



universidade de aveiro
theoria poiesis praxis

2020

Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica

**Manuel
Duarte Lima**

Influência dos cristais na marcação metálica de
louça de grés

Influence of crystals on the metal marking of
stoneware glazes



universidade de aveiro
theoria poiesis praxis

2020

Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica

**Manuel
Duarte Lima**

Influência dos cristais na marcação metálica de
louça de grés

Influence of crystals on the metal marking of
stoneware glazes

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica do Professor Doutor Pedro Mantas e Professora Doutora Margarida Almeida do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e supervisão de estágio do Engenheiro João Menício da empresa Ria Stone.

À minha família por todo o apoio ao longo deste percurso.

O júri

Presidente **Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes**
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

Doutor José Manuel Couceiro Barosa Correia Frade
Professor Coordenador, Escola Superior de Artes e Design de Caldas da Rainha

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

Agradecimentos Agradeço em primeiro lugar às pessoas da minha família, por serem os grandes responsáveis pela pessoa que sou hoje. Por estarem sempre presentes e por me terem aberto as portas a tudo o que ambicionava, com mais ou menos dificuldades, fizeram e continuam a fazer o melhor por mim. A eles devo grande parte do apoio que tive durante o meu percurso académico.

Aos meus orientadores, Professora Doutora Margarida Almeida e Professor Doutor Pedro Mantas, pela paciência e grande disponibilidade para me orientarem. Foram eles que tornaram este trabalho ainda melhor através das suas correções e sugestões constantes, não exigindo menos do que a excelência. Obrigado também por me abrirem as portas a novas oportunidades e terem sempre soluções para as situações que aparentavam ser menos positivas. Foram sem dúvida os professores mais influentes no meu percurso académico.

A todos os colegas que tive o prazer de conhecer e me acompanharam durante toda esta jornada, em especial a todos aqueles que ainda hoje chamo amigos. Mas não posso deixar de destacar a Engenheira Ana Bastos e os Engenheiros Mário Pinto, Frederico Carreira e Miguel Frias por terem sido os melhores colegas de laboratório e que em muito me ajudaram a concretizar este trabalho.

À Regina, pelo apoio e por ter estado sempre do meu lado e disposta a ajudar em tudo quanto possível. A ela devo um especial agradecimento por não me deixar desistir.

À Ria Stone, por me ter dado a oportunidade de estagiar na sua unidade industrial e viver a realidade empresarial *in loco*. Obrigado a todos os colaboradores com quem tive o prazer de ter contacto e com quem muito aprendi. Especial agradecimento ao Engenheiro João Menício pela supervisão do estágio e disponibilidade e à Engenheira Helena Robalinho por me guiar no dia a dia, facilitando a minha integração.

Por último, mas não menos importantes, agradeço aos meus amigos de sempre pela amizade e coragem transmitida durante estes anos. São aqueles poucos que o início da vida universitária não conseguiu separar e, por isso, obrigado por serem a minha segunda família.

Palavras-chave vidrados, cristais, marcação metálica.

Resumo Este relatório descreve o trabalho experimental desenvolvido durante o estágio curricular na empresa Ria Stone, resultante do estudo de um problema de marcação metálica observado na louça de grés de cores claras. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência dos cristais (já presentes ou posteriormente adicionados aos vidrados) na marcação metálica de louça de grés.

Na literatura encontram-se estudos sobre a influência da adição de zircão (agente de opacificação) e a possível dissolução deste composto nos vidrados e o seu contributo na rugosidade de superfícies com diferentes texturas. Não se encontram trabalhos acerca da influência da utilização de outros agentes de opacificação ou estudos relativos à distribuição dos cristais à superfície das peças vidradas.

A ocorrência de marcação metálica pode estar relacionada com a presença de cristais na superfície das peças vidradas. Ao longo deste trabalho foram utilizados dois vidrados mates (VM1 e VM2), com diferentes composições químicas, variando as temperaturas de patamar (T_p) do ciclo de cozedura das amostras. Foi também utilizado um vidro transparente (VT) com variadas adições individuais de diferentes compostos (zircão e alumina) que atuam no processo de opacificação e no processo de matização de vidrados cerâmicos.

A caracterização dos vidrados foi efetuada recorrendo a análises de fluorescência de raios X (apenas VM1 e VM2) e difração de raios X. As amostras vidradas foram submetidas a teste de marcação metálica, medições de rugosidade média (R_a) e foram analisadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Observou-se que a diferença na composição química dos vidrados leva à formação de diferentes cristais. A presença destes cristais à superfície origina peças menos resistentes à marcação metálica. O tipo de cristais e a quantidade em que estes se encontram à superfície dá origem a diferentes distribuições ao longo da camada de vidro.

Os fatores relacionados com os cristais que parecem ter maior influência na resistência à marcação metálica são o tipo químico dos cristais presentes à superfície (composição do vidro) e a sua distribuição. A rugosidade parece ser apenas um fator meramente indicativo da influência dos cristais nas condições experimentais utilizadas ao longo do trabalho.

Keywords glazes, crystals, metal marking.

Abstract

This document describes the experimental work developed during the curricular internship at Ria Stone. It is the result of the study of a metal marking problem observed in light colored stoneware glazes. The purpose of this work was to study the influence of crystals (already present or later added) on the metal marking of stoneware glazes.

Previous studies on the influence of the zircon addition (opacification agent) and the possible dissolution of this compound in the glazes, and its contribution on the surface roughness of glazes with different textures have been developed. No studies are found on the influence of the use of other opacification agents or on the distribution of crystals on the surface of the glazes.

Metal marking can be related with the presence of crystals on the surface of the glazes. Two different matte glazes were used (VM1 and VM2), with different chemical compositions, varying the maximum temperature (T_p) of the firing cycle. A transparent glaze was also used (VT) with various individual additions of different agents involved in the opacification process (zircon and aluminum oxide).

X ray fluorescence (only for VM1 and VM2) and X ray diffraction were the techniques used to characterize the glazes. The samples were subjected to metal marking testing and were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Average surface roughness (R_a) was also measured.

It was observed that the difference in the chemical composition of the glazes leads to the formation of different crystals. The presence of these crystals on the surface results in products less resistant to metal marking. The type and amount of crystals found on the surface influences their distribution in the glaze.

The most influential factors relative to metal marking seem to be the chemical type of the crystals (glaze composition) and their distribution on the surface of the glazes (presence and amount). Surface roughness appears to be only an indicative of the influence of crystals in the experimental conditions used in this study.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iv
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. RIA STONE – GRUPO VISABEIRA	4
1.2. Processo de fabrico.....	4
1.2.1. Grés	4
1.2.2. Conformação por prensagem isostática.....	5
1.2.3. Vidragem.....	6
1.2.4. Cozedura.....	8
1.3. Vidrados cerâmicos	9
1.3.1. Defeitos	12
1.4. Marcação metálica	14
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
2.1. Vidrados mates.....	18
2.2. Vidrado transparente	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
3.1. Vidrados mates.....	23
3.2. Vidrado transparente	34
4. CONCLUSÃO	47
BIBLIOGRAFIA	50
ANEXO A	53
ANEXO B	54



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um ciclo de conformação por prensagem isostática [8]..	6
Figura 2 – Técnica de vidragem à pistola (manual). [12].....	7
Figura 3 – Exemplo de uma curva de cozedura utilizada na produção de louça de grés da Ria Stone (dados fornecidos pela empresa)..	9
Figura 4 – Exemplos de defeitos comuns em vidrados cerâmicos. a – picado; b – enrolamento e c – fendas. [16] A ausência de um exemplo de martelado deve-se à dificuldade de identificação deste defeito através de imagens.....	12
Figura 5 – Testes de marcação metálica. a – suporte fixo; b – suporte rotativo [20] [21]..	16
Figura 6 – Curva de cozedura base utilizada no trabalho experimental.....	19
Figura 7 – Mecanismo de testes de marcação metálica utilizado na Ria Stone..	20
Figura 8 – Difratoograma do vidrado VM1 cozido a 1170 °C. Inseridos estão os ficheiros escolhidos da base de dados ICDD (<i>International Center for Diffraction Data</i>) com os códigos de referência 01-075-8320, 04-007-0326 e 00-041-1486. No canto superior direito encontram-se as percentagens das fases cristalinas presentes.....	24
Figura 9 – Difratoograma do vidrado VM2 cozido a 1170 °C. Inseridos estão os ficheiros escolhidos da base de dados ICDD (<i>International Center for Diffraction Data</i>) com os códigos de referência 00-041-1486, 04-020-3461, 01-073-3421 e 01-085-9814. No canto superior direito encontram-se as percentagens das fases cristalinas presentes.....	25
Figura 10 – Conjunto de amostras obtidas durante o trabalho experimental. Amostras de VM1 à esquerda e amostras de VM2 à direita. i) e ii) – $T_p = 1150$	



°C; iii) e iv) – $T_p = 1170$ °C; v) e vi) – $T_p = 1200$ °C. As diferenças de cor verificadas entre as imagens não se refletem na realidade.	26
Figura 11 – Variação da rugosidade média (R_a) com a temperatura de patamar (T_p). Os valores para o vidro VM1 (azul) e VM2 (verde) estão inseridos na figura.	28
Figura 12 – Micrografias das superfícies das amostras I (à esquerda) e K (à direita). I – VM2, $T_p = 1200$ °C; K – VM1, $T_p = 1200$ °C. Ampliação x100.....	29
Figura 13 – Micrografia da superfície da amostra K (VM1, $T_p = 1200$ °C). Ampliação de x500.....	30
Figura 14 – Micrografia da superfície da amostra E (VM1, $T_p = 1170$ °C). Ampliação de x100.....	31
Figura 15 – Prato vidrado com VM1 submetido a ensaio industrial.....	32
Figura 16 – Prato vidrado com VM2 submetido a ensaio industrial.....	33
Figura 17 – Amostra do vidro transparente (VT) cozida a 1170 °C.....	35
Figura 18 – Amostras de VT com adição de zircão (imagem superior) e alumina (imagem inferior). No lado direito da figura encontram-se as amostras correspondentes à adição de 5% em peso e no lado esquerdo as amostras correspondentes à adição de 10% em peso....	36
Figura 19 – Amostras de VT com adição de 20% em peso de zircão (à esquerda) e 10% em peso de zircão com 10% em peso de anortite (à direita)....	36
Figura 20 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de zircão. Ampliação de x100.....	37
Figura 21 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de zircão detalhando a aglomeração dos cristais de zircão. Ampliação de x5000.	38



- Figura 22 – Difratoograma do vidro VT com adição de 10% em peso de alumina cozido a 1170 °C. Inseridos estão os ficheiros escolhidos da base de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*) com os códigos de referência 04-013-1687 e 01-083-1368. No canto superior direito encontram-se as percentagens das fases cristalinas presentes..... 39
- Figura 23 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de alumina. Ampliação de x100.... 40
- Figura 24 – Micrografias de perfil das amostras de VT com adição de 10% em peso de zircão (à esquerda) e 10% em peso de alumina (à direita). Ampliação de x100..... 42
- Figura 25 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 20% (em peso) de zircão. Ampliação de x100.... 43
- Figura 26 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de zircão e 10% (em peso) de anortite (à esquerda) e amostra apresentada na Figura 19 (à direita). As circunferências vermelhas destacam espaços vazios ou descontinuidades..... 44



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Funções dos óxidos principais utilizados na composição de vidrados cerâmicos [10] [11].....	10
Tabela 2 – Lista das amostras cozidas de cada vidrado, para cada ciclo. T_p - temperatura do patamar de cozedura. As letras de cada entrada correspondem à designação dada a cada amostra..	19
Tabela 3 – Lista de óxidos presentes nos vidrados analisados (% em peso)..	23
Tabela 4 – Valores de rugosidade média (R_a) e graus de marcação metálica atingidos. 0 – riscos bastante visíveis; 1 – riscos visíveis; 2 – riscos muito pouco visíveis; 3 – sem riscos.....	27
Tabela 5 – Lista de óxidos presentes no vidrado VT (dados fornecidos pela empresa).....	34
Tabela 6 – Valores médios de rugosidade (R_a), graus de marcação metálica atingidos e tipo de textura obtida das amostras de VT com adições de diferentes compostos ao vidrado. Significado dos graus: 0 – riscos bastante visíveis; 1 – riscos visíveis; 2 – riscos muito pouco visíveis; 3 – sem riscos.....	41
Tabela A1 – Valores de rugosidade (R_a) das amostras de VM1, cozidas com diferentes temperaturas de patamar (T_p).....	53
Tabela A2 – Valores de rugosidade (R_a) das amostras de VM2, cozidas com diferentes temperaturas de patamar (T_p).....	53
Tabela B1 – Valores de rugosidade (R_a) das amostras de VT com diferentes adições dos vários compostos utilizados.....	54

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO



1. INTRODUÇÃO

Os vidrados cerâmicos assumem um papel determinante não só na decoração, mas também na melhoria de propriedades e proteção das superfícies das peças às quais são aplicados. Os vidrados mates são vidrados muito utilizados na indústria cerâmica, nomeadamente em louça de grés, e caracterizam-se por apresentarem superfícies dispersoras da luz. Para se obter uma superfície mate é comum a utilização de agentes de opacificação que também servem a necessidade requerida de matização da superfície vidrada. Um dos problemas da utilização destes agentes para a obtenção de vidrados mate é o local onde as suas partículas se depositam. Se no processo de opacificação as partículas devem encontrar-se no fundo da camada de vidrado, o contrário deve verificar-se nos vidrados mates, visto que uma textura mate requer que estes compostos se encontrem à superfície (distribuídas de forma homogénea). Estas partículas (cristais) são necessárias para se obter a textura desejada. O excesso destes cristais à superfície e a forma como se distribuem pode, no entanto, levar a heterogeneidades.

Durante o período do estágio curricular, efetuado na Ria Stone, foi possível observar que um dos maiores problemas encontrados no controlo de qualidade de louça de grés é o da marcação metálica. Os riscos pretos visíveis provenientes desta ocorrência são esteticamente desagradáveis e, por isso, são elaboradas escalas de avaliação e aceitação dos produtos a comercializar. Acontece que algumas das peças produzidas são muito pouco resistentes a este tipo de desgaste e, se por um lado a adição de agentes de opacificação como o zircão sob a forma de cristais é necessária, por outro, o tamanho dos seus cristais e a sua distribuição poderá afetar a forma como as superfícies vidradas reagem aos ataques dos talheres metálicos. Deverá ser necessário encontrar um equilíbrio entre ambas as necessidades para que se obtenha vidrados mates e resistentes à marcação metálica. Como nas peças de cores escuras este defeito é menos visível, a empresa foca-se na resolução do problema nas peças de cores claras.

Parte dos trabalhos pesquisados na literatura concentra-se na avaliação da influência da adição de zircão como agente de opacificação e a sua possível



dissolução e cristalização nos vidrados. [1] [2] Os dados transmitidos por tais trabalhos não se encontram totalmente de acordo com observações feitas e experiência adquirida anteriormente à realização deste estágio curricular e desenvolvimento do trabalho. Os trabalhos acima mencionados estudam o comportamento do zircão quando este composto é adicionado a vidrados cerâmicos, assumindo que este se dissolve por completo até um limite de 3% em peso adicionado. Posteriormente, atingido o limite de solubilidade, é referido que as sucessivas adições de zircão levam a que este cristalize e, por consequência, todo o zircão adicionado acima de 3% (em peso) seja detetado através de difração de raios X (DRX). Sendo assim, o que os difratogramas apresentados nestes trabalhos deveriam representar, para valores acima de 3% em peso adicionados de zircão, seria uma linearidade entre a quantidade adicionada e a quantidade detetada, mas tal não acontece. Isto poderá dever-se ao desprezo da quantidade de zircão, que assumem ter-se dissolvido, ou à não consideração de quantidades insuficientes presentes do elemento que os limites de deteção do aparelho de medida não permitam detetar. Com a experiência previamente adquirida pode afirmar-se que às temperaturas e condições de cozedura destes vidrados o zircão não se dissolve, mas, apesar destes aspetos, estes trabalhos fornecem algumas bases úteis para seguir novos caminhos experimentais.

