

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais  
Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AGENOR DE NONI JUNIOR**

**FLORIANÓPOLIS, JULHO/2007**

**Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima.**

**AGENOR DE NONI JUNIOR**

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA  
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS**

---

**PROF. DR. DACHAMIR HOTZA - ORIENTADOR**

---

**PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ANA MARIA MALISKA - COORDENADORA DO CURSO**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Dr. Hazim Ali Al-Quresh  
(LABMAT/UFSC) Presidente**

---

**Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
(CERMAT/UFSC)**

---

**Dr. Anselmo Ortega Boschi  
(LARC/UFSCar) Relator**

---

**Dr. Carlos Perez Bergmann  
(LACER/UFRGS)**

---

**Dr. Vicente Cantavella Soler  
(ITC/UJI, Espanha) Coorientador**

---

**Dr. Enrique Sánchez Vilches  
(ITC/UJI, Espanha) Coorientador**

Dedico este trabalho a minha esposa Renata

*A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original*

*Albert Einstein*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o criador.

Aos meus pais Agenor De Noni e Marileia A. De Lorenzi De Noni, pelo presente da vida.

À minha esposa Renata Casagrande pelo amor, apoio e compreensão em todos os momentos.

Às minhas irmãs Andiará Cristina De Noni e Andréia Julie De Noni, pela paciência.

Ao meu orientador Dr. Dachamir Hotza, pela amizade e orientação desde a iniciação científica até o doutorado.

Aos meus orientadores espanhóis, Dr. Enrique Sanchez Vilchés e Dr. Vicente Cantavella Soler e a todos os colaboradores do Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón, Espanha, pela fabulosa acolhida durante o estágio de doutorado. Em especial a Maria Pilar Gómez, Rosa Maria Caballero, Alejandro Saburit, Lílíane Stéphanie Aurélia Santos, Pauline Gavant, Begoña Campos, Silvia Arrufat.

A CAPES pela bolsa de estágio de doutorado no exterior.

A todos os colaboradores do Instituto Maximiliano Gaidzinski, pelo companheirismo e apoio: Celito Heizein Cardoso, Vilmar Menegon Bristot, Sandra Tassi Mondardo, Tatiana Rocha, Cláudio de Oliveira Modesto, Reginaldo Tassi, Maykon Cargnin.

Aos membros da Banca Avaliadora.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial aos professores Hazim Ali Al-Quresh, Orestes Estevam Alarcon, Márcio Celso Fredel, Ana Maria Maliska, Alexandre Lago.

Ao secretário do PGMAT, Rogério Antônio Campos, pelo pronto auxílio nas questões burocráticas.

## RESUMO

O porcelanato é formado por uma mistura de argilominerais, quartzo e feldspatos. Corresponde à classe de revestimento com melhor desempenho técnico. É constituído basicamente por 50-65% de fase vítrea, 10-25% de quartzo, <10% de mulita, 0-10% feldspatos não fundidos, 3-7% de porosidade fechada. A produção de porcelanato normalmente se faz por conformação por prensagem, a partir de matérias-primas finamente moídas, homogeneizadas por via úmida e granuladas por atomização. A queima ocorre em ciclos rápidos entre 40 e 60 min, com temperaturas máximas entre 1180 e 1220°C. A etapa de resfriamento do ciclo de queima é realizada o mais rapidamente possível e com escasso controle. A única precaução tomada é reduzir a velocidade de resfriamento durante a transformação alotrópica do quartzo. Normalmente associa-se o desenvolvimento das propriedades mecânicas do porcelanato com os mecanismos de reforço atribuídos às porcelanas, mas dificilmente relacionando quais fatores que apresentam maior relevância. No presente trabalho, o desenvolvimento das propriedades mecânicas do porcelanato foi estudado com base na avaliação do desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas e microscópicas. Diferentes magnitudes de tensões macroscópicas foram desenvolvidas por distintas velocidades de resfriamentos e alterando-se a composição de partida (caulinita, quartzo e albita). Os efeitos provocados pelas tensões microscópicas foram analisados alterando-se a composição de partida e o tamanho de partícula do quartzo. As tensões residuais macroscópicas foram medidas pelo método de relaxação de deformações por corte incremental e as tensões microscópicas por difração de raios X. A resistência mecânica e a tenacidade à fratura, método SENB, foram medidas por flexão em três pontos de apoio em máquina universal de ensaios mecânicos. Os resultados demonstraram que o porcelanato desenvolve têmpera quando submetido a resfriamento rápido. Esse processo é controlado pelas mesmas variáveis da têmpera em vidros planos, constituindo dessa forma um importante mecanismo de reforço microestrutural. Paralelamente à têmpera ocorre um processo de deterioração da microestrutura que foi quantificado matematicamente através de uma equação proposta, que associa a deterioração com o crescimento do tamanho do defeito natural de Griffith. Essa deterioração mostrou ser o principal fator que distingue as propriedades mecânicas de diferentes composições. As maiores resistências mecânicas foram obtidas para aquelas misturas que associam tensão macroscópica juntamente com o efeito de reforço provocado pelas partículas de quartzo e proteção microestrutural, contra essa deterioração, através da interconexão dos cristais de mulita. As diferenças observadas nas tensões sobre as partículas de quartzo estão relacionadas com variações na natureza da interface (sílica amorfa ou mulita/vidro de caulinita ou vidro de albita), e não podem ser associadas indistintamente com o aumento da energia de fratura sem levar em consideração os efeitos deletérios que as fases de baixo coeficiente de expansão térmica causam à matriz vítrea. A metodologia proposta para a determinação da tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo, juntamente com a análise dilatométrica, comprovaram que o quartzo nas composições de porcelanato está parcialmente desconectado e que este fenômeno é controlado pelo comportamento anisotrópico da célula unitária. Desse modo, o quartzo apresenta dois diâmetros críticos a partir dos quais as partículas se desprendem parcial ou totalmente da matriz.

