento na Figura 53c de 50W, verificando-se que a fissura circular é praticamente inexistente. No entanto houve um aumento do número das fissuras radiais para além de se verificar também a presença de material não consolidado, que pode resultar de uma baixa densidade de energia.

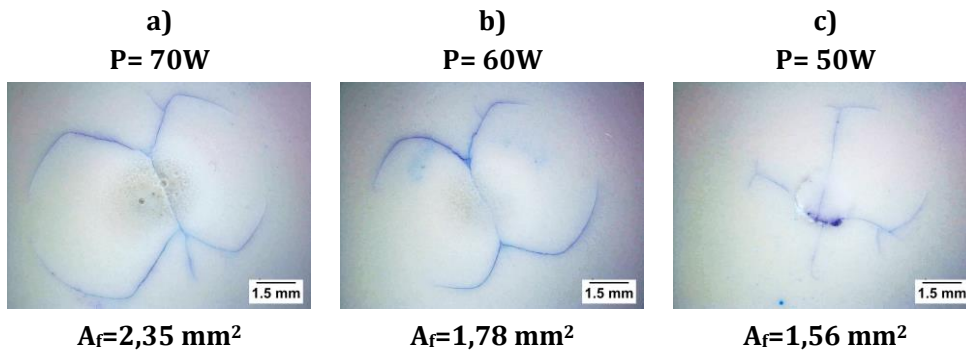


Figura 53 - Superfície da correção dos defeitos tratados com a lâmpada IR acoplada.

## 6 Conclusões e trabalhos futuros

---

O presente trabalho, em parceria com a empresa Sanindusa, teve por objetivo a possibilidade da utilização da tecnologia laser em substituição dos fornos na reparação de peças cerâmicas com defeitos. Perante os resultados obtidos neste trabalho foi possível observar que o tempo é um fator crítico e que pode alterar significativamente o comportamento físico do vidro base após o tratamento com o laser, concluindo-se que o melhor tratamento foi obtido para 6:40min com uma potência de 55W.

Por outro lado, o efeito da área de incidência e da potência do laser no tratamento de defeitos, mostrou que para potências acima dos 60W é possível obter resultados mais homogêneos na extremidade do defeito, obtendo-se o melhor resultado para 70W com uma área de 54,63mm<sup>2</sup>. Apesar de ainda existirem fissuras nestes casos, estas apresentam menores dimensões do que para áreas de interação mais pequenas e potências inferiores, justificando o recurso de altas potências.

O estudo sobre a profundidade de penetração do feixe laser, mostrou que a quantidade de material influencia a condução de calor da radiação laser, não permitindo atingir profundidades superiores a 0,8mm. No entanto, para profundidades de 0,5mm e com 70W é possível ter um vidro maturado na totalidade do defeito.

Por outro lado, em relação à interação direta no vidro da peça cerâmica, verificou-se que existe um limiar de potência para o qual as fissuras se desenvolvem, situando-se este valor para potências próximas de 30W, quando temos uma área de interação de 48,65mm<sup>2</sup>. O vidro base é um composto que precisa de elevadas potências para que se funda, mostrando algumas limitações para o processo de tratamento a laser, tendo a microscopia de aquecimento revelado que o vidro base apresenta um comportamento bastante estável ao longo da temperatura até os 1175°C.

Neste trabalho explorou-se ainda o recurso a novos materiais com o objetivo de reduzir o ponto de fusão e diminuir as variações de volumes. A microscopia de aquecimento revelou um decréscimo no ponto de fusão no caso do VF, no entanto a análise dilatométrica apresentou uma retração acentuada do material. Da mesma forma, os restantes materiais apresentaram uma elevada retração e instabilidade no preenchimento dos defeitos, ocorrendo um deslocamento do material para a fronteira do defeito. Contudo, a utilização de fritas e a adição de compostos fundentes ao vidro base não demonstraram o comportamento esperado.

No âmbito deste trabalho recorreu-se ainda à utilização de uma lâmpada difusora de IR, de modo a minimizar os gradientes térmicos (aparecimento de fissuras). Os resultados mostraram que esta acoplada ao tratamento por laser, apresenta vantagens na correção final dos defeitos nomeadamente permite uma descida da potência em 10W para um resultado maturado do vidro base e uma diminuição do número de fissuras.

Tendo em conta todas as considerações acima apresentadas, é possível concluir que a reparação de defeitos superficiais em peças cerâmicas através da tecnologia laser, e em particular o laser CO<sub>2</sub>, apresenta uma solução viável como técnica inovadora, que pode ser ainda melhorada com recurso à lâmpada IR. Esta tecnologia permitirá à empresa Sanindusa beneficiar tanto a nível económico como ambiental, tornando o processo mais rápido e colocando a empresa na vanguarda da tecnologia.