Este trabalho, realizado em grande parte na Ria Stone, resulta de um problema de marcação metálica recorrente na empresa, inclusive durante o período do estágio, e que foi atribuído tendo como objetivo tentar perceber-se de que forma os cristais adicionados aos vidrados influenciam a marcação metálica das peças de louça de grés produzidas. A identificação dos cristais presentes nas peças produzidas na empresa e o estudo do seu comportamento e da sua distribuição à superfície dos vidrados mates foi um dos passos a seguir para avaliar a influência destes na marcação metálica das peças. O estudo do comportamento de um vidrado transparente face à gradual adição de diferentes compostos com propriedades de opacificação também foi uma abordagem seguida.



1.1. RIA STONE – GRUPO VISABEIRA

A Ria Stone é uma empresa do Grupo Visabeira situada na Zona Industrial da Mota, Concelho de Ílhavo. Destina-se à produção industrial de peças de louça de grés, 99% das quais para posterior exportação. A sua produção anual rondava 30 milhões de peças produzidas (no período do estágio curricular) mas o número terá aumentado para 48 milhões de peças produzidas anualmente com a abertura de um novo pavilhão da fábrica, não tendo sido disponibilizados novos dados oficiais. [3]

Devido ao seu nível de mecanização, a Ria Stone tornou-se mundialmente pioneira num processo inovador, implementando um sistema produtivo bastante automatizado de produção de louça de mesa em grés por monocozedura. [3]

1.2. Processo de fabrico

Nesta secção serão abordados os tópicos correspondentes ao principal material utilizado (grés) e à forma como são produzidas as peças na Ria Stone. As etapas de conformação, vidragem e cozedura estarão em foco neste capítulo.

1.2.1. Grés

O grés insere-se na categoria dos materiais cerâmicos tradicionais e, como tal, é um composto inorgânico formado por elementos metálicos e não metálicos em que as ligações entre estes elementos podem ser iónicas, covalentes ou ambas. Estes materiais apresentam pouca tenacidade e ductilidade. [4]

A produção de grés destina-se maioritariamente a louça de mesa, louça sanitária, revestimentos e pavimentos, devido principalmente às suas excelentes propriedades mecânicas aliadas às possíveis melhorias estéticas.

As matérias-primas utilizadas para produzir pastas de grés incluem habitualmente argilas plásticas e argilas com elevado teor em caulinite, feldspatos e quartzo (areia). As argilas garantem plasticidade às pastas durante



o processo produtivo, os feldspatos comportam-se como agentes fundentes e o quartzo controla a retração no processo de cozedura. É comum que todos estes componentes apresentem baixo teor em óxido de ferro para evitar a cor no corpo cerâmico. [5] [6]

O grés é um produto mais barato e mais poroso do que a porcelana devido às mais baixas temperaturas a que é cozido. A temperatura de patamar situa-se entre 1150 e 1300 °C e os seus produtos apresentam algumas características como a baixa absorção de água (inferior a 3% m/m), boa resistência mecânica e à abrasão e uniformidade de cor. [5] [7]

1.2.2. Conformação por prensagem isostática

Na Ria Stone o método utilizado de obtenção de peças é o da prensagem isostática. A preceder este processo estão usualmente todas as principais etapas da preparação de uma pasta cerâmica, tais como a dosagem das matérias-primas, a moagem dos materiais duros (areias e feldspatos), a turbodiluição dos materiais plásticos (argilas e caulinos) e a atomização. Após estas etapas a pasta está pronta a ser conformada. Visto que a Ria Stone não produz a pasta cerâmica, pois compra o pó já atomizado, será já abordada esta etapa do processo, a conformação por prensagem isostática.

Tal como qualquer outro processo de conformação, a prensagem tem como finalidade a obtenção de peças com uma geometria e dimensões previamente estabelecidas. Para que se obtenha uma peça cerâmica sem defeitos é necessário controlar todo o processo desde o início do mesmo, nomeadamente a seleção e dosagem das matérias-primas. Na prensagem isostática são utilizados pós ou granulados atomizados para alimentar as prensas. A preparação destes deve ser cuidada pois tem influência em certas características como a geometria e a distribuição do tamanho das partículas. [8]

O enchimento da matriz, primeira prensagem, alívio da carga de compactação, segunda prensagem e a extração formam o conjunto de etapas que constituem um ciclo de prensagem. A Figura 1 ilustra um ciclo de prensagem, representando as etapas enunciadas. [9]

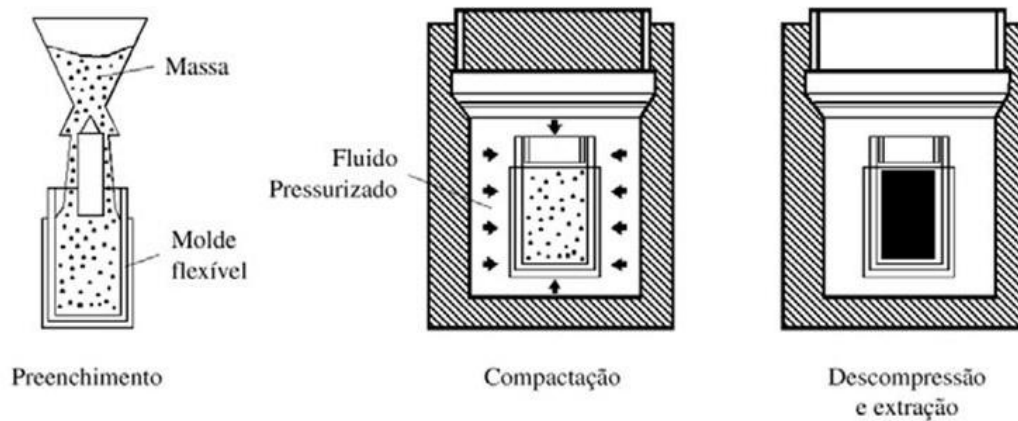


Figura 1 – Esquema de um ciclo de conformação por prensagem isostática. [8]

A força de consolidação é transmitida à massa a compactar através de um molde flexível. Este molde encontra-se mergulhado num fluido sujeito a uma pressão. Se, por algum motivo, a carga exercida na matriz do molde não for homogeneamente distribuída, podem ser gerados certos defeitos como o aparecimento de material deformado. Este tipo de defeitos só será detetado após a etapa de cozedura e das sucessivas retrações que as peças sofrerão devido a diferenças de densidade em diferentes pontos das peças prensadas. Se a pressão for exercida no molde de forma homogénea, esta técnica permite o fabrico de peças mais complexas e com maior resistência mecânica. E, dado que é possível automatizar todas as etapas do ciclo de prensagem, podem ser alcançadas elevadas taxas de produtividade. [8] [9]

1.2.3. Vidragem

A etapa de vidragem de peças cerâmicas assume um papel determinante na obtenção dos produtos finais. Após a etapa de conformação os produtos são encaminhados para as linhas de vidragem. As peças são cobertas por uma camada de vidro que, durante a cozedura, funde e confere características como impermeabilidade e resistência química e à abrasão das peças vidradas. A aplicação dos vidrados requer um ajuste cuidadoso dos dispositivos de vidragem a utilizar, assim como o estado de homogeneização das suspensões, para que a operação de aplicação decorra da melhor forma possível. [9] [10]



A aplicação dos vidrados segue tradicionalmente três etapas. A humedificação da zona a vidrar, para que a água das suspensões dos engobes e dos vidrados não seja absorvida em demasia, pois, caso contrário, a adesão à superfície dos corpos cerâmicos não será a pretendida. A etapa intermédia consiste na aplicação dos engobes, algo que não é utilizado na Ria Stone. Finalmente procede-se à aplicação dos vidrados. No caso da Ria Stone, porque não se utilizam engobes, a etapa da vidragem não segue a metodologia tradicional das três etapas acima mencionadas. [10] [11]



Figura 2 – Técnica de vidragem à pistola (manual). [12]

Existem diversas técnicas de aplicação dos vidrados, como por campânula, pistola, mergulho e cortina, para nomear as mais importantes. A técnica utilizada na empresa é a vidragem à pistola com um método semelhante (automatizado em cabines de vidragem) ao apresentado na Figura 2. Esta técnica consiste na aplicação dos vidrados por pistolas de ar comprimido que, devido à dispersão promovida, permite que sejam aplicadas camadas muito finas e uniformes. Para um bom funcionamento da pistola no momento da vidragem e uma aplicação das camadas mais eficaz, requer-se uma preparação especial dos vidrados para se adequar ao processo. Estes devem apresentar baixa viscosidade e tamanho de partícula adequado para não entupir as pistolas. A taxa de alimentação das pistolas deve ser constante e a pressão do ar e a abertura das pistolas também devem ser as mais indicadas para cada aplicação pretendida. [11]



1.2.4. Cozedura

A cozedura é uma etapa fundamental no processo produtivo de peças cerâmicas. É nesta etapa que as peças adquirem a sua densidade e resistência mecânica final e se alcançam as características desejadas, sejam elas técnicas ou estéticas. Por ação do calor, a cozedura promove uma série de transformações físicas e químicas que, dependendo da natureza química e mineralógica das matérias-primas e da temperatura atingida, afetam o suporte do vidrado. [9] [13]

Esta etapa pode ser classificada, consoante o número de cozeduras a que as peças são submetidas, em monocozedura ou bicozedura. No primeiro caso promove-se a cozedura simultânea da pasta e do vidrado (o material é cozido apenas uma vez) e no segundo caso coze-se a pasta numa primeira cozedura e, após vidragem, as peças são cozidas uma segunda vez. Pode efetuar-se também uma terceira cozedura, a mais baixas temperaturas, para efeitos de decoração (mais comum na produção de porcelanas). [9] [13]

Além da classificação consoante o número de cozeduras, esta operação também se pode distinguir pelo tipo de fornos onde se realiza. Podem ser fornos contínuos ou fornos intermitentes. Nos fornos contínuos as peças movem-se ao longo do forno “encontrando” diferentes temperaturas no percurso, normalmente dividido em três zonas (pré-aquecimento, cozedura e arrefecimento). Em fornos intermitentes as peças estão fixas e a temperatura do forno varia ao longo do tempo de acordo com o ciclo de cozedura definido. A capacidade de produção dos fornos depende do tempo do ciclo de cozedura, que idealmente seria o mais curto possível, mas adequado para manter o nível de qualidade exigido para o produto final. [9]

Será abordado o processo de monocozedura visto que é este o processo utilizado na fábrica para a obtenção das suas peças. Este tipo de cozedura traz alguns pontos favoráveis em relação à rapidez do processo e economia energética. Consiste em submeter as peças apenas a uma queima, até uma temperatura pré-estabelecida durante um determinado período de tempo, onde tanto as peças como o vidrado (aplicado nas peças cruas) sofrem cozedura. Para produtos de grés, dá-se normalmente a temperaturas que variam entre 1100 e 1200 °C. Dada a complexidade da geometria das peças de louça, a



cozedura realiza-se em fornos onde as peças são transportadas em vagonetas. É comum a duração do ciclo de cozedura neste processo rondar cinco a sete horas. A cozedura divide-se em três estágios principais: o pré-aquecimento, o patamar e o arrefecimento. No primeiro estágio aumenta-se a temperatura, com uma certa taxa de aquecimento, até ao valor máximo estabelecido para cada ciclo. O segundo estágio corresponde à permanência das peças à temperatura de patamar durante um certo tempo – tempo de patamar. No terceiro estágio ocorre o arrefecimento até à temperatura ambiente, controlando o comportamento dos produtos relativamente às mudanças de temperatura. Na Figura 3 está representado um exemplo de uma curva de cozedura utilizada num dos fornos industriais da Ria Stone. [9] [13]

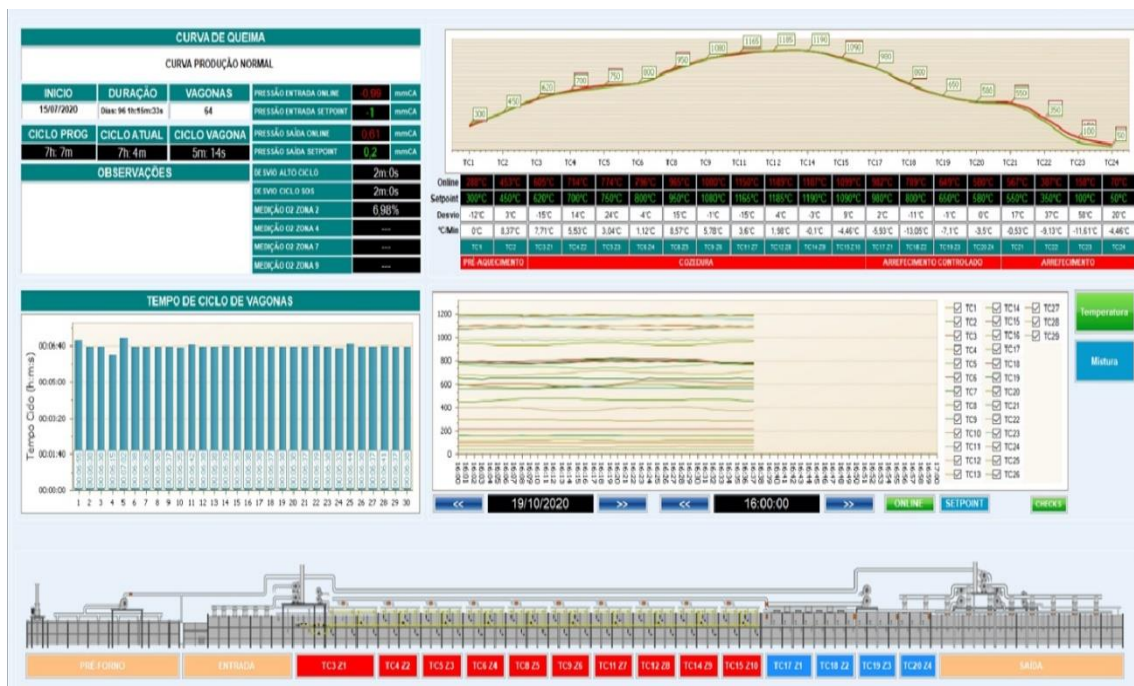


Figura 3 – Exemplo de uma curva de cozedura utilizada na produção de louça de grés da Ria Stone (dados fornecidos pela empresa).

1.3. Vidrados cerâmicos

O problema da marcação metálica é observado nas superfícies vidradas das peças, sendo assim crucial compreender algumas questões relacionadas com os vidrados cerâmicos.