## ABSTRACT

The porcelain tile is composed by clay minerals, quartz and feldspars. It is the best ceramic tile considering the technical properties. Basically it is constituted by 50-60% glassy phase, 10-25% quartz, <10% mullite, 0-10% non-fused feldspar and 3-7% of close porosity. Manufacturing is normally done by dry pressing from fine wet grid raw materials which are spray-dried. Sintering is carried out by fast firing, i.e., 40-60 min, and maximum temperature between 1180 and 1220°C. Cooling stage is done as fast as possible, with a lack of specific control. Only a little decrease is done on the cooling rate during the quartz allotropic transition. The mechanism of developing mechanical properties of porcelain tile is normally associated with that of technical porcelain, but it is not so evident what the most relevant mechanism is. In the present work, the mechanical properties of porcelain tile was evaluated based on the developing of macroscopic and microscopic residual stress. Different levels of macroscopic residual stress were produced by changing the cooling rate and the initial composition (kaolinite, quartz, albite). The effect of microscopic residual stress was evaluated by changing the initial composition and the particle size of quartz. The macroscopic residual stress was measured by deformation-relaxation method with incremental cuts and the microscopic residual stress by x-ray diffraction. The mechanical strength and fracture toughness, SENB method, was measured by three points bending using a universal test machine. The results show that porcelain tile develops tempering when submitted to fast cooling rate. This process is controlled by the same factors of those in float glass, then it can be considered a kind of reinforcing mechanism. As the tempering occurs, a microstructural deterioration also occurs, which was quantified by a proposed model based on an increasing of the Griffith flaw size. This deterioration is the most important mechanism that differs the mechanical properties all the studied composition. The high strength was obtained for those compositions with macroscopic residual stress, matrix reinforced by quartz particles, but with no deterioration during fast cooling. The deterioration was least for those microstructures where interconnected mullite crystal was observed. The observed changing in microscopic residual stress on the quartz particles was related with changes in the interface nature (amorphous silica, mullite/ kaolinite glass or albite glass) and can not be directly associated with matrix reinforced by increasing the fracture energies without considering the deleterious effect of those low thermal expansion phases. The proposed methodology for determination of microscopic residual stress under quartz particle together with dilatometric experiments, could confirm that the quartz particles in porcelain tile are partially disconnected. This phenomenon is controlled by anisotropic behavior of the quartz unit cell. In this way, the quartz presents two critical diameters and the particles can be completely or partially disconnected.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>DESENVOLVIMENTO DE TENSÕES RESIDUAIS EM PORCELANATO DURANTE A ETAPA DE RESFRIAMENTO DO CICLO DE QUEIMA.....</b>	<b>25</b>
2.1	Fundamentação Teórica.....	25
2.1.1	Tensões Macroscópicas em Porcelanato .....	25
2.1.2	Tensões Residuais Microscópicas .....	27
2.2	Procedimento Experimental.....	28
2.2.1	Preparação de Amostras .....	28
2.2.2	Caracterização dos Corpos-de-Prova.....	30
2.2.3	Medida das Tensões Residuais .....	30
2.3	Resultados e Discussão.....	34
2.3.1	Análise da Tensão Residual Macroscópica na Superfície e Influência sobre a Resistência Mecânica do Porcelanato .....	34
2.3.2	Análise das Tensões Microscópicas sobre as Partículas de Quartzo .....	36
2.4	Análise Microestrutural .....	37
2.5	Considerações Finais do Capítulo.....	40
<b>3</b>	<b>INFLUÊNCIA DAS TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS SOBRE O COMPORTAMENTO MECÂNICO DO PORCELANATO .....</b>	<b>41</b>
3.1	Propriedades Mecânicas de Materiais Porcelânicos .....	41
3.2	Modelagem Matemática .....	41
3.2.1	Conceitos Básicos.....	41
3.2.2	Estimativa da Resistência Mecânica à Flexão do Porcelanato Temperado.....	43
3.3	Procedimento Experimental.....	45
3.4	Resultados e Discussão.....	46
3.4.1	Tensão Residual na Superfície .....	46
3.4.2	Resistência Mecânica à Flexão.....	47
3.4.3	Estimativa do Tamanho do Defeito Natural.....	47
3.5	Considerações Finais do Capítulo.....	49
<b>4</b>	<b>ANÁLISE DO DESENVOLVIMENTO DE TENSÕES RESIDUAIS SOBRE PARTÍCULAS DE QUARTZO EM PORCELANATO.....</b>	<b>50</b>
4.1	Introdução .....	50