No plano futuro, sugere-se o estudo com materiais de grande absorção na região da radiação usada para que fundam com potências inferiores às que danificam o vidro cozido, de forma a garantir que não sejam criadas fissuras. Deste modo, será também interessante estudar a introdução de nanomateriais como forma de baixar a potência usada para o tratamento. A escolha destes materiais poderá também permitir um tempo menor no tratamento de defeitos, de forma a

tornar o processo ainda mais rápido. Dada a complexidade das peças existentes na indústria cerâmica, sugere-se estudar a reparação de superfícies com curvatura, alargando desta forma o leque de tratamentos a defeitos. Relativamente a este aquecimento, podem ainda ser exploradas novas geometrias da lâmpada de aquecimento, que permitam direcionar a radiação IR mais próximo do defeito para melhorar o controlo das fissuras circulares, assim como de novas técnicas para o mesmo efeito.

## 7 Referências

---

- [1] J. Sequeira, “Cerâmica uma década voltada para o mercado internacional,” *Portugal Global*, pp. 28–29, Jul-2017.
- [2] APICER; CTCV, “Caracterização do subsector da Indústria cerâmica estrutural em Portugal,” pp. 11–44, 2008.
- [3] M. H. P. C. Canotilho, *Processos de cozedura em cerâmica*. 2003.
- [4] Direcção-Geral JRC Centro De Investigação Conjunta; Instituto de Estudos de Tecnologia Prospectiva, “Documento de referência sobre as Melhores Técnicas Disponíveis na Indústria Cerâmica,” pp. 45–84, 2006.
- [5] W. M. Cam and U. Senapati, “Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior,” *J. Am. Ceram. Society*, vol. 81, no. 190529, pp. 3–20, 1998.
- [6] “Caulinita : Estrutura cristalina , técnicas físicas e estudo de adsorção,” no. January 2013, 2016.
- [7] X. Gu and L. J. Evans, “Surface complexation modelling of Cd ( II ), Cu ( II ), Ni ( II ), Pb ( II ) and Zn ( II ) adsorption onto kaolinite,” vol. 72, pp. 267–276, 2008.
- [8] K. Osvay, I. Képiró, and O. Berkesi, “Laser treatment of white China surface,” *Appl. Surf. Sci.*, 2006.
- [9] D. Wang, C. Yu, J. Ma, W. Liu, and Z. Shen, “Densification and crack suppression in selective laser melting of pure molybdenum,” *Mater. Des.*, vol. 129, pp. 44–52, Sep. 2017.
- [10] S. Rodríguez-López, R. Comesaña, J. del Val, A. Durán, V. M. Justo, F. C. Serbena, and M. J. Pascual, “Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 16, pp. 4475–4484, Dec. 2015.
- [11] N. B. Dahotre and S. P. Harimkar, *Laser Fabrication and Machining of Materials*. Springer, 2008.
- [12] J. D. Majumdar and I. Manna, *Laser-Assisted Fabrication of Materials*. 2012.
- [13] A. El Gamal, C. Fornaini, J. P. Rocca, O. H. Muhammad, E. Medioni, A. Cucinotta, and N. Brulat-Bouchard, “The effect of CO(2) and Nd:YAP lasers on CAD/CAM Ceramics: SEM, EDS and thermal studies,” *Laser Ther.*, vol. 25, no. 1, pp. 27–34, Mar. 2016.
- [14] D. S. A. Mahmood, A. A. Khan, M. A. Munot, N. Glandut, and J. C. Labbe, “Laser surface treatment of porous ceramic substrate for application in solid oxide fuel cells,” *14th Int. Symp. Adv. Mater.*, pp. 1–7, 2016.
- [15] X. Li, J. Wang, L. L. Shaw, and T. B. Cameron, “Laser densification of extruded dental porcelain bodies in multi-material laser densification process,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 11, no. 1, pp. 52–58, 2005.
- [16] N. Basile, M. Gonon, F. Petit, and F. Cambier, “Processing of a glass ceramic surface by selective focused beam laser treatment,” *Ceram. Int.*, 2016.
- [17] C. E. Protasov, R. S. Khmyrov, S. N. Grigoriev, and A. V. Gusarov, “Selective laser melting of fused silica: Interdependent heat transfer and powder consolidation,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2017.
- [18] N. R. S. Souza, D. C. Silva, D. V Sampaio, M. V. S. Rezende, C. Kucera, A. A. Trofimov, L. G. Jacobsohn, J. Ballato, and R. S. Silva, “Laser sintering of persistent luminescent CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>Dy<sup>3+</sup> ceramics,” 2016.
- [19] D. Triantafyllidis, L. Li, and F. H. Stott, “Crack-free densification of ceramics by laser surface treatment,” *Surf. Coatings Technol.*, 2006.
- [20] R. He, Z. Qu, and D. Liang, “Rapid heating thermal shock study of ultra high temperature ceramics using an in situ testing method,” vol. 6, no. 4, pp. 279–287, 2017.
- [21] M. Li, B. Han, Y. Wang, and K. Pu, “Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and property of laser cladding Ni-based ceramic coating,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 130, pp. 1032–1037, 2017.
- [22] Y. Lu, G. Huang, Y. Wang, H. Li, Z. Qin, and X. Lu, “Crack-free Fe-based amorphous coating synthesized by laser cladding,” *Mater. Lett.*, vol. 210, pp. 46–50, 2018.
- [23] Metco, “Laser Cladding Process.” [Online]. Available: <https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/coating-equipment-laser-cladding/laser-cladding-processes/>. [Accessed: 14-Jul-2017].
- [24] Xiaoyan Zeng, Zengyi Tao, Beidi Zhu, Erhua Zhou, and Kun Cui, “Investigation of laser cladding ceramic-metal composite coatings: processing modes and mechanisms,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 209–217, 1996.
- [25] X. Zeng, B. Zhu, Z. Tao, and K. Cui, “Analysis of energy conditions for laser cladding ceramic-metal composite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 162–169, 1996.
- [26] C. D. T. O. Stephen Koplan, *Purified Carboxymethylcellulose From Finland, Mexico, Netherlands and*