Os vidrados cerâmicos são geralmente descritos como camadas vítreas, finas e contínuas, usualmente preparadas a partir de misturas de silicatos que se ligam aos corpos cerâmicos durante o processo de cozedura. Podem encontrar-se em pó ou em suspensão aquosa e, após tratamento térmico, vitrificam e desenvolvem certas características pretendidas de acordo com as aplicações a que se destinam. Os vidrados diferem consoante as suas matérias-primas e as suas composições são escolhidas para garantir certas propriedades cruciais para um bom desempenho das peças obtidas, tais como a adesão ao substrato e a correspondência dos coeficientes de expansão térmica dos próprios vidrados com o do substrato. São comumente aplicados a produtos cerâmicos com propósitos de impermeabilização, protetores ou apenas para decoração. [11] [14]

No caso do grés, os vidrados cerâmicos são misturas de diferentes fritas com matérias-primas cruas, como o quartzo e a alumina e óxidos de zinco, titânio e estanho. É possível categorizar os componentes das misturas segundo a sua função. Alguns exemplos de componentes (neste caso óxidos), assim como as suas funções encontram-se presentes na Tabela 1. Existem assim na composição dos vidrados os formadores de vidro, os modificadores, os estabilizadores de rede e os componentes secundários com fins específicos como os corantes e os opacificadores. [10]

Tabela 1 – Funções dos óxidos principais utilizados na composição de vidrados cerâmicos. [10][11]

Óxidos	Funções	Fontes
SiO ₂	Formador de rede	quartzo / feldspatos
B ₂ O ₃	Formador e fundente	ácido bórico / bórax
Na ₂ O	Fundente	Feldspatos / NaCl / Na ₂ CO ₃
K ₂ O	Fundente	KNO ₃ / feldspatos
CaO	Estabilizador e desvitrificante	dolomite / CaCO ₃ / wollastonite
BaO	Estabilizador e desvitrificante	BaCO ₃
MgO	Estabilizador e desvitrificante	talco / dolomite / MgCO ₃
Al ₂ O ₃	Estabilizador	alumina / caulino / bauxite
ZnO	Estabilizador e desvitrificante	óxido de zinco
ZrO ₂	Opacificador	zircão



Óxidos como o SiO_2 e o B_2O_3 atuam como formadores de rede vítrea conferindo aos vidrados a sua estrutura base. A utilização de óxidos modificadores de rede como o Na_2O , o K_2O ou o MgO favorece a formação do vidro, baixando a temperatura de fusão e modificando a estrutura da rede. Isto leva à diminuição de coesão da rede que se pode manifestar na perda de certas propriedades do vidrado. São óxidos fundentes, pois baixam o ponto de fusão, alterando a viscosidade dos vidrados. Os estabilizadores têm um caráter intermédio entre os formadores e os modificadores e o seu papel é o de estabilizar o vidrado. A alumina (Al_2O_3) é um exemplo de um estabilizador pois aumenta a coesão do vidro, aumentando a resistência mecânica e a estabilidade química. A sua presença reduz também a tendência para a desvitrificação. Os componentes secundários não desempenham um papel fundamental na formação do vidro, são usados apenas com fins específicos. Entre eles estão os corantes que conferem cor ao vidro e os opacificadores, como o TiO_2 ou o ZrO_2 , que alteram a forma como a luz se dispersa através da matriz vítrea tornando os vidrados opacos. [10] [15]

Consoante as aplicações a que os vidrados se destinam, as suas características diferem entre si. No entanto, há certas propriedades comuns aos vidrados cerâmicos que devem ser rigorosamente controladas pois têm bastante influência nas peças que se obtêm no final do processo. Dois exemplos são a viscosidade e a tensão superficial. A viscosidade apresenta um comportamento peculiar na zona de transição entre os estados líquido e sólido. Quando a fase líquida se forma, a viscosidade tem bastante influência em certas ocorrências, a diferentes temperaturas, como a dissolução dos componentes, a desgaseificação (associada ao aparecimento de bolhas) e a formação da camada em contacto com as peças cerâmicas. A viscosidade não deve ser muito baixa, pois, dependendo da quantidade de vidrado aplicada às peças, pode levar ao escorrimento do vidrado. Não deve também ser demasiado elevada porque pode correr-se o risco de o vidrado não cobrir de forma homogénea todo o suporte cerâmico. A tensão superficial não se pode dissociar da viscosidade visto que são duas propriedades com grande influência na superfície final dos vidrados. A tensão superficial influencia a capacidade de “molhar” de um vidrado no suporte cerâmico no sentido em que, se esta propriedade aumentar muito, a capacidade de “molhado” diminui e



pode ter consequências como a recolha do vidro. Já a diminuição da tensão superficial é geralmente associada ao aparecimento de bolhas nas camadas de vidrados. [10] [11] [14]

1.3.1. Defeitos

São utilizados vidrados que apresentam “defeitos” criados propositadamente com o intuito de se conferir às peças uma estética diferente. Ainda assim, ao longo do processo surgem nos vidrados cerâmicos certos defeitos que devem ser evitados, não só por razões de aspeto, mas também por questões de saúde. De seguida serão abordados de forma sucinta alguns dos defeitos mais comuns como o picado, o enrolamento, as fendas e o martelado (Figura 4).



Figura 4 – Exemplos de defeitos comuns em vidrados cerâmicos. **a** – picado; **b** – enrolamento e **c** – fendas. [16] A ausência de um exemplo de martelado deve-se à dificuldade de identificação deste defeito através de imagens.

O picado (Figura 4a) é um defeito que se manifesta através de pequenas marcas pontuais (picos) na superfície dos vidrados. É um problema que pode surgir em vidrados com uma viscosidade elevada, vidrados esses que não conseguem tapar os espaços deixados pela formação, e posterior rebentamento, de bolhas aquando da libertação de gases provenientes da decomposição das matérias-primas, tanto do vidro como da pasta. Para resolver este problema surgem algumas possibilidades como diminuir as taxas de aquecimento para permitir a total libertação dos gases antes de chegar ao ponto em que o vidro começa a fundir e a cobrir as peças. A limpeza das superfícies a vidrar deve ser bastante cuidadosa para que estas não apresentem poeiras e impurezas que possam causar este defeito. Pode



também alterar-se a composição para que os vidrados apresentem uma viscosidade mais baixa. [16] [17]

O enrolamento dos vidrados (Figura 4b) é um defeito visível através de zonas sem vidrado ou com uma camada de espessura reduzida devido a uma má distribuição dos vidrados nos suportes. Pode ter origem em problemas de adesão dos vidrados aos suportes durante a aplicação, especialmente se os vidrados não tiverem fluidez elevada. Para evitar este problema é comum adicionar-se aditivos como a CMC (carboximetilcelulose) para tornar os vidrados mais fluídos e é de extrema importância que, antes da sua aplicação, os vidrados armazenados em suspensão sejam agitados e as suas propriedades reológicas sejam controladas já que o tempo em armazém altera-lhes a viscosidade e a densidade. [16] [17]

As fendas (Figura 4c) têm origem nas diferenças existentes entre os coeficientes de expansão térmica dos suportes cerâmicos e dos vidrados. Se estas diferenças forem significativas os suportes e os vidrados vão contrair a velocidades distintas pois apresentam comportamentos dilatométricos diferentes. Se tal acontecer, uma das partes vai quebrar, usualmente os vidrados, originando as fendas. O importante é ter um bom acordo entre a pasta e o vidrado com coeficientes de expansão térmica semelhantes, de preferência submetendo os vidrados a tensões de compressão, visto que os vidrados cerâmicos são mais resistentes a este tipo de tensões. Para isso os vidrados devem apresentar coeficientes de expansão térmica inferiores aos das pastas. Pode também utilizar-se engobes como camadas intermédias e com propriedades compatíveis com os suportes e os vidrados para atenuar estas diferenças. [10] [17]

O martelado é fácil de identificar nos vidrados dado o aspeto ondulado da camada de vidrado na superfície das peças que se deve à existência de rugosidade nas superfícies dos suportes ou à elevada viscosidade que os vidrados possam apresentar. Para corrigir este defeito podem ser feitos alguns ajustes na alteração das composições. [17]



1.4. Marcação metálica

A marcação metálica surge normalmente associada aos riscos pretos ou acinzentados acompanhados de danos nos vidrados causados por utensílios metálicos (*cutlery marking*), resultantes do contacto entre os dentes de um garfo ou a lâmina de uma faca com as superfícies vidradas levando à deposição de metal nas peças. [14]

Com a introdução da louça de grés nos mercados da restauração e hotelaria, a marcação metálica passou a ser um dos principais problemas com que as empresas se debatem quando avaliam a qualidade dos seus produtos. A resistência dos vidrados à marcação metálica pesa na escolha final dos produtos que serão, ou não, comercializados. Cada empresa define os seus padrões e escalas de qualidade para testes deste género visto que são inexistentes normas que definam qualquer padrão de qualidade generalizado. No caso da Ria Stone, os padrões de qualidade são definidos pelo cliente e definem que pratos sem riscos são bons (primeira escolha) e pratos que riscuem, mas onde os riscos não sejam muito visíveis, serão também comercializados (segunda escolha). Os pratos em que os riscos são bastante evidentes não são comercializados.

Alguns estudos parecem indicar que alguns vidrados são mais suscetíveis a este problema do que outros e identificam-se duas situações distintas relacionadas com a dureza dos vidrados cerâmicos e dos utensílios metálicos utilizados quando entram em contacto. Se o metal dos talheres for mais duro que os vidrados, os talheres arrancam partes dos vidrados deixando sulcos nas superfícies. Se, pelo contrário, a dureza dos vidrados for superior à dos talheres, então a marcação metálica ocorrerá porque há remoção de metal dos talheres que se deposita nas superfícies, originando os riscos pretos referidos anteriormente. Estes riscos são esteticamente desagradáveis e por vezes muito difíceis de remover e na maioria dos casos é impossível a sua remoção. [14] [18]

Embora ainda não seja possível apontar o principal fator que influencia a resistência dos vidrados cerâmicos à marcação metálica, há um conjunto de fatores que ajudam a explicar a origem deste problema. A composição química, a rugosidade das superfícies vidradas e a presença de certos compostos com



fases duras à superfície são fatores a ter em conta e que serão abordados de seguida.

Atendendo à natureza dos vidrados (mate, opacos ou transparentes) sabe-se que as composições químicas utilizadas são de alguma forma diferentes para que se atinjam as características pretendidas para cada tipo de vidrado, levando a que estes reajam de maneiras diferentes. Um exemplo de variação muito comum nas composições químicas é a utilização de zircão como opacificador nos vidrados opacos, mas também nos vidrados mates. O zircão é um excelente opacificador devido às suas propriedades como dispersor da luz, mas as suas partículas devem comportar-se de maneira diferente nos processos de opacificação e de matização. No primeiro caso as partículas devem encontrar-se na parte mais profunda da camada de vidrado e no segundo caso essas mesmas partículas devem encontrar-se à superfície. Tendo em conta o segundo caso, a necessidade de aumentar a percentagem de zircão presente, para atingir a textura mate pretendida, pode levar à formação de aglomerados de cristais, na superfície dos vidrados. Estes aglomerados criam heterogeneidades e podem levar ao aumento do coeficiente de fricção. [1] [2]

Estudos com incidência na rugosidade das superfícies apontam para a resistência à marcação metálica aumentar em superfícies lisas, sem rugosidade e com coeficientes de fricção menores. Os vidrados não opacificados brilhantes apresentam geralmente uma superfície relativamente lisa e, conseqüentemente, uma maior resistência à marcação metálica devida à ausência de danos nos vidrados que poderiam atuar como locais de arrancamento de metal e posterior deposição. Os vidrados mates apresentam, de uma forma geral, uma rugosidade superficial inerente associada à presença na superfície de certos compostos que podem formar aglomerados de fases duras, desgastando assim os utensílios metálicos. O metal removido resultante deste desgaste deposita-se em locais de maior elevação nas superfícies dos vidrados mate. Já os vidrados opacos, devido à utilização do zircão, apresentam partículas sob a forma de cristais protuberantes agrupados em diversos aglomerados que afetam a rugosidade das suas superfícies. Para além disso as fases cristalinas deste composto que se encontram nas superfícies dos vidrados são duras, aumentando os coeficientes de fricção dos



vidrados, aumentando assim a probabilidade de remoção de metal dos talheres. [2] [19]

Os testes de marcação metálica são bastante simples e intuitivos. A Figura 5 corresponde a dois aparelhos utilizados para efetuar este tipo de testes. O princípio é o mesmo e consiste em submeter o prato a várias passagens de uma faca metálica, em diferentes locais dos pratos, com uma determinada carga aplicada. A diferença entre o aparelho da Figura 5a e o aparelho da Figura 5b reside no suporte dos pratos. O primeiro efetua o teste com os pratos fixos e o segundo tem um sistema rotativo que faz o prato girar a uma determinada velocidade angular enquanto a faca passa. Em qualquer um dos casos a faca deve estar afiada e, após um determinado número de utilizações, deve ser trocada por uma nova. [20] [21]

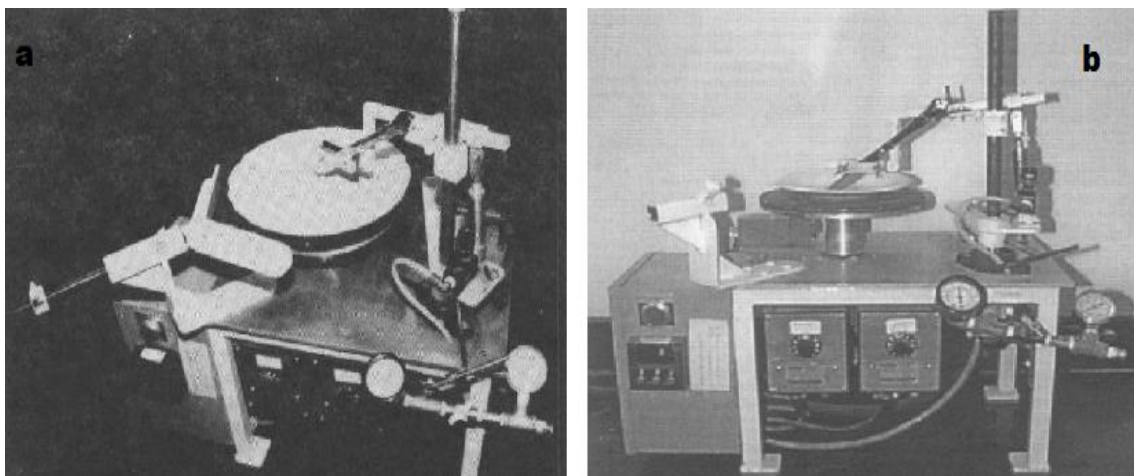


Figura 5 – Testes de marcação metálica. a – suporte fixo; b – suporte rotativo [20] [21].

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para estudar a influência dos cristais na marcação metálica foram utilizados dois vidrados mate, VM1 (vidrado com a designação vx3/349 na Ria Stone) e VM2 (vidrado com a designação TRM 18575/12 na Ria Stone), os utilizados para a cor bege, e um vidrado transparente, VT (vidrado com a designação VT-2069 na Ria Stone).

2.1. Vidrados mates

Foram realizadas análises químicas aos elementos presentes nos vidrados utilizados por fluorescência de raios X, com quantificação dos óxidos presentes em cada um dos vidrados (análise semi quantitativa). Estas análises foram efetuadas recorrendo ao equipamento WD-FRX Axios^{max} 4KW com ampola de ródio.

Efetuarão-se análises por difração de raios X a cada um dos vidrados utilizando o equipamento *Panalytical X'Pert Pro3* com radiação K-Alpha 1 Cu com comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Estas análises foram realizadas para um intervalo angular de varrimento (2θ) entre 10° e 80° com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 96 segundos.

Os vidrados foram aplicados em pequenas peças de grés da produção da Ria Stone. A aplicação manual foi feita à pistola numa cabine com um suporte rotativo das peças. A densidade das suspensões utilizadas foi de 1680 g/L. O diâmetro de abertura da pistola manteve-se constante (1 mm).

A cozedura das amostras foi realizada num forno para ensaios laboratoriais FRIPORTUS FL1 com base na curva de cozedura da Figura 6. O ciclo consiste numa rampa de aquecimento de 10° C/min até 1100° C e de seguida atinge-se a temperatura de patamar de 1170° C a 1° C/min . O forno permanece a esta temperatura durante 2h (tempo de patamar) e finalmente há o arrefecimento, até à temperatura ambiente, durante 2h30.