4.2	Tensões Residuais Microscópicas sobre Partículas de Quartzo em Porcelanas Triaxiais .....	50
4.3	Procedimento de Cálculo para a Estimativa da Tensão Residual Microscópica Equivalente Isotrópica.....	52
4.4	Procedimento Experimental.....	53
4.5	Resultados e Discussão.....	55
4.5.1	Composição Mineralógica do Produto Queimado.....	55
4.5.2	Tensão Residual Microscópica sobre as Partículas de Quartzo.....	56
4.5.3	Origem das Tensões Residuais Microscópicas: Análise a partir da Expansão Térmica Linear	57
4.5.4	Análise das Microestruturas Formadas.....	62
4.6	Considerações Finais do Capítulo.....	65
<b>5</b>	<b>EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE QUARTZO SOBRE O</b>	
	<b>COMPORTAMENTO MECÂNICO DE PORCELANATO SUBMETIDO A DIFERENTES</b>	
	<b>TAXAS DE RESFRIAMENTO.....</b>	<b>66</b>
5.1	Introdução .....	66
5.2	Conceitos Teóricos Básicos.....	66
5.2.1	Tenacidade à Fratura .....	66
5.2.2	Tamanho de Partícula Crítico em Função da Temperatura .....	67
5.3	Procedimento Experimental.....	68
5.3.1	Preparação das Amostras.....	68
5.3.2	Caracterização do Comportamento Mecânico dos Corpos-de-Prova.....	69
5.4	Resultados e Discussão.....	69
5.4.1	Porcelanato Submetido a Resfriamento Lento .....	69
5.4.2	Porcelanato Submetido ao Resfriamento Rápido .....	72
5.4.3	Comparação entre as Microestruturas dos Corpos-de-Prova Submetidos aos Dois Tipos de Resfriamento .....	74
5.5	Considerações Finais do Capítulo.....	77
<b>6</b>	<b>INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE MASSA SOBRE O COMPORTAMENTO</b>	
	<b>MECÂNICO DO PORCELANATO. PARTE I: CARACTERIZAÇÃO DA</b>	
	<b>MICROESTRUTURA E DAS FASES DESENVOLVIDAS APÓS A QUEIMA.....</b>	<b>78</b>
6.1	Procedimento Experimental.....	78
6.1.1	Matérias-Primas Empregadas.....	78
6.1.2	Planejamento Experimental das Composições.....	78
6.1.3	Caracterização dos Corpos-de-Prova.....	79
6.2	Resultados e Discussão.....	79