- Sweden. U. S. International Trade Commission, 2005.
- [27] A. Goulas and R. J. Friel, *Laser sintering of ceramic materials for aeronautical and astronautical applications*. Elsevier Ltd, 2016.
- [28] G. Chen, J. Pan, B. Han, and H. Yan, "Adsorption of Methylene Blue on Montmorillonite," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. 1179–1187, 2007.
- [29] V. P. T. B.R. Lawn, Y. Deng, I.K. Lloyd, M.N. Janal, E.D. Rekow, "Materials Design of Ceramic-based Layer Structures for Crowns," *J. Dent. Res.*, vol. 81, no. 6, pp. 433–438, 2002.
- [30] A. S. . Feitosa, G; Pinheiro, D.g; Chinelatto, A.L; Chinelatto, "Obtenção de Mulita a partir de Matérias-Primas Naturais utilizando ativação mecânica."
- [31] J. M. Des Nielsen, *Elements of Modern X-ray Physics*, 2nd ed. .
- [32] T. Instruments, "Heating Microscopes." [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com/products/dilatometers/heating-microscopes-2/>. [Accessed: 23-Nov-2017].
- [33] J. Chinnam, D. Das, R. Vajjha, and J. Satti, "Measurements of the contact angle of nanofluids and development of a new correlation," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 62, pp. 1–12, 2015.
- [34] H. Zouaoui and J. Bouaziz, "Physical and mechanical properties improvement of a porous clay ceramic," *Appl. Clay Sci.*, vol. 150, no. September, pp. 131–137, 2017.
- [35] A. Mirza, M. Riaz, R. Zia, T. Hussain, and F. Bashir, "Effect of temperature on mechanical and bioactive properties of glass-ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 726, pp. 348–351, 2017.
- [36] L. F. B. Marino and A. O. Boschi, "A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte I : Introdução, Aplicações e Composição da Massa," *Cerâmica Industrial*, vol. 3. pp. 17–21, 1998.
- [37] J. L. Amorós, F. Negre, A. Belda, and E. Sánchez, "Acordo Esmalte-Suporte ( I ): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento Curvaturas e Tensões Esmalte-Suporte nos Revestimentos Queimados," *Cerâmica Ind.*, vol. 1, no. 04/05, pp. 6–13, 1996.
- [38] P. Zuluaga-Ramirez, M. Fravel, T. Belenguer, and F. Salazar, "Non contact inspection of the fatigue damage state of carbon fiber reinforced polymer by optical surface roughness measurements," *NDT E Int.*, vol. 70, pp. 22–28, 2015.
- [39] V. Biasini, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, A. Argnani, and S. Di Primo, "Effect of talc and chlorite on sintering and technological behaviour of porcelain stoneware tiles," *Silic. Ind.*, vol. 68, no. 5–6, pp. 67–73, 2003.
- [40] "Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 3, pp. 455–465, Apr. 2008.
- [41] C. I. de estudos de tecnologia prospectiva Europeia, "Documento de Referência sobre as Melhores Técnicas disponíveis na Indústria Cerâmica," 2006.
- [42] J. Mohelnikova, "Materials for reflective coatings of window glass applications," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 1993–1998, 2009.
- [43] B. Arslan, G. Demirci, and M. Erdo, "Applied Surface Science Formation and characterization of infrared absorbing copper oxide surfaces," vol. 402, pp. 218–224, 2017.