Foram feitas alterações da temperatura de patamar deste ciclo base para observar a influência da etapa de cozedura no comportamento dos cristais na superfície dos vidrados. Utilizaram-se mais dois ciclos de cozedura



semelhantes ao da Figura 6 com temperaturas de patamar (T_p) de 1150 °C e 1200 °C. Para cada um dos três ciclos foram cozidas duas amostras de cada vidrado.

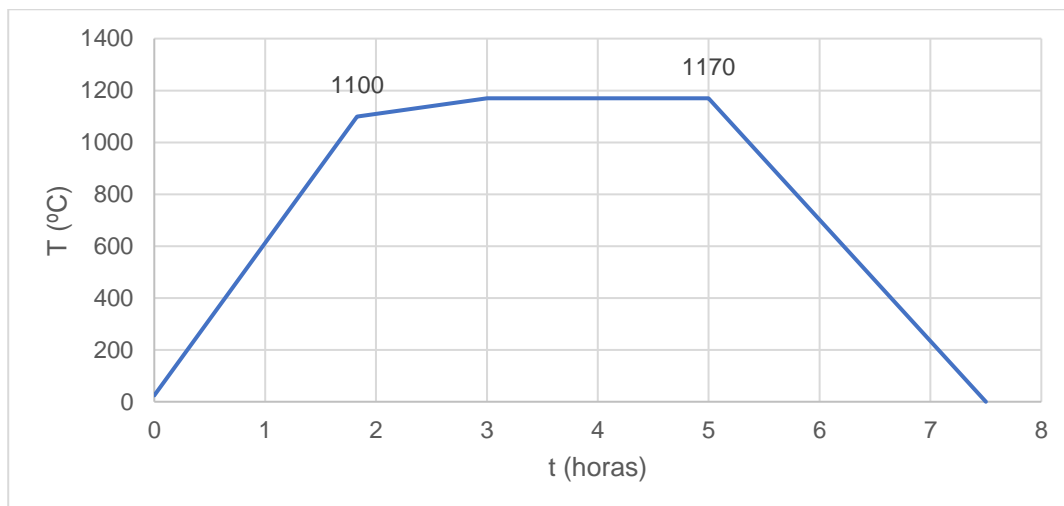


Figura 6 – Curva de cozadura base utilizada no trabalho experimental.

Na Tabela 2 encontra-se a lista das amostras cozidas associadas a cada vidrado e ciclo de cozadura correspondente.

Tabela 2 – Lista das amostras cozidas de cada vidrado, para cada ciclo. T_p - temperatura do patamar de cozadura. As letras de cada entrada correspondem à designação dada a cada amostra.

	Vidrado	T_p (°C)
A, B	VM1	1150
C, D	VM2	
E, F	VM1	1170
G, H	VM2	
K, L	VM1	1200
I, J	VM2	



Os testes de marcação metálica foram realizados na Ria Stone com o mecanismo apresentado na Figura 7. As medições foram executadas de acordo com as regras do cliente consistindo em conjuntos de doze passagens da faca em diferentes locais das amostras. A carga aplicada é sempre constante e as facas utilizadas são fabricadas pelo cliente tendo que ser trocadas após um determinado número de utilizações.

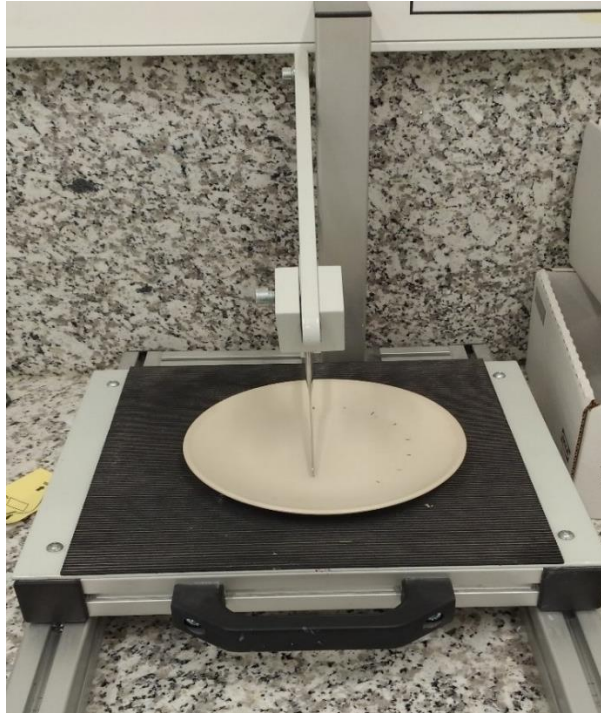


Figura 7 – Mecanismo de testes de marcação metálica utilizado na Ria Stone.

O estudo da rugosidade das superfícies das amostras foi efetuado com um rugosímetro *Hommel Tester T1000* e consistiu em seis medições para cada amostra, alterando a posição do aparelho em cada medição. Foram medidos os valores de rugosidade média das superfícies (R_a).

Para analisar de que forma se encontravam distribuídos os cristais nas superfícies das amostras recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Foram analisadas as superfícies de pedaços de amostras obtidos por fratura, limpos e colocados num suporte com fita de carbono, sendo necessária também a deposição de carbono nas amostras. O equipamento utilizado foi um *Hitachi 4100*.



2.2. Vidrado transparente

Para avaliar as diferenças na resistência do mesmo vidrado à marcação metálica, acompanhando simultaneamente a evolução do aspeto estético, foram adicionados separadamente dois agentes de opacificação em duas quantidades distintas ao vidrado transparente. Os agentes de opacificação utilizados foram o silicato de zircónio (zircão, $ZrSiO_4$) fornecido pela Vitricer (referência 46P) e a alumina (Al_2O_3) fornecida pela FERRO (referência 119), nas quantidades de 5% e 10% em peso.

Foi ainda realizado um ensaio consistindo em duas amostras de vidrado com a adição de zircão na quantidade de 20% em peso e de 10% em peso com adição simultânea de outros 10% em peso de anortite produzida em laboratório no âmbito de outros projetos científicos desenvolvidos.

As diferentes composições do vidrado foram aplicadas em pequenas peças de chacota. A aplicação manual foi feita por mergulho em suspensões com a densidade de 1700 g/L.

A cozedura das amostras foi realizada no mesmo forno para ensaios laboratoriais que as amostras anteriores dos vidrados mate e foi utilizada apenas a curva de cozedura da Figura 6, já detalhada anteriormente.

Foram realizados testes de marcação metálica recorrendo ao mesmo aparelho da Figura 7 e ao mesmo método de ensaio, mas não foi seguido o protocolo anteriormente utilizado. Foram realizados cinco conjuntos de 3, 9, 15, 21 e 25 passagens para cada amostra.

Para analisar a rugosidade e a distribuição dos cristais à superfície foram seguidos os mesmos procedimentos referidos anteriormente para os vidrados mates.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Vidrados mates

Na Tabela 3 encontram-se os valores correspondentes aos óxidos presentes na composição de cada um dos vidrados mates utilizados.

Tabela 3 – Lista de óxidos presentes nos vidrados analisados (% em peso).

Elementos	VM1	VM2
	(%)	
Na ₂ O	-	0,87
MgO	0,59	0,72
Al ₂ O ₃	16,15	16,01
SiO ₂	53,12	49,66
P ₂ O ₅	0,11	0,06
SO ₃	-	0,04
K ₂ O	2,89	2,15
CaO	14,22	18,56
TiO ₂	0,09	0,05
Fe ₂ O ₃	0,21	0,34
NiO	0,01	0,01
ZnO	1,86	6,19
Rb ₂ O	0,01	0,02
SrO	0,09	0,07
ZrO ₂	10,17	0,14
BaO	0,15	5,08
PbO	0,03	0,02
As ₂ O ₃	0,07	-
Y ₂ O ₃	0,03	-
HfO ₂	0,19	-



Analisando a tabela acima apresentada verifica-se que há diferenças entre as duas composições, destacando-se a presença de zircónia em maior quantidade no vidro VM1 (10,17%) do que no vidro VM2 (0,14%). O resultado obtido por DRX da amostra de VM1 após cozedura, Figura 8, mostra que o zircão está presente, atuando como o agente de matização. No caso de VM2 o resultado de DRX após cozedura, Figura 9, sugere que se formou anortite, podendo ser este composto o agente de matização neste vidro. Estas diferenças deverão ser relevantes para explicar o processo de matização de cada um dos vidrados e alguns resultados a seguir apresentados.

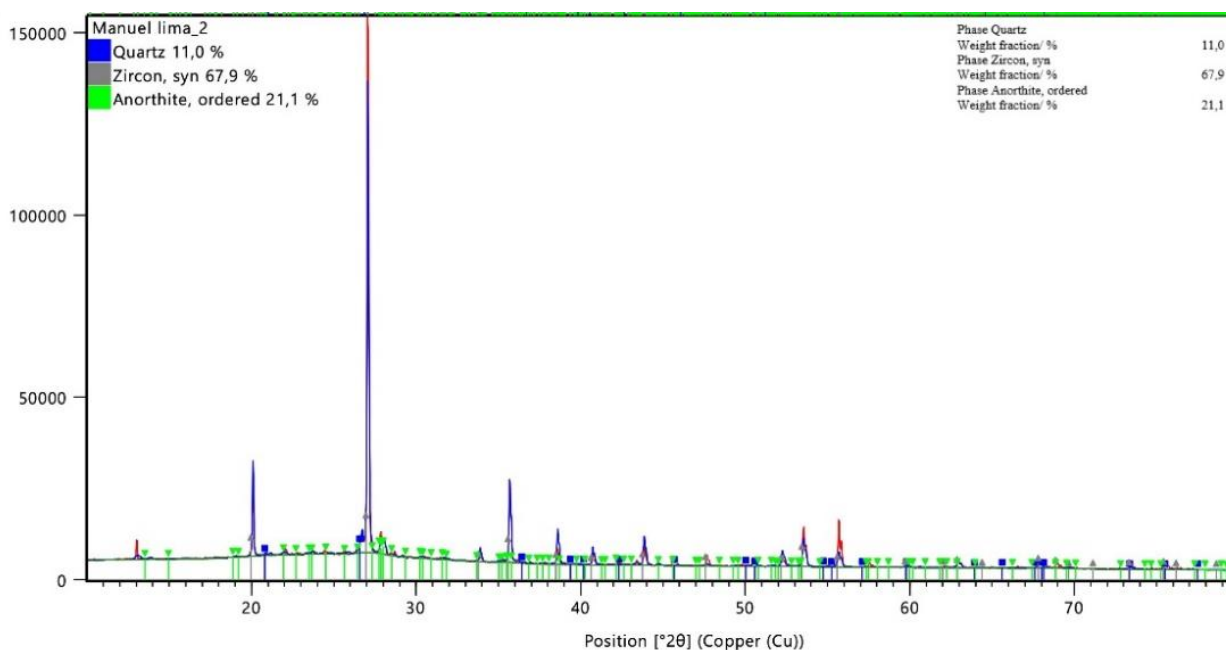


Figura 8 – Difratograma do vidro VM1 cozido a 1170 °C. Inseridos estão os ficheiros escolhidos da base de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*) com os códigos de referência 01-075-8320, 04-007-0326 e 00-041-1486. No canto superior direito encontram-se as percentagens das fases cristalinas presentes.

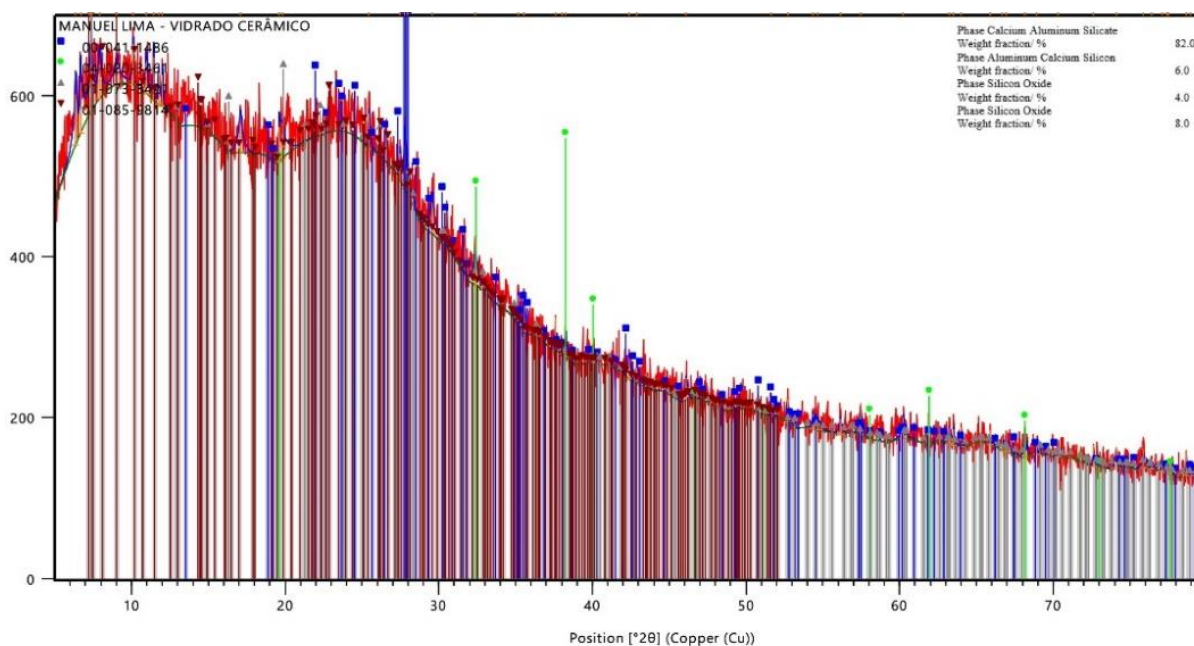


Figura 9 – Difratograma do vidro VM2 cozido a 1170 °C. Inseridos estão os ficheiros escolhidos da base de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*) com os códigos de referência 00-041-1486, 04-020-3461, 01-073-3421 e 01-085-9814. No canto superior direito encontram-se as percentagens das fases cristalinas presentes.

O conjunto de imagens que se segue, Figura 10, corresponde às amostras obtidas durante este trabalho após a cozedura e os testes de marcação metálica, que avaliam o desgaste provocado pela faca. As diferenças de cor verificadas entre as imagens da Figura 10 não se refletem na realidade pois são resultado de condições externas, e fora do controlo, no momento em que as fotografias foram tiradas.