6.2.1	Análise da Densificação dos Copos-de-Prova.....	79
6.2.2	Análise das Fases Formadas Durante a Queima.....	83
6.2.3	Análise da Microestrutura Formada.....	85
6.3	Considerações Finais do Capítulo.....	87
<b>7</b>	<b>ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PORCELANATO, PARTE II: CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DOS MECANISMOS DE REFORÇO MICROESTRUTURAL DE COMPOSIÇÕES SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO LENTO.....</b>	<b>88</b>
7.1	Introdução.....	88
7.2	Procedimento Experimental.....	88
7.3	Resultados e Discussão.....	89
7.3.1	Caracterização das Propriedades Mecânicas.....	89
7.3.2	Análise da Variação da Resistência Mecânica.....	91
7.3.3	Análise da Variação do Módulo de Elasticidade e da Energia de Fratura.....	93
7.3.4	Análise dos Mecanismos de Incremento da Energia de Fratura.....	94
7.3.5	Análise da Tensão Residual sobre as Partículas de Quartzo.....	99
7.3.6	Análise das Microestruturas Formadas.....	100
7.4	Considerações Finais do Capítulo.....	102
<b>8</b>	<b>ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PORCELANATO, PARTE III: CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO DE COMPOSIÇÕES SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO RÁPIDO.....</b>	<b>103</b>
8.1	Introdução.....	103
8.2	Procedimento Experimental.....	103
8.3	Resultados e Discussão.....	104
8.3.1	Tensão Residual Macroscópica na Superfície.....	104
8.3.2	Caracterização das Propriedades Mecânicas.....	106
8.3.3	Análise da Variabilidade da Resistência Mecânica.....	107
8.3.4	Análise do Crescimento do Tamanho do Defeito Natural.....	108
8.3.5	Análise da Tensão Residual Microscópica sobre as Partículas de Quartzo.....	113
8.4	Considerações Finais do Capítulo.....	114
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>115</b>
<b>10</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>119</b>
<b>11</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>120</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato <sup>(14)</sup> .....	20
Figura 2.1 Curva de queima típica aplicada na produção de porcelanato e a indicação do intervalo de temperatura ( $T_c \rightarrow T_g$ ) no qual se pode desenvolver um processo de têmpera .....	25
Figura 2.2. Possíveis estados de tensões residuais macroscópicas ( $\sigma_s$ ) e microscópicas ( $\sigma_{rr}$ , $\sigma_{\theta\theta}$ ), na superfície do porcelanato .....	30
Figura 2.3. Aparato experimental projetado para realizar os resfriamentos rápidos fora do forno, composto por uma placa refratária e corpos-de-prova (P1), um suporte refratário (P2), dois ventiladores laterais (P3) e um distribuidor de ar comprimido (P4) .....	30
Figura 2.4. Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental: corpo-de-prova (P1), extensômetro (P2), disco de corte (P3) e morsa (P4) .....	31
Figura 2.5. Representação esquemática da deformação do corpo de prova durante o ensaio de medida das tensões residuais macroscópicas .....	31
Figura 2.6. Representação gráfica do (a) resultado experimental medido e (b) determinação do perfil de tensão residual macroscópica ao longo da espessura do corpo-de-prova .....	32
Figura 2.7. Incremento da resistência mecânica à flexão ( $\sigma_{ia} - \sigma_o$ ) em função da tensão residual na superfície ( $\sigma_s$ ); corpos-de-prova pertencentes ao grupo 1 (●) e ao grupo 2 (◇) dos resfriamentos. A linha indica os valores teóricos segundo a Equação 2.3. ....	35
Figura 2.8 Modelo ilustrativo da deterioração microestrutural que ocorre durante o resfriamento do porcelanato .....	37
Figura 2.9. Micrografias obtidas por MEV para resfriamento lento E1(a) e resfriamento rápido E6 (b). ...	38
Figura 2.10. Regiões quantificadas por análise de imagens. (a) Resfriamento lento e (b) resfriamento rápido E6. ....	38
Figura 3.1. Propagação da fratura sob um esforço de flexão (adaptado46). ....	42
Figura 3.2. Representação gráfica da linearização do perfil de tensões residuais próximas à superfície. ...	44
Figura 3.3 Resistência mecânica aparente do material em distintas configurações: (a) material com deterioração microestrutural e sem tensões residuais; (b) material com deterioração microestrutural aumentada e tensões residuais; (c) material com deterioração microestrutural aumentado e sem tensões residuais .....	45
Figura 3.4. Tensão residual macroscópica na superfície ( $\sigma_s$ ) em função da velocidade de resfriamento ( $v$ ) entre 850-650°C .....	46

Figura 3.5. Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_{td}$ ) em função da tensão residual na superfície ( $-\sigma_s$ ); a linha traçada corresponde ao valor teórico de acordo com a Equação 2.11, para $a = a_0$ . ....	47
Figura 3.6. Tamanho do defeito natural (a) calculado a partir da Equação 3.11 em função da velocidade de resfriamento média entre 850-650°C e 650-500°C. ....	48
Figura 4.1. Variação da distância interplanar do quartzo ( $d[211]$ ) em função do diâmetro inicial da partícula de quartzo (D50) e do produto entre D50 e I/Io (X). ....	54
Figura 4.2. Distribuição de tamanho de partículas dos materiais empregados. ....	52
Figura 4.3. Picos de difração do quartzo para os corpos-de-prova ensaiados (plano [112]). ....	57
Figura 4.4. Coeficientes de expansão térmica linear dos corpos-de-prova e curva de expansão térmica para a composição PQ2. ....	56
Figura 4.5. Curvas de expansão térmica linear comparativa entre: o quartzo nos corpos-de-prova nas composições estudadas, do quartzo policristalino e seus respectivos parâmetros de rede 'a' e 'c'. ...	60
Figura 4.6. Micrografia da composição PQ2: porosidade (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA), mulita primária (M), vidro de caulinita (VC). ....	63
Figura 4.7. Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) predomínio de mulita+vidro de caulim (M+VC); (b) partículas remanescente de albita (A); (c) vidro de albita (VA). ....	63
Figura 4.8. Micrografias dos corpos-de-prova para as composições PQ1, PQ2, PQ3 e PQ4. ....	64
Figura. 5.1. Tamanho crítico (Equação 4.1) das partículas de quartzo em função da temperatura de resfriamento, calculado para os parâmetros de rede 'a' e 'c'. ....	67
Figura 5.2. Distribuição de tamanho de partículas do quartzo presente nas composições. ....	68
Figura 5.3. Influência de a, E e $\gamma_i$ sobre o incremento da resistência mecânica a flexão. ....	70
Figura 5.4. Topografia das superfícies de fraturas das composições resfriadas lentamente. ....	72
Figura 5.5. Relação entre o módulo de Weibull e o aumento do tamanho do defeito natural para os corpos-de-prova resfriados rapidamente. ....	74
Figura 5.6. Micrografias dos corpos-de-prova da composição PQ2 submetidas a resfriamento lento (a) e resfriamento rápido (b). ....	75
Figura 5.7. Relação entre a porosidade superficial e porosidade fechada do material. ....	75
Figura 5.8. Distribuição do tamanho de poros da superfície polida. ....	76
Figura 6.1. Região experimental e composições ensaiadas dentro do diagrama triaxial de misturas. ....	80
Figura 6.2. Densidade aparente a seco ( $\text{kg/m}^3$ ) em função da composição da mistura: (a) representação triaxial; (b) representação em função da fração mássica de caulinita. ....	81
Figura 6.3. Temperatura de queima ( $^{\circ}\text{C}$ ) em função da composição da mistura: (a) representação triaxial; (b) representação em função da fração mássica de albita. ....	81
Figura 6.4. Valores de porosidade fechada (a) e porosidade da superfície polida (b) em função da composição da mistura. ....	82

Figura 6.5. Parâmetros de conversão para os componentes cristalinos do sistema (a) mullita ( $\eta_M$ ), (b) quartzo ( $\eta_Q$ ) e (c) albita ( $\eta_A$ ). .....	84
Figura 6.6. Micrografias das misturas estudadas: porosidade (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA), mullita (M), vidro de caulinita (VC). .....	86
Figura 7.1. Resistência mecânica a flexão em função da composição mineralógica do porcelanato.....	91
Figura 7.2 Avaliação do nível de importância das propriedades mecânicas sobre a variação da resistência mecânica à flexão .....	92
Figura 7.3. Variação do módulo de elasticidade (E) e da energia de fratura ( $\gamma_i$ ) em função da composição mineralógica do porcelanato.....	93
Figura 7.4. Variação do coeficiente de expansão térmica linear em função da composição mineralógica (a) e comparação entre os valores medidos e os calculados teoricamente (b).....	95
Figura 7.5. Variação da rugosidade da superfície de fratura em função da composição mineralógica.....	96
Figura 7.6. Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das composições selecionadas. .	97
Figura 7.7. Representação do ajuste experimental da energia de fratura .....	98
Figura 7.8. Avaliação do nível de importância dos fatores que determinam a variação da energia de fratura .....	99
Figura 7.9 Variação da tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo em função da composição mineralógica. ....	100
Figura 7.10. Micrografias das composições C1, C2 e C3 .....	101
Figura 8.1. Diagrama de variação da tensão residual macroscópica na superfície em função da composição mineralógica; comparação entre os valores experimentais e os teoricamente obtidos pela Equação 8.1.....	105
Figura 8.2. Comparação entre os valores do coeficiente de expansão térmica linear experimental e previsto teoricamente.....	106
Figura 8.3. Avaliação do grau de importância dos fatores de determinam a variação da resistência mecânica à flexão. ....	108
Figura 8.4. Variação da resistência mecânica e incremento no tamanho do defeito natural em função da composição mineralógica .....	109
Figura 8.5. Variação do módulo de Weibull em função da composição mineralógica.....	109
Figura 8.6. Fotografia de um corpo-de-prova da composição C3 que rompeu-se espontaneamente após 24 h da saída do forno. ....	111
Figura 8.7. Microestruturas das composições C2, C4, C5 e C7.....	113
Figura 8.8. Diferença entre a tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo para os corpos-de-prova submetidos ao resfriamento lento e rápido.....	114