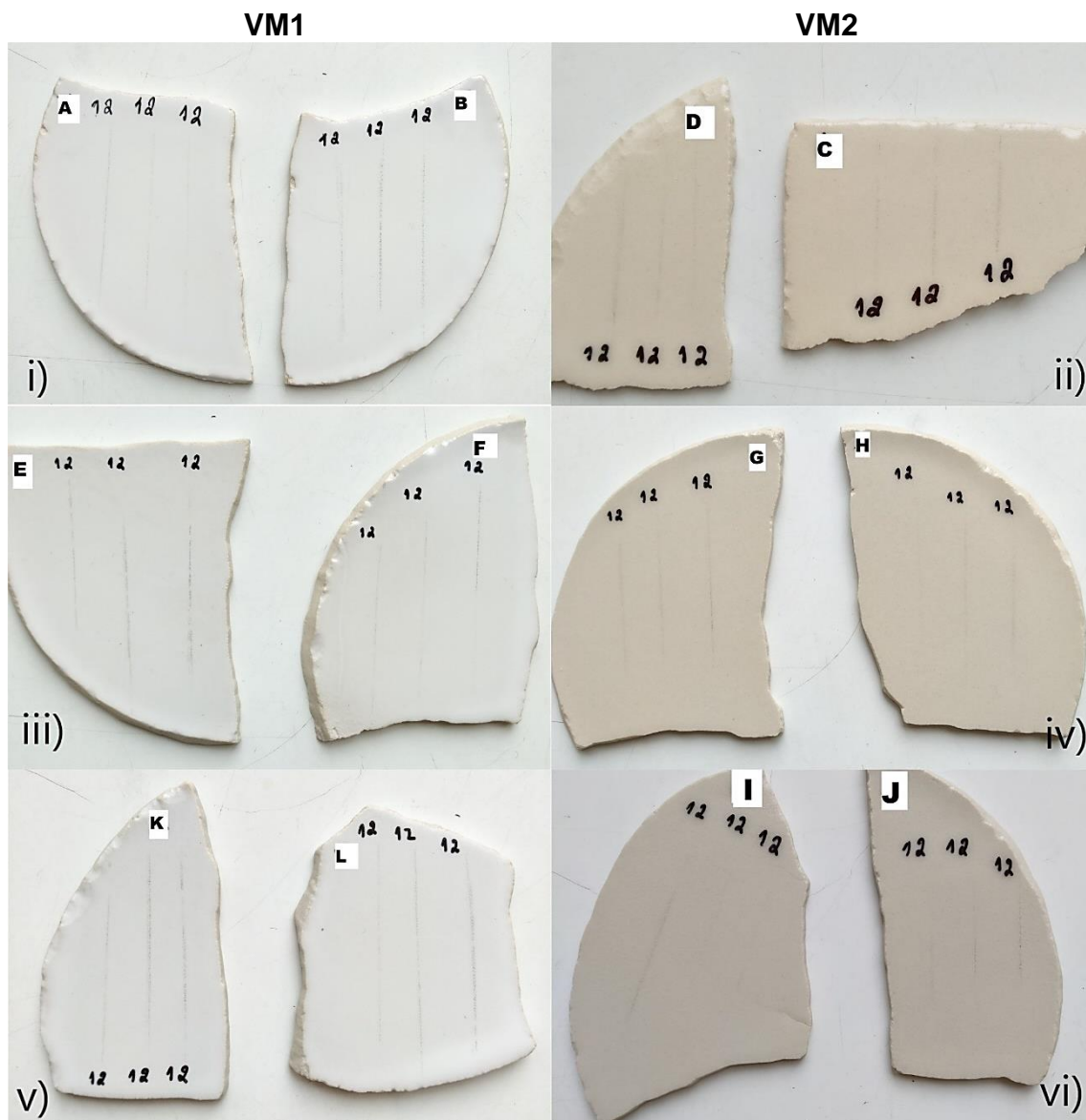


Figura 10 – Conjunto de amostras obtidas durante o trabalho experimental. Amostras de VM1 à esquerda e amostras de VM2 à direita. **i) e ii)** - $T_p = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$; **iii) e iv)** - $T_p = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$; **v) e vi)** - $T_p = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$. As diferenças de cor verificadas entre as imagens não se refletem na realidade.

Relativamente ao nível de marcação metálica observado, a análise visual das amostras permitiu aferir que, de um modo geral, o vidro VM2 apresenta melhor resistência à marcação metálica do que o vidro VM1. Poderá ser uma consequência dos resultados apresentados anteriormente, nomeadamente a composição de cada vidro e as fases cristalinas, zircão ou anortite, que se formam.



Em relação aos ciclos de cozedura utilizados observa-se que a temperatura de patamar de 1200 °C para o vidro VM2 permitiu obter as amostras mais resistentes à marcação metálica e, para o vidro VM1, o desempenho das amostras foi semelhante para todas as temperaturas de patamar.

Com o intuito de diferenciar as amostras relativamente ao nível de marcação metálica observado foi elaborada uma escala de 0 a 3 para distinguir o grau de resistência destas à marcação metálica: 0 significa riscos bastante visíveis; 1 significa riscos visíveis; 2 significa riscos muito pouco visíveis; 3 significa sem riscos. Esta escala baseia-se no método anteriormente usado na Ria Stone para fazer a distinção entre os desempenhos das peças e que foi posteriormente abandonado (por utilização de novos critérios por parte do cliente). A Tabela 4 mostra os graus de marcação metálica atribuídos a cada amostra e os valores médios das rugosidades (R_a) (calculados a partir de todos os valores medidos, presentes no anexo A).

Tabela 4 – Valores de rugosidade média (R_a) e graus de marcação metálica atingidos.
0 – riscos bastante visíveis; 1 – riscos visíveis; 2 – riscos muito pouco visíveis; 3 – sem riscos.

Amostra	Vidrado	R_a (μm)		T_p (°C)	Grau
A	VM1	0,112	0,104	1150	1
B		0,097			0
C	VM2	0,102	0,091		1
D		0,081		1	
E	VM1	0,203	0,173	1170	0
F		0,143			1
G	VM2	0,098	0,092		1
H		0,087		2	
K	VM1	0,123	0,146	1200	0
L		0,168			0
I	VM2	0,053	0,055		2
J		0,057		2	

Analisando os valores das rugosidades presentes na Tabela 4, e tendo como base os estudos referidos no capítulo introdutório acerca da influência das superfícies rugosas na resistência à marcação metálica, verifica-se que as amostras que apresentam superfícies menos rugosas são as mais resistentes à



marcação metálica. [2] [19] A origem de superfícies mais rugosas no caso do vidro VM1 pode dever-se à presença de cristais de zircão, como visto pelo DRX (Figura 8). Esta hipótese será explorada posteriormente neste capítulo com o auxílio das imagens obtidas por SEM.

Dados os resultados apresentados na Tabela 4, parece existir uma relação entre a rugosidade e a marcação metálica visto que o vidro VM2 apresenta as superfícies menos rugosas, suportando assim o grau de resistência à marcação metálica atribuído, que aponta para uma melhor resistência deste vidro por comparação com o vidro VM1.

As rugosidades superficiais das amostras vidradas com VM1 e VM2 apresentam tendências semelhantes com a variação da temperatura, Figura 11, apesar do aumento mais pronunciado dos valores de rugosidade das amostras de VM1 com o aumento de temperatura de patamar de 1150 para 1170 °C.

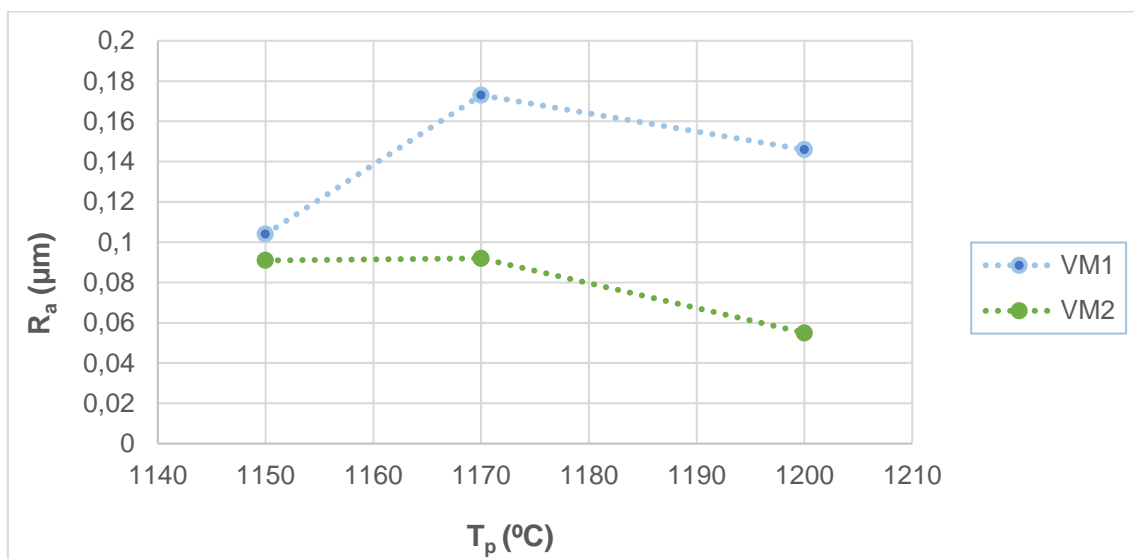


Figura 11 – Variação da rugosidade média (R_a) com a temperatura de patamar (T_p). Os valores para o vidro VM1 (azul) e VM2 (verde) estão inseridos na figura.

Ao contrário do que se verifica no vidro VM2, onde uma temperatura mais elevada permitiu obter as superfícies menos rugosas, no vidro VM1 foi a uma temperatura mais baixa que isso aconteceu. Estes resultados podem ser um indicativo da influência da rugosidade na marcação metálica das superfícies



nestas condições experimentais. A literatura aponta para a rugosidade como um dos fatores que influencia a marcação metálica visto que as superfícies menos rugosas apresentam maior resistência à marcação metálica quando comparadas com superfícies mais rugosas. [2] [19] Os resultados aqui apresentados apontam nessa direção. Como veremos de seguida, há, todavia, casos em que a uma maior rugosidade correspondeu um aumento da resistência à marcação metálica. Serão apresentados resultados que parecem indicar que a rugosidade pode não ser um fator essencial para compreender a influência dos cristais na marcação metálica.

Nas figuras seguintes, Figuras 12 e 13, encontram-se micrografias das superfícies de duas das amostras. As amostras apresentadas foram escolhidas para observar as diferenças existentes à superfície de uma amostra resistente à marcação metálica (amostra I, vidro VM2) e uma amostra pouco resistente à marcação metálica (amostra K, vidro VM1), nas mesmas condições experimentais ($T_p = 1200\text{ °C}$).

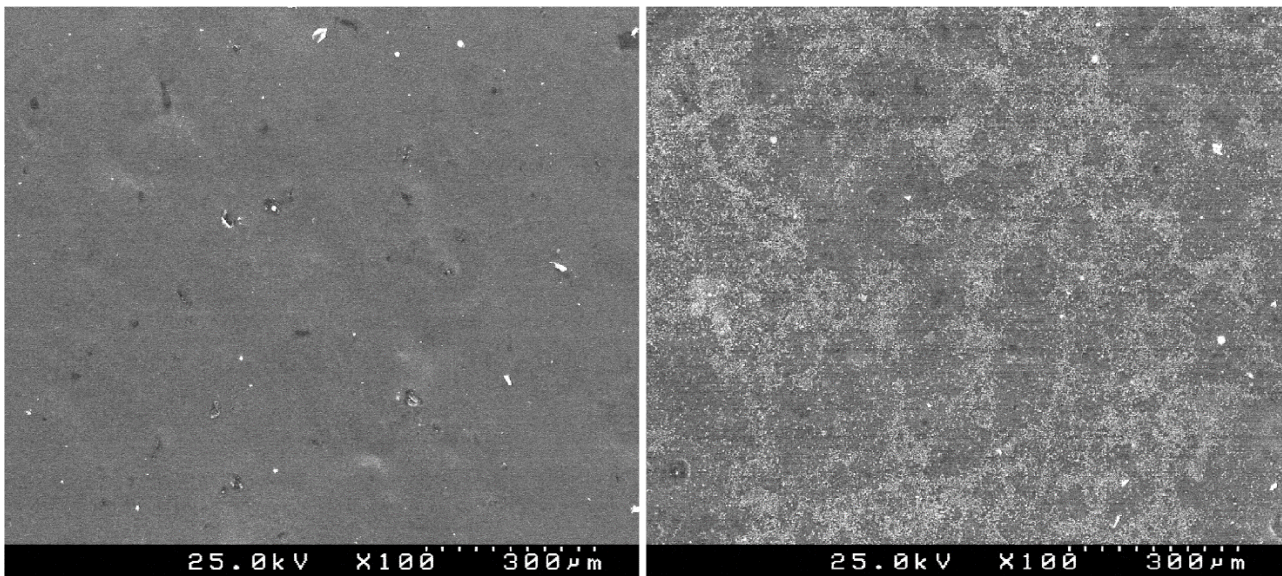


Figura 12 – Micrografias das superfícies das amostras I (à esquerda) e K (à direita). I – VM2, $T_p = 1200\text{ °C}$; K – VM1, $T_p = 1200\text{ °C}$. Ampliação x100.

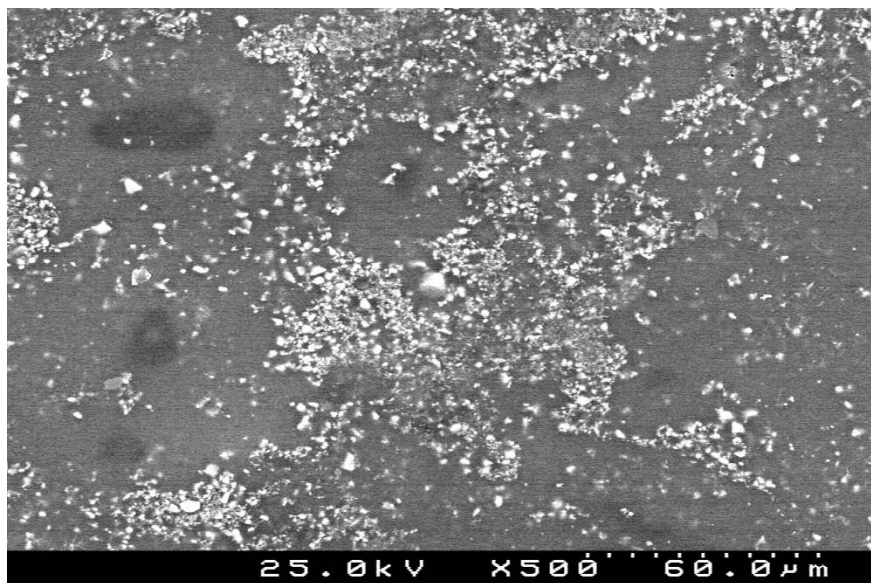


Figura 13 – Micrografia da superfície da amostra K (VM1, $T_p = 1200$ °C). Ampliação de x500.

Na Figura 12 é possível observar uma ausência quase por completo de cristais à superfície da amostra I (à esquerda) e a presença, em grande quantidade, de cristais à superfície da amostra K (à direita). O vidro VM2 apenas contém na sua composição 0,14% de zircónia (Tabela 3) e, estando este composto presente em tão pouca quantidade (desprezável por comparação com o caso de VM1), o número de cristais de zircão presentes é menor quando comparado com o número de cristais de zircão presentes na amostra de VM1 que contém na sua composição cerca de 10% de zircónia (Tabela 3). A formação de um grande número de cristais na amostra K reflete-se na presença destes à superfície e é possível ver uma organização dos cristais de zircão em aglomerados, mais evidentes na Figura 13, a uma ampliação superior. Em composições como esta mais cristais se encontram na superfície do vidro favorecendo a sua aglomeração na forma de pequenas ilhas.