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Códigos e características dos tipos de resfriamentos empregados. ....	29
Tabela 2.2. Resultados obtidos com os ensaios realizados com diferentes velocidades de resfriamento. ...	34
Tabela 2.3 – Análise de imagens realizada com as amostras correspondentes ao resfriamento lento (E1) e resfriamento rápido (E6). ....	39
Tabela 4.1. Composição química e mineralógica dos materiais utilizados (% em peso). ....	54
Tabela 4.2 Composição mineralógica final das composições e a relação entre a massa final e inicial de cada componentẽ ..... 55	55
Tabela 4.3. Distâncias interplanares e deformações das células unitárias do quartzo e valor da tensão isotrópica equivalente, Equação 4.10, para os corpos-de-prova ensaiados. ....	56
Tabela 4.4. Valores do coeficiente de expansão térmica linear dos componentes das misturas. ....	59
Tabela 4.5. Valores calculados e medidos da tensão residual microscópica equivalente, $\sigma_{rr}^{eq}$ , sobre as partículas de quartzo e o erro (Er) em relação aos valores medidos experimentalmente. ....	61
Tabela 5.1. Caracterização Mecânica das Composições Submetidas ao Resfriamento Lento. ....	69
Tabela 5.2. Caracterização mecânica dos corpos-de-prova submetidos a resfriamento rápido ..... 73	73
Tabela 6.1. Composição mineralógica majoritária das composições estudadas, (fração mássica) ..... 79	79
Tabela 6.2. Composição mineralógica final dos corpos-de-prova queimados (fração mássica, X) ..... 83	83
Tabela 7.1. Composição mineralógica das composições queimadas, em fração volumétrica $\phi$ , agrupada de acordo com o estado da microestrutura. ....	85
Tabela 7.2. Propriedades mecânicas das composições estudadas ..... 86	86
Tabela 7.3. Valores do coeficiente de expansão térmica dos componentes do porcelanato ..... 90	90
Tabela 8.1. Tensão residual macroscópica na superfície, coeficiente de expansão térmica linear e módulo de elasticidade ..... 101	101
Tabela 8.2 Caracterização das propriedades mecânicas das composições submetidas a resfriamento rápido ..... 104	104
Tabela 8.3. Valores máximos e mínimos de resistência mecânica e tamanho do defeito natural para as composições estudadas, submetidas a resfriamento rápido. ....	107
Tabela 9.1 Resumo qualitativo das correlações entre propriedades mecânicas, tensões residuais e microestrutura de porcelanato ..... 118	118

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma_s$  = Tensão residual macroscópica na superfície (MPa);

$\alpha$  = Coeficiente de expansão térmica linear ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

E = módulo de elasticidade (GPa);

$\nu$  = Coeficiente de Poisson;

$\Delta T$  = Diferença de temperatura entre interior (centro) e a superfície da peça durante o resfriamento ( $^{\circ}\text{C}$ );

$h$  = Espessura da peça (m);

$\nu$  = Velocidade de Resfriamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ );

$\bar{\nu}$  = Velocidade de Resfriamento média entre  $850\text{-}650^{\circ}\text{C}$  e  $650\text{-}500^{\circ}\text{C}$ ;

$D_v$  = Difusividade térmica ( $\text{m}^2/\text{s}$ );

$\sigma_{ta}$  = Resistência mecânica a flexão do material com tensão residual macroscópica (MPa);

$\sigma_o$  = Resistência mecânica do produto sem tensão residual (MPa);

$\sigma_{rr}$  = Tensão residual microscópica radial (MPa);

$\sigma_{\theta\theta}$  = Tensão residual microscópica tangencial (MPa);

$\Delta\alpha$  = Diferencia entre os coeficientes de expansão térmica linear da partícula e da matriz ( $^{\circ}\text{C}$ );

$\Delta T'$  = Intervalo de temperatura de resfriamento ( $^{\circ}\text{C}$ );

R = Raio da partícula ( $\mu\text{m}$ );

$l$  = Distância desde a superfície da partícula até um ponto na matriz ( $\mu\text{m}$ );

$a_i$  = Profundidade do entalhe durante o ensaio de medida das tensões residuais (m);

$\varepsilon_{gi}$  = Deformação da zona posicionada na superfície oposta ao entalhe ( $\mu\text{m}/\text{m}$ );

$\sigma_r(z)$  = Perfil de tensão residual macroscópica ao longo da espessura da peça (MPa);

$\varepsilon_{hkl}$  = Deformação dos planos cristalográficos;

$\Delta(2\theta)$  = Deslocamento do pico de difração;

$\theta$  = Ângulo de difração do material sem tensões residuais;

$d_{hkl}^i$  = Distância interplanar do material tensionado ( $\text{\AA}$ );

$d_{hkl}^o$  = Distância interplanar do material sem tensões ( $\text{\AA}$ );

AP+AD = Área ocupada pela porosidade+desprendimentos de partículas (%);

DTP = Distribuição de tamanho de partículas ( $\mu\text{m}$ );

A-QGM = Área ocupada pelas partículas de quartzo que foram observados microfissuras (%);

$\sigma_f$  = Resistência Mecânica de um Material Frágil (MPa);

$K_{Ic}$  = Tenacidade à fratura ( $\text{MPa m}^{1/2}$ );

$\gamma_i$  = Energia de Fratura ( $\text{J/m}^2$ );

$a$  = Tamanho do defeito natural de Griffith ( $\mu\text{m}$ );

$Y$  = Fator de calibração da mecânica da fratura;

$K_r$  = Tenacidade provocada pela existência de um perfil de tensão residual macroscópica ( $\text{MPa m}^{1/2}$ );

$g(z)$  = Função de Green;

$\bar{K}_{Ic}$  = Tenacidade virtual (ou aparente) ( $\text{MPa m}^{1/2}$ );

$\sigma_r(z')$  = Perfil de tensão residual macroscópica ao longo da espessura unitária da peça (MPa);

$a'$  = Tamanho do defeito natural para uma espessura unitária ( $\mu\text{m}$ );

$S$  = Função de transformação da espessura unitária para espessura real da peça;

$a_o$  = Tamanho do defeito natural de Griffith da peça resfriada lentamente ( $\mu\text{m}$ );

$\sigma_o^*$  = Resistência mecânica da peça recozida (MPa);

$d_c$  = Diâmetro crítico ( $\mu\text{m}$ );

$\gamma_{i,m}$  = Energia de fratura da matriz vítrea ( $\text{J/m}^2$ );

$D_{50}, D_{50}$  = Tamanho de partícula mediano de uma distribuição de tamanho de partículas ( $\mu\text{m}$ );

$D_{99}$  = Tamanho de partícula que corta a distribuição de tamanhos em 99% abaixo do referido valor;

$D_{100}$  = Tamanho máximo medido da porosidade da superfície polida;

$I$  = Intensidade do pico de raio x da peça queimada;

$I_o$  = Intensidade do pico de raio x da peça crua;

$V$  = Volume da Célula Unitária ( $\text{\AA}^3$ );

'a' = Parâmetro de rede da célula unitária ( $\text{\AA}$ );

'c' = Parâmetro de rede da célula unitária ( $\text{\AA}$ );

'h', 'k', 'l' = índices de Muller;

$V_o$  = Volume padrão da célula unitária;

$\varepsilon_v$  = Deformação volumétrica da célula unitária;

$\varepsilon_a$  = Deformação linear do parâmetro de rede 'a';

$\varepsilon_c$  = Deformação linear do parâmetro de rede 'c';

$\sigma_{rr}^{eq}$  = Tensão residual microscópica equivalente isotrópica (MPa);

$\phi_i$  = Fração volumétrica de componente ou fase na mistura;

$X_i$  = Fração mássica do componente ou fase na mistura;