Para reforçar a influência que a presença dos cristais à superfície sob a forma de aglomerados tem na resistência à marcação metálica, é apresentada na Figura 14 a micrografia da superfície da amostra E (VM1, $T_p = 1170$ °C). Esta amostra é muito pouco resistente à marcação metálica sendo possível observar uma maior quantidade de cristais de zircão presentes à superfície e a formação de aglomerados de maiores dimensões em relação à Figura 12 (à



direita). Estes aglomerados parecem favorecer assim a ocorrência da marcação metálica devido a uma maior concentração de cristais de zircão (prejudiciais para a resistência dos vidrados à marcação metálica) em determinados locais da superfície. Esta aglomeração dos cristais de zircão já foi observada anteriormente em estudos que se encontram na literatura, embora nunca tenha sido estudada como um fator a considerar na marcação metálica. Esta ocorrência foi encarada como um resultado da cristalização do zircão em grandes quantidades. [1] [2]

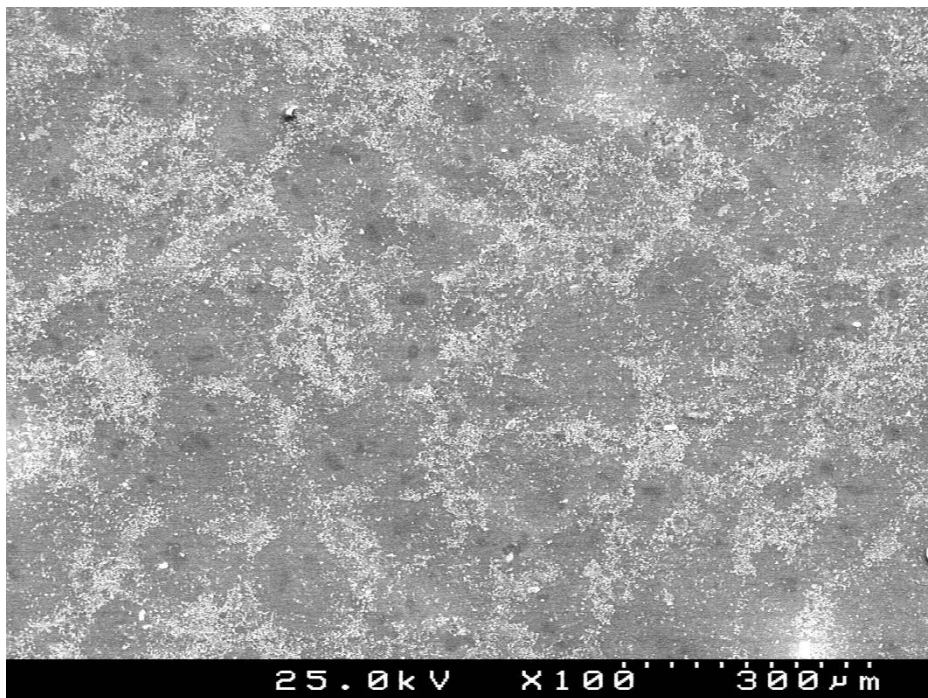


Figura 14 – Micrografia da superfície da amostra E (VM1, $T_p = 1170$ °C). Ampliação de x100.

Em concordância com a literatura acima mencionada, é possível perceber que a ausência destes cristais favorece a resistência à marcação metálica pois, comparando visualmente as amostras E (Figura 10 - iii), I (Figura 10 - vi) e K (Figura 10 - v), é notória a diferença no grau de marcação metálica atingido. Também se reflete na rugosidade pois a superfície da amostra I é mais lisa que as superfícies das amostras E e K (ver Tabela 4).

A soma destas variáveis, nomeadamente a composição (quantidade de zircónia) e a presença dos cristais e a sua distribuição à superfície, originam diferenças na qualidade dos produtos face à marcação metálica. Nas figuras



apresentadas de seguida, Figuras 15 e 16, essa diferença é notória. Utilizando os dois vidrados em estudo, foi vidrado um prato com VM1 e um prato com VM2 e ambos os pratos submetidos a um ensaio industrial. A resistência à marcação metálica é maior no prato vidrado com VM2 (Figura 16) por comparação com o prato vidrado com VM1 (Figura 15) pois são bem visíveis as diferenças dos riscos presentes em cada prato quando comparadas as Figuras 15 e 16.

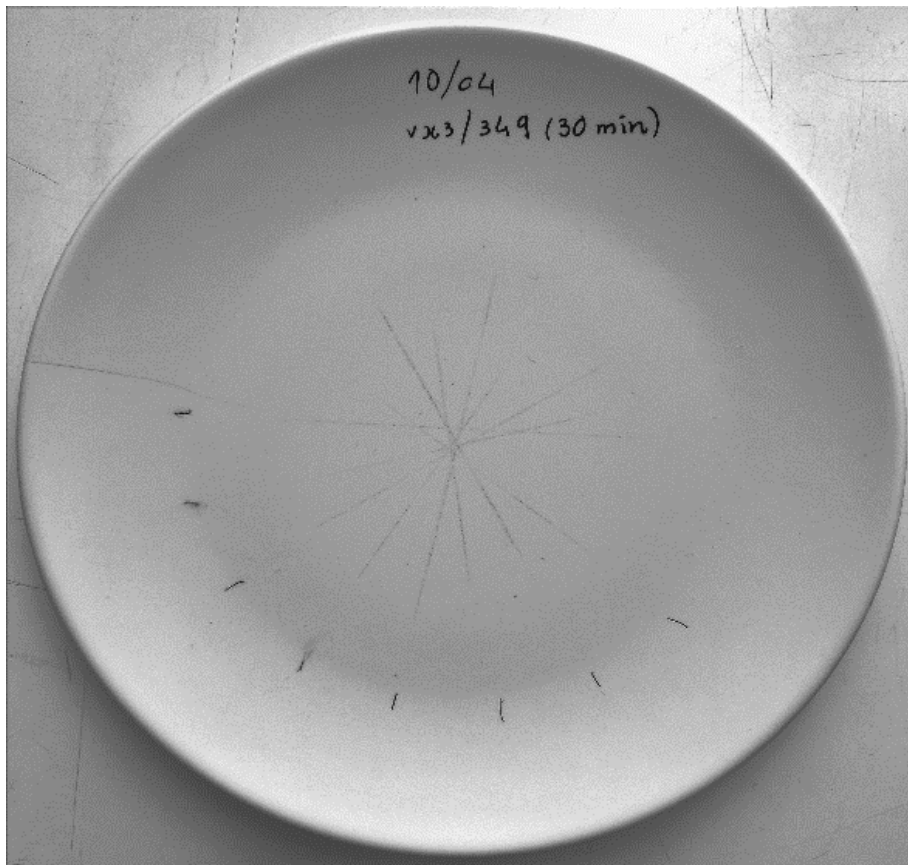


Figura 15 – Prato vidrado com VM1 submetido a ensaio industrial.



Figura 16 – Prato vidrado com VM2 submetido a ensaio industrial.



3.2. Vidrado transparente

Na Tabela 5 encontram-se os valores correspondentes aos óxidos presentes na composição do vidrado VT. Estes valores podem ser importantes para explicar algumas diferenças verificadas no comportamento do vidrado face à adição dos diferentes agentes de opacificação.

Tabela 5 – Lista de óxidos presentes no vidrado VT (dados fornecidos pela empresa).

Elementos	VT
	(% em peso)
SiO ₂	60,5
Al ₂ O ₃	12,8
CaO	9,40
MgO	1,35
Na ₂ O	3,40
K ₂ O	1,05
ZnO	1,70
ZrO ₂	0,16
HfO ₂	0,01
PbO	<0,01
BaO	0,08
TiO ₂	0,12
Fe ₂ O ₃	0,21
SrO	0,01
P ₂ O ₅	0,15
B ₂ O ₃	0,60
Perdas por calcinação	8,50



Como já foi observado no subcapítulo anterior, a presença dos cristais na superfície dos vidrados tem influência na marcação metálica. A adição de diferentes agentes de opacificação a este vidro transparente (VT) surgiu com o intuito de observar o efeito dos cristais envolvidos no processo de matização e perceber se o tipo químico desses mesmos cristais e a sua distribuição à superfície têm também influência na resistência à marcação metálica.

A Figura 17 apresenta uma amostra de VT e as figuras seguintes, Figuras 18 e 19, apresentam as amostras obtidas com as adições de diferentes compostos ao vidro. A Figura 18 corresponde às amostras com adições de 5% e 10% em peso de zircão (imagem superior) e 5% e 10% em peso de alumina (imagem inferior). A Figura 19 corresponde às amostras obtidas com adições de 20% em peso de zircão (à esquerda) e 10% em peso de zircão com 10% em peso de anortite (à direita). Estas figuras são apresentadas para avaliar as diferenças verificadas na resistência à marcação metálica e na textura obtida após adição dos diferentes compostos ao vidro VT.



Figura 17 – Amostra do vidro transparente (VT) cozida a 1170 °C.

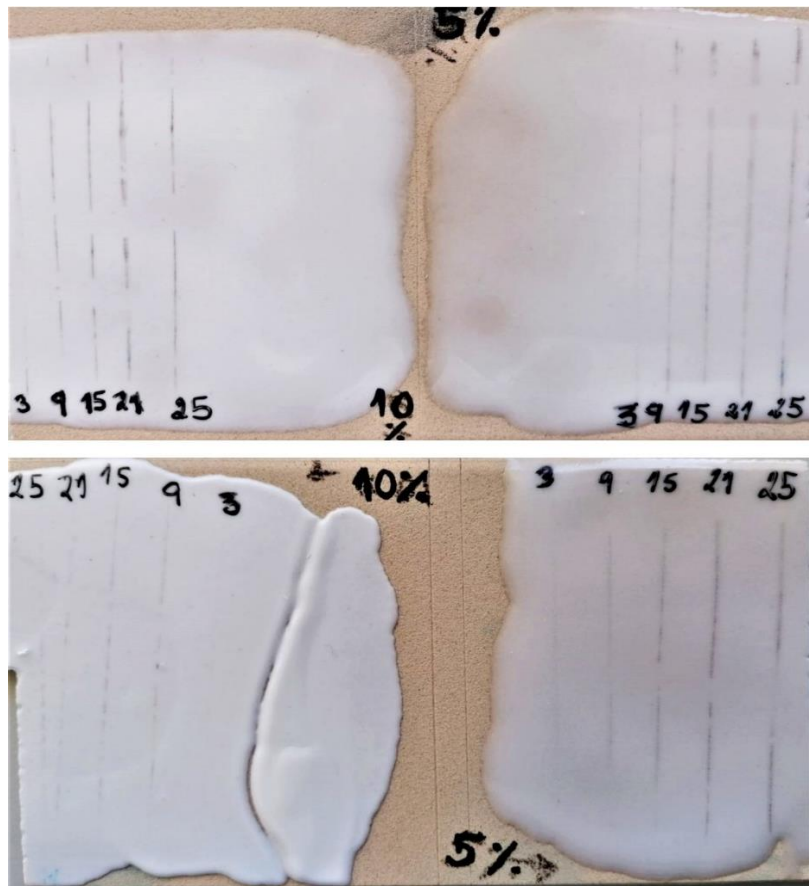


Figura 18 – Amostras de VT com adição de zircão (imagem superior) e alumina (imagem inferior). No lado direito da figuram encontram-se as amostras correspondentes à adição de 5% em peso e no lado esquerdo as amostras correspondentes à adição de 10% em peso.

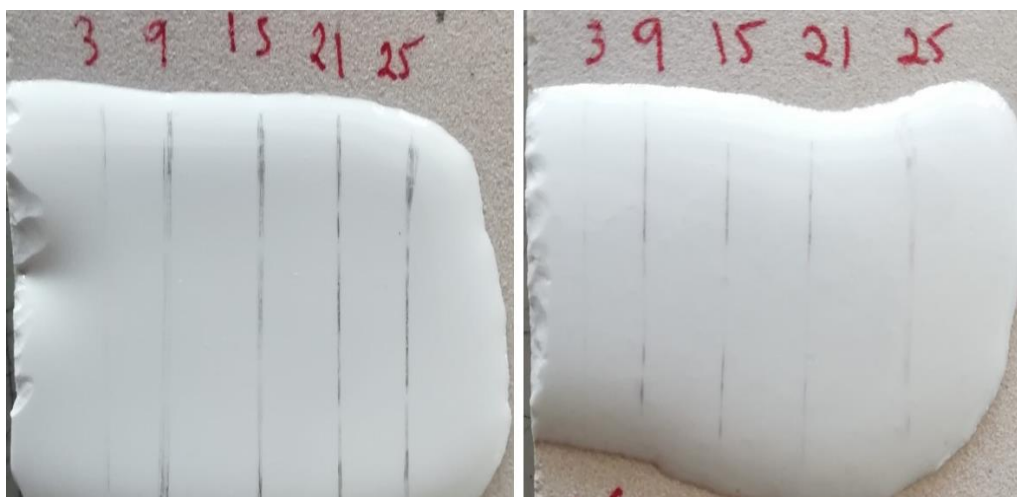


Figura 19 – Amostras de VT com adição de 20% em peso de zircão (à esquerda) e 10% em peso de zircão com 10% em peso de anortite (à direita).



A observação visual das amostras permite constatar que, como seria de esperar, a adição de agentes de opacificação ao vidro transparente (Figura 17) provocou alterações estéticas nas superfícies das amostras pois são compostos envolvidos no processo de opacificação e no processo de matização dos vidrados. Além das alterações estéticas verificam-se também mudanças no comportamento do vidro face à marcação metálica. Apesar de nenhuma das amostras apresentar um comportamento totalmente satisfatório, serão agora discutidas algumas questões que devem ajudar a compreender a influência que os diferentes tipos de cristais têm nesta ocorrência.

Apesar de ser um bom agente de opacificação, o zircão não favorece a resistência à marcação metálica e a sucessiva adição deste composto torna o vidro cada vez menos resistente a este fenómeno (ver Figura 18 em cima e Figura 19 à esquerda). A análise por SEM da amostra com 10% em peso de zircão mostra que estes cristais formam aglomerados espalhados pela superfície da camada de vidro, ilustrados na Figura 20, muito semelhante ao observado nas Figuras 12 (à direita) e 14.

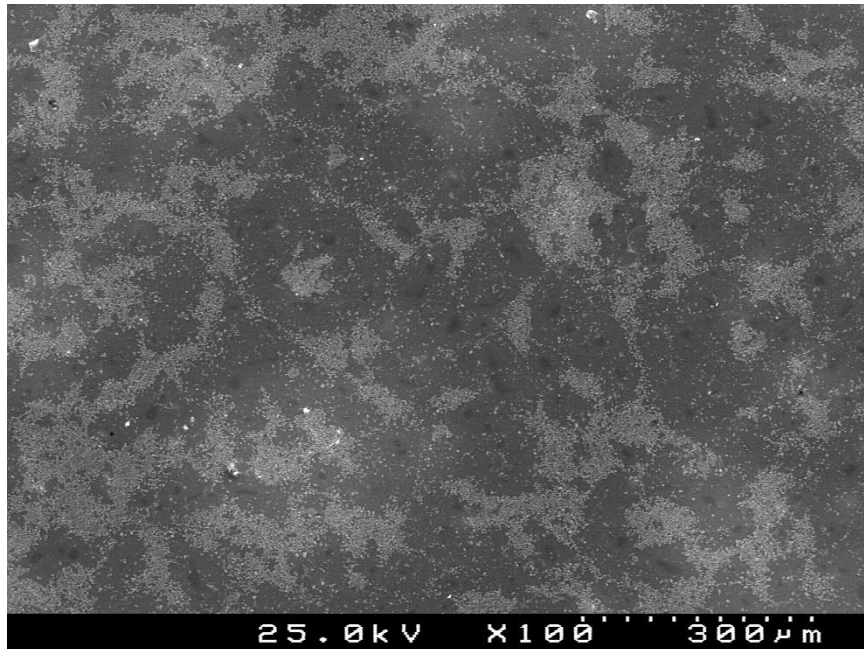


Figura 20 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de zircão. Ampliação de x100.



A Figura 21 é apresentada para se observar mais detalhadamente a forma como os cristais de zircão se aglomeram à superfície da amostra analisada na Figura 20.

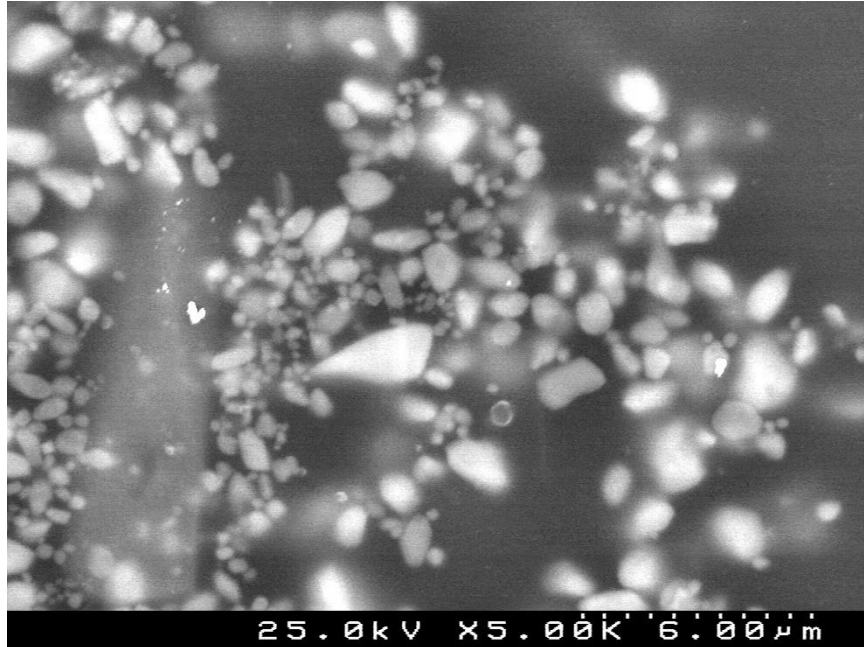


Figura 21 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de zircão detalhando a aglomeração dos cristais de zircão. Ampliação de x5000.

A adição de alumina provocou algumas melhorias em relação às amostras com adição de zircão, particularmente na quantidade de 10% em peso. Quando comparadas as duas amostras com adições de 5% em peso, os resultados são semelhantes quanto à resistência à marcação metálica e aspeto estético. A diferença mais evidente encontra-se nas amostras com adição de 10% de cada composto, visivelmente melhor a amostra com adição de alumina, pois, os riscos são mais dificilmente identificados. Além da resistência à marcação metálica melhorar, obteve-se uma textura mais mate do que a textura obtida com a adição do zircão. Esta textura poderá dever-se à formação de cristais de uma plagioclase, daqui para a frente referida como *anortite*, através da reação da alumina com a sílica e o cálcio (presentes no vidrado, ver Tabela 5) (com substituição parcial do cálcio por sódio), como sugere o difratograma da amostra de VT com adição de 10% em peso de alumina apresentado na Figura 22. Não só se formou *anortite*, que atua como o agente envolvido na matização



do vidro, como também se formam alguns cristais de alumina que não reagiu.

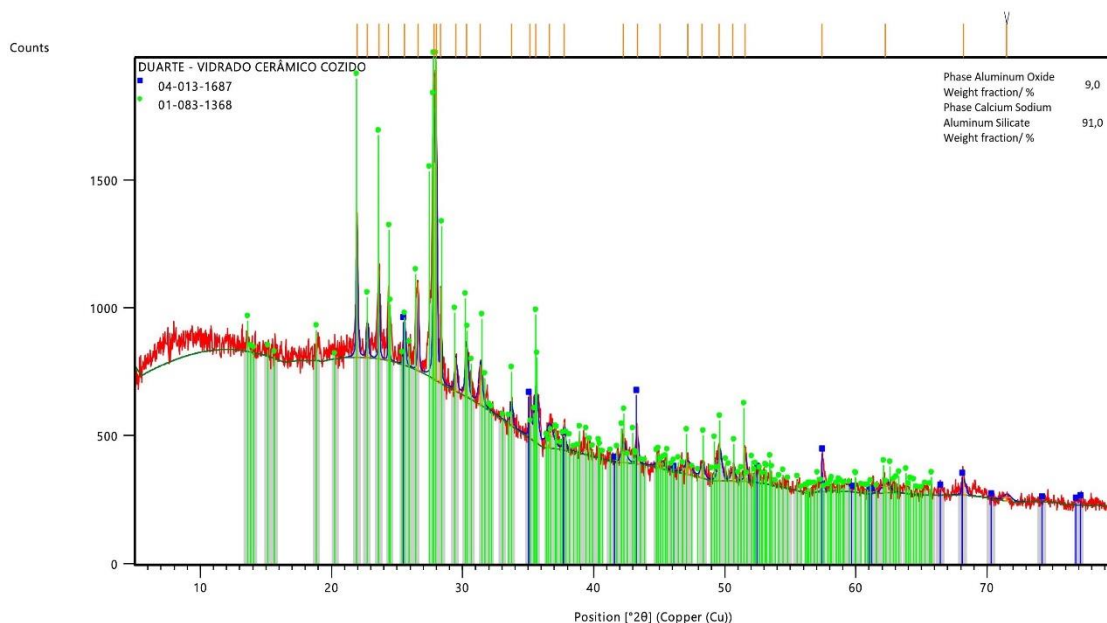


Figura 22 – Difratoograma do vidro VT com adição de 10% em peso de alumina cozido a 1170 °C. Inseridos estão os ficheiros escolhidos da base de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*) com os códigos de referência 04-013-1687 e 01-083-1368. No canto superior direito encontram-se as percentagens das fases cristalinas presentes.

A diferença química entre os dois compostos adicionados ao vidro poderá explicar a distribuição dos cristais na superfície das amostras. Com a adição da alumina a promover a formação de *anortite*, serão cristais deste composto que se encontram à superfície das amostras. Por comparação com a amostra de VT com 10% em peso de zircão (Figura 20), os cristais de *anortite* encontram-se em menor quantidade à superfície e com uma diferente distribuição, como se pode observar na Figura 23. Nesta figura encontra-se a micrografia da superfície da amostra com 10% em peso de alumina adicionada, onde se pode observar uma melhor distribuição dos cristais na superfície da amostra. Apesar de também se verificar a existência de alguns espaços não preenchidos por cristais, tudo leva a crer que a adição de alumina, e consequente formação de cristais de *anortite*, não promova a aglomeração destes cristais da mesma forma que os cristais de zircão se aglomeram sob a forma de “ilhas”. O tipo químico dos cristais poderá ser realmente um dos fatores que provoca



alterações no comportamento dos cristais nos vidrados, podendo ter influência direta na resistência à marcação metálica.

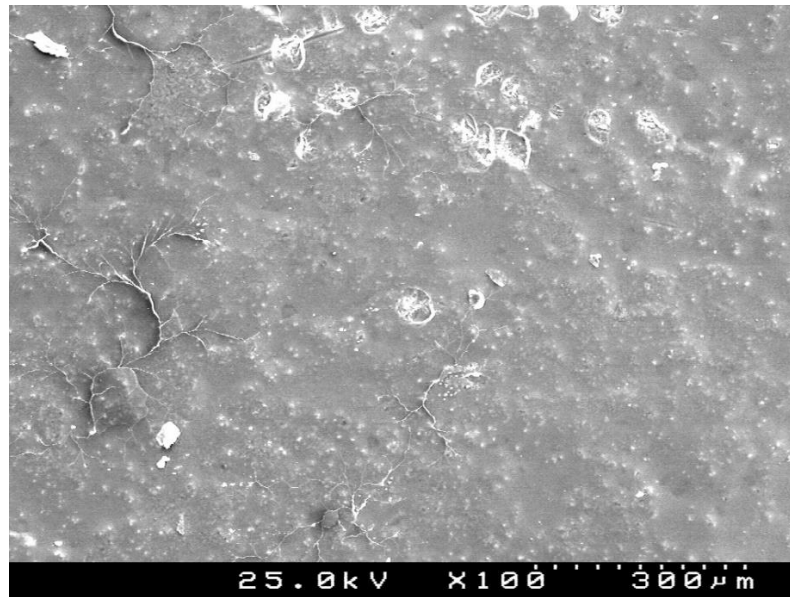


Figura 23 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de alumina. Ampliação de x100.

A análise da Figura 23 também sugere que os cristais de *anortite* se encontram em locais mais elevados da superfície da amostra. Esta superfície não é completamente lisa, apresentando uma espécie de ondulação. Estes fatores ilustram bem o processo de matização do vidro pois, à existência de uma superfície irregular que ajuda a dispersão da luz, soma-se o contributo dos cristais de *anortite* como agentes envolvidos no processo de matização.

De seguida é apresentada a Tabela 6 onde se encontram os valores médios da rugosidade (R_a) de cada uma das seis amostras (calculados a partir de todos os valores medidos, presentes no anexo B). Esta tabela mostra resultados que contradizem os discutidos no subcapítulo anterior (vidrados mates), e vinculados pela literatura, que pareciam indicar que superfícies com uma rugosidade mais baixa dariam origem a peças mais resistentes à marcação metálica. [2] [19]



Tabela 6 – Valores médios de rugosidade (R_a), graus de marcação metálica atingidos e tipo de textura obtida das amostras de VT com adições de diferentes compostos ao vidro. Significado dos graus: 0 – riscos bastante visíveis; 1 – riscos visíveis; 2 – riscos muito pouco visíveis; 3 – sem riscos.

Amostra (adição)	5% zircão	5% alumina	10% zircão	10% alumina	20% zircão	10% zircão + 10% anortite
R_a (μm)	0,112	0,473	0,122	1,093	0,198	0,218
Grau	0	0	0	2	0	1
Textura	Ligeiramente mate		mate	mate	brilhante	brilhante

No estudo dos vidrados mates, dada a ordem de grandeza dos valores medidos para as rugosidades, as diferenças apresentadas não são significativas. Mas, quando comparados entre si os valores obtidos neste estudo do vidro transparente, pode observar-se uma diferença de uma ordem de grandeza. Não só é possível fazer uma melhor distinção entre amostras com superfícies mais rugosas (com adição de alumina) e amostras com superfícies menos rugosas (amostras dos vidrados mates e amostras de VT com zircão), como também é possível verificar o contrário do que foi anteriormente sugerido acerca da influência da rugosidade na resistência à marcação metálica. As amostras mais resistentes à marcação metálica foram aquelas onde foi adicionada alumina ao vidro e que deram origem a superfícies mais rugosas. Os valores apresentados na Tabela 6 em conjunto com os valores apresentados na Tabela 4, sugerem assim que a rugosidade pode ser apenas um mero indicador da influência dos cristais na marcação metálica em determinadas condições experimentais. A Tabela 6 reforça também o contributo de superfícies mais irregulares, originadas pela adição de alumina, na obtenção de texturas mais mates por comparação com a adição de zircão.

A quantidade de cristais presente num determinado local das superfícies parece ter influência na resistência à marcação metálica. Quanto mais cristais se concentrarem no mesmo local, o mais provável será que essa zona da superfície atue como uma zona de maior desgaste dos talheres metálicos,



originando a marcação metálica. A formação ou não formação de aglomerados dos cristais de cada um dos compostos deverá estar relacionada com a quantidade dos cristais presente nas superfícies das amostras, como foi observado anteriormente. Na Figura 24 encontram-se lado a lado micrografias de perfil das amostras com as adições de 10% em peso de zircão (à esquerda) e de 10% em peso de alumina (à direita). É possível observar a diferença na quantidade de cristais presentes ao longo de cada uma das camadas de vidro apresentadas e a quantidade de cristais de cada composto que se encontram nas proximidades da superfície de cada amostra.

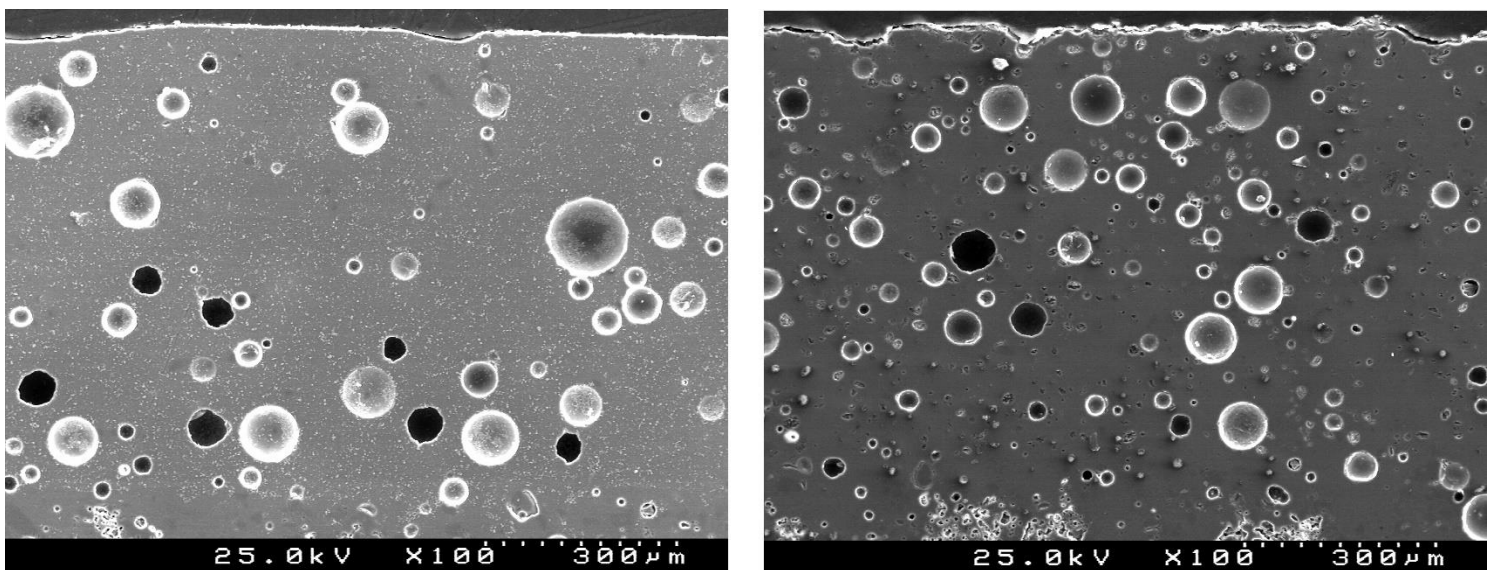


Figura 24 – Micrografias de perfil das amostras de VT com adição de 10% em peso de zircão (à esquerda) e 10% em peso de alumina (à direita). Ampliação de x100.

Através da análise de ambas as camadas de vidro é possível observar a presença de um maior número de cristais de zircão (à esquerda) comparativamente com a presença de cristais de *anortite* (à direita). É também possível verificar que os cristais de zircão estão presentes em maior quantidade na superfície da amostra, em relação ao verificado na amostra com adição de alumina, onde os cristais de *anortite* estão presentes em menor quantidade ao longo da camada do vidro e à superfície do mesmo. Encontrando-se à superfície, o zircão tem tendência para formar os aglomerados observados anteriormente, prejudicando assim a resistência à marcação metálica, ao contrário dos cristais de *anortite*.



A adição de 20% em peso de zircão ao vidro teve como intuito observar se os seus cristais, em maior quantidade nesta composição, dariam origem a uma superfície mais homogênea. A superfície obtida apresenta a mesma organização dos cristais em aglomerados, semelhante à apresentada na Figura 20, mas, devido à presença de maior quantidade do composto em questão, os espaços “vazios” entre os aglomerados são mais pequenos como se pode observar na Figura 25, permanecendo a heterogeneidade na distribuição de cristais.