$\eta_i$  = Índice de conversão de fase durante a queima;

Q = Quartzo;

M = Mulita;

A = Albita;

VA = Vidro de Albita;

VC = Vidro de Caulinita;

P = Porosidade;

$\rho$  = Densidade relativa à densidade real do material;

$\Delta T^*$  = Intervalo de temperatura de medida do coeficiente de expansão térmica linear (°C);

Er = Erro entre a tensão residual equivalente isotrópica medida e calcula experimentalmente (MPa);

$Wm$  = módulo de Weibull;

Sdr = Parâmetro de Rugosidade superficial (%);

$\Delta\sigma_{fj}, \Delta E_j, \Delta\gamma_{ij}, \Delta a_j, \Delta\alpha_{(100-500)_j}, \Delta Sdr_j = \Delta X_j = X_j - X_{ref.}$  = Diferença entre o valor da respectiva propriedade  $X_j$  em relação à um valor de referência  $X_{ref.}$

$z\alpha, zE, z\gamma_i, zK_{Ic}$  = Contribuição de cada propriedade sobre a variação da resistência mecânica  $\Delta\sigma_{fj}$  (MPa);

$z\alpha, zSdr$  = Contribuição de cada propriedade sobre a variação da energia de fratura  $\Delta\gamma_i$  (J/m<sup>2</sup>);

$\Delta\sigma_{ta-f}$  = Diferença de resistência mecânica do material com e sem tensão residual macroscópica (MPa);

$\Delta a$  = Diferença do tamanho do defeito natural do material com e sem tensão residual macroscópica ( $\mu\text{m}$ );

$\eta_Q$  = parâmetro de conversão do quartzo ( $1 \rightarrow 0$ :  $\eta_Q = 1$ , sem dissolução);

$\eta_M$  = parâmetro de conversão da mulita primária ( $0 \rightarrow 1$ :  $\eta_M = 1$ , cristalização total a partir da caulinita);

$\eta_A$  = parâmetro de conversão da albita ( $1 \rightarrow 0$ :  $\eta_A = 0$ , fusão total, formação de matriz vítrea de albita).



## 1 Introdução

O porcelanato é uma classe de placa cerâmica destinada ao uso na construção civil para o revestimento de pisos e paredes, tanto em ambientes internos como externos. De acordo com normas técnicas nacionais<sup>1</sup> e internacionais<sup>2</sup> de classificação de produtos cerâmicos de revestimentos, uma placa cerâmica pode ser considerada um porcelanato se possuir um teor de absorção de água menor que 0,5% em ensaio normatizado<sup>1,3</sup>.

Este conceito de produto foi originado na Itália no final década de 70<sup>4</sup>, sendo denominado “grès porcellanato”. Quanto ao termo “grès”, na terminologia cerâmica, significa um produto muito compactado, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea<sup>5</sup>. O termo “porcellanato” tem origem no termo porcelana. A nomenclatura em língua inglesa normalmente atribuída a este tipo de produto é “porcelain tile” ou ainda “porcelain stoneware”. Em espanhol usa-se o termo “gres porcelánico”. Em qualquer caso a nomenclatura, principalmente inglesa, não difere este material de uma porcelana. No Brasil, por forte influência italiana veiculada à campanha publicitária junto ao mercado consumidor, o produto passou a ser conhecido inicialmente como “grês porcelanato”. O primeiro artigo técnico sobre o tema publicado no Brasil, na revista Cerâmica Industrial, data de 1996<sup>7</sup>, ano em que se iniciou a produção na primeira fábrica nacional em Criciúma-SC, pertencente a empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos<sup>8</sup>. Desde então, tem sido comum mesmo em artigos técnicos, a denominação do produto como “grês porcelanato”. No entanto, o termo “grês porcelânico” tem sido, nos últimos 5 anos, igualmente atribuído a este tipo de produto. A revisão da norma brasileira sobre placas cerâmicas para revestimento desta tipologia (ABNT NBR 15463)<sup>1</sup>, válida a partir de 19/03/2007, atribui oficialmente o nome de “porcelanato”, estando prescrita a norma NBR 13818 no que diz respeito às especificações técnicas do produto.

Entre as classes de revestimentos cerâmicos, o porcelanato foi a que registrou o maior crescimento nos últimos anos. Estima-se que na Itália, principal produtor mundial, a produção represente 67% (2006) do total de revestimentos cerâmicos<sup>9</sup>, na Espanha<