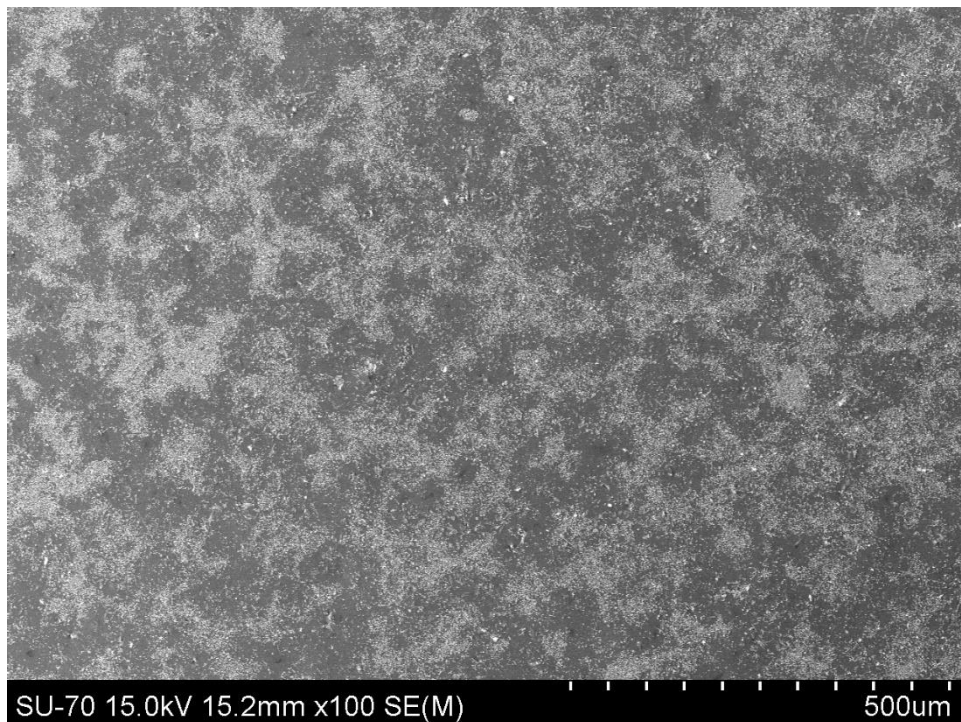


Figura 25 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 20% (em peso) de zircão. Ampliação de x100.

Esta composição não produziu bons resultados de marcação metálica (ver Figura 19, à esquerda) e, em conjunto com os resultados anteriores, referentes aos cristais de zircão e à sua organização em aglomerados deixando espaços sem cristais, será possível que a grande concentração de aglomerados em determinados locais à superfície atue como a causa de desgaste dos talheres metálicos, removendo o metal e servindo de local de depósito do mesmo, originando os riscos pretos. Ao observar as fotografias das amostras obtidas ao longo deste estudo, Figuras 18 e 19, é praticamente comum a todas a descontinuidade dos riscos pretos presentes após o teste de marcação



metálica. Esta observação poderá convergir com a possibilidade acima mencionada, mas realçando que a análise visual das descontinuidades dos riscos se insere numa perspetiva “macro” e os espaços vazios entre os aglomerados de cristais de zircão (observados recorrendo à microscopia) se inserem numa perspetiva “micro”. Será nos espaços onde não se encontram aglomerados ou grandes concentrações de cristais, que os riscos sofrem descontinuidade e não ocorre a marcação metálica. Para testar esta hipótese, foi usada a composição que deu origem à amostra da Figura 19 (à direita), para tentar modificar a distribuição dos cristais de zircão (10% em peso) com a presença de cristais de uma anortite produzida em laboratório (10% em peso). Mais uma vez, os cristais de zircão formaram aglomerados, mas é possível que a anortite tenha promovido uma maior aglomeração dos cristais originando uma superfície com mais espaços por preencher como se observa na Figura 26, à esquerda. Para ilustrar a hipótese lançada no início do parágrafo, que relaciona os espaços não preenchidos por aglomerados de cristais e as descontinuidades encontradas nos riscos presentes nas amostras, a Figura 26 também apresenta a amostra vidrada depois de submetida ao teste de marcação metálica (Figura 19, à direita). Não é possível afirmar que os espaços que preenchem as circunferências vermelhas na micrografia apresentada à esquerda correspondam às descontinuidades verificadas na marcação metálica na amostra à direita (“micro” versus “macro”).

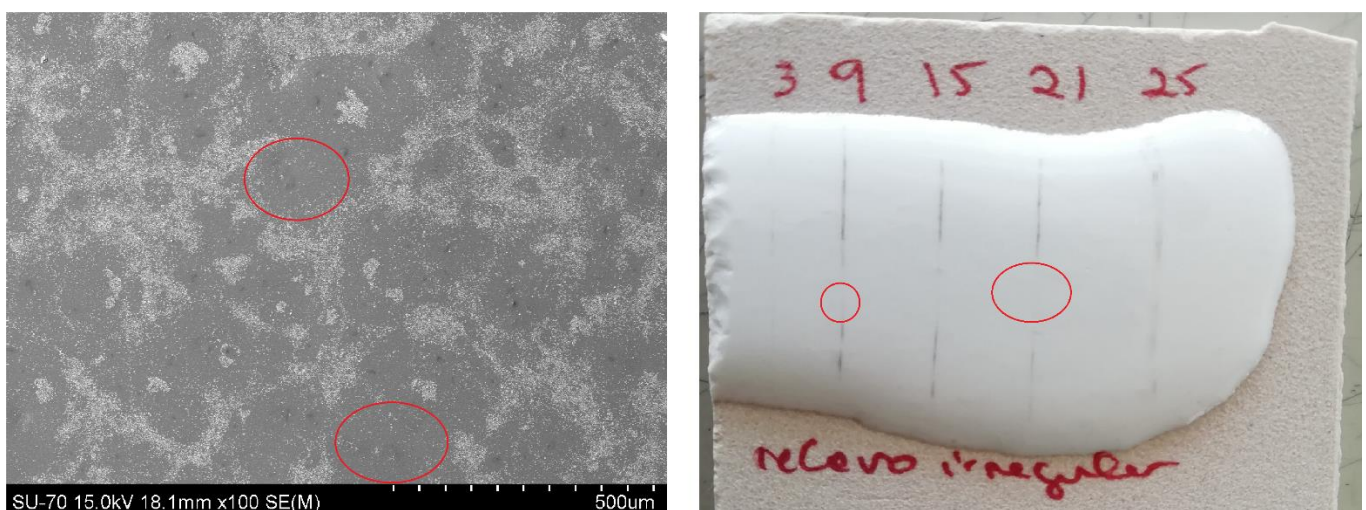


Figura 26 – Micrografia da superfície da amostra de VT com adição de 10% (em peso) de zircão e 10% (em peso) de anortite (à esquerda) e amostra apresentada na Figura 19 (à direita). As circunferências vermelhas destacam espaços vazios ou descontinuidades.



Ainda assim, admitindo que as descontinuidades dos riscos podem ter sido originadas por ressaltos da faca, parece existir uma relação entre os espaços não preenchidos por cristais e as descontinuidades. A amostra da composição com 20% de zircão, Figura 19 à esquerda, apresenta uma superfície preenchida por cristais e menos espaços vazios (ver figura 25), resultando numa ocorrência de marcação metálica com riscos praticamente contínuos, suportando a hipótese que relaciona a escala “micro” com a escala “macro” e não apenas a ocorrência de ressaltos da faca no momento de teste.

Tendo em conta os resultados obtidos durante o estudo dos vidrados VM1 e VM2 (mates) e os resultados obtidos durante o estudo do vidrado VT (transparente), é possível observar que a presença de cristais, o tipo químico desses mesmos cristais e a sua distribuição, são fatores que influenciam diretamente a marcação metálica e a rugosidade pode ser apenas um indicador da influência que a topografia das superfícies tem em determinadas condições experimentais.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO



4. CONCLUSÃO

Durante o estágio curricular efetuado na Ria Stone, inserido na secção de controlo de qualidade, foi observado um problema recorrente de desgaste por marcação metálica nas peças de cores claras da louça de grés. Este trabalho experimental foi atribuído com o objetivo de avaliar a influência que os cristais adicionados aos vidrados têm na resistência à marcação metálica. Para tal, foram utilizados dois vidrados mates para cores claras, VM1 e VM2, com diferentes composições, variando a temperatura de patamar (1150, 1170 e 1200 °C) do ciclo de cozedura base utilizado. Foi possível concluir que a diferença na composição química dos vidrados, com destaque para a maior quantidade de zircónia (agente de opacificação) presente em VM1 (10,17%) em relação a VM2 (0,14%), tem influência na quantidade de cristais que se formam e se encontram presentes nas superfícies das peças vidradas. A presença de um elevado número de cristais, e a sua consequente distribuição, nas superfícies das peças com piores desempenhos no teste de marcação metálica, permite também concluir que a ausência de cristais à superfície será um fator a ter em conta para obter peças mais resistentes a este problema. A variação das temperaturas de patamar do ciclo de cozedura não permitiu obter dados suficientes para avaliar o contributo deste fator na influência dos cristais na marcação metálica.

A adição individualizada de diferentes compostos envolvidos no processo de opacificação e no processo de matização a um vidro transparente (VT), utilizando sempre o mesmo ciclo de cozedura, levou à formação de cristais quimicamente diferentes que apresentam diferentes distribuições nas superfícies das amostras e texturas distintas. Nestas condições experimentais foi possível chegar a duas grandes conclusões. O tipo químico dos cristais que se formam tem influência na marcação metálica e a forma como estes cristais se distribuem também é um fator com influência no problema verificado.

O conjunto de dados de rugosidade dos dois estudos efetuados não permitiu tirar conclusões acerca da contribuição deste fator na resistência à marcação metálica. Nestas condições experimentais a rugosidade aparenta ser apenas



um indicador do comportamento das superfícies vidradas face à marcação metálica.

Em suma, é possível concluir que os dois fatores mais influentes na marcação metálica, relativos aos cristais, são o tipo químico dos cristais e a sua presença e distribuição à superfícies das peças vidradas. A composição dos vidrados e a posterior adição de outros compostos (quando necessário) são a origem das diferenças encontradas.

Este estágio curricular foi uma experiência enriquecedora tanto a nível profissional como pessoal. O contacto com uma realidade diferente, em ambiente industrial e com os colaboradores da empresa contribuiu para o desenvolvimento de competências específicas na área da cerâmica.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- [1] CARTY, W.M., CASTILONE, R.J. and LEE, H. (2004) "Metal marking of dinnerware glaze: Correlation with friction and surface roughness", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, United States: Volume 25, Issue 2, pages 81-92.
- [2] CARTY, W.M. and CASTILONE, R.J. (1997) "Metal marking behavior of matte, gloss, and zircon-opacified glazes", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, United States: Volume 18, Issue 2, pages 81-95.
- [3] GRUPO VISABEIRA, "Ria Stone" [Online]. Disponível:
<https://grupovisabeira.com/pt/industria/ria-stone>. [Acesso a 17/03/2020]
- [4] W.F. Smith, *Principles of materials science and engineering*. McGraw-Hill College; Subsequent edition (August 1, 1995), 1986.
- [5] G. Biffi, *Il gres porcellanato: manual di fabbricazione e tecniche di impiego*. Faenza Editrice, 1997.
- [6] SILVA, Edgar – Design de louça utilitária em contexto industrial da Grestel. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2016. Disponível:
WWW:<URL: <http://hdl.handle.net/10773/22262>>. Tese de Mestrado.
- [7] FERREIRA, Ana – Formulação de um grés porcelânico super-branco e translúcido. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2014. Disponível:
WWW:<URL: <http://hdl.handle.net/10773/13964>>. Tese de Mestrado.
- [8] AMORÓS, J.L., "A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial parte I: o preenchimento das cavidades do molde." *Cerâmica Ind.*, vol.5, no. 3, pp. 23-28, 2000.
- [9] da FONSECA, António Tomás, *Tecnologia do Processamento Cerâmico*. 1 ed., Universidade Aberta, Lisboa, 2002.
- [10] de OLIVEIRA, Hélder, *Apontamentos de Vidrados Cerâmicos*. Coimbra: Edições Almedina, mar. 2017.
- [11] TAYLOR, J.R. and BULL, A.C., "*Ceramics Glaze Technology*". Pergamon Press, 1 ed. Institute of Ceramics, 1986.
- [12] ARFAI CERAMICS PORTUGAL, "Artesanato Industrial" [Online]. Disponível: <https://www.arfaiceramics.com/pagina/artesanato-industrial>.



[Acesso a: 29/03/2020]

[13] ALMEIDA, Margarida, “Apontamentos da disciplina de Tecnologia cerâmica.” Universidade de Aveiro, 2017.

[14] PARMELEE, Cullen W., “*Ceramic Glazes*”. *Ceramic Book and Literature Service (CBLs)*, 1 ed., Cahners Books, 1951.

[15] NAVARRO, Jose Maria, “EL VIDRIO”. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio*, Madrid, 1991.

[16] CERAMIC ARTS NETWORK DAILY, “How to Correct Five Common Ceramic Glaze Defects” [Online]. Disponível:

<https://ceramicartsnetwork.org/daily/ceramic-glaze-recipes/glaze-chemistry/how-to-fix-five-common-ceramic-glaze-defects/>.

[Acesso a: 10/04/2020]

[17] SINGER, F. and GERMAN, W.L., “*Ceramic Glazes*”; *Borax Consolidated Limited*. London, 1960.

[18] DIGITALFIRE.COM, “Cutlery Marking” [Online]. Disponível:

https://digitalfire.com/4sight/glossary/glossary_cutlery_marking.html.

[Acesso a: 3/01/2020]

[19] Carty, W.M. and CASTILONE, R.J. (1997) “Metal marking behavior of stoneware glazes”, *American Ceramic Society Bulletin*, New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, United States: Volume 76, Issue 3, pages 76-80.

[20] WACHTMAN, J., *Materials and Equipment: Whitewares*. John Wiley & Sons, 2009. 471 páginas.

[21] CARTY, W., *Whitewares and Materials: A Collection of Papers Presented at the 105th Annual Meeting and the Fall Meeting*. John Wiley & Sons, 2009. 113 páginas.

ANEXOS



ANEXO A

Neste anexo apresentam-se todos os valores medidos das rugosidades (R_a) das amostras de VM1 conjugados na Tabela A1 e todos os valores medidos das rugosidades das amostras de VM2 conjugados na Tabela A2.

Tabela A1 – Valores de rugosidade (R_a) das amostras de VM1, cozidas com diferentes temperaturas de patamar (T_p).

T_p (°C)	1150		1170		1200	
Amostra	A	B	E	F	K	L
R_a (μm)	0,095	0,097	0,197	0,2	0,102	0,154
	0,127	0,112	0,164	0,162	0,118	0,214
	0,122	0,112	0,361	0,099	0,101	0,096
	0,161	0,085	0,146	0,128	0,110	0,168
	0,104	0,103	0,162	0,167	0,126	0,279
	0,060	0,074	0,185	0,101	0,183	0,095

Tabela A2 – Valores de rugosidade (R_a) das amostras de VM2, cozidas com diferentes temperaturas de patamar (T_p).

T_p (°C)	1150		1170		1200	
Amostra	C	D	G	H	I	J
R_a (μm)	0,174	0,073	0,087	0,093	0,061	0,057
	0,046	0,059	0,069	0,029	0,070	0,074
	0,093	0,078	0,039	0,123	0,058	0,050
	0,123	0,097	0,172	0,096	0,057	0,035
	0,082	0,113	0,121	0,048	0,047	0,072
	0,094	0,064	0,097	0,133	0,024	0,051



ANEXO B

Neste anexo apresentam-se todos os valores medidos das rugosidades (R_a) das amostras de VT com diferentes adições dos vários compostos utilizados, conjugados na Tabela B1.

Tabela B1 – Valores de rugosidade (R_a) das amostras de VT com diferentes adições dos vários compostos utilizados.

Amostra (adição)	5% zircão	5% alumina	10% zircão	10% alumina	20% zircão	10% zircão + 10% anortite
R_a (μm)	0,09	0,48	0,10	1,11	0,21	0,17
	0,15	0,51	0,11	1,21	0,16	0,20
	0,11	0,56	0,13	1,01	0,17	0,22
	0,10	0,46	0,14	0,97	0,26	0,16
	0,10	0,42	0,13	0,19	0,19	0,29
	0,12	0,41	0,12	1,08	0,20	0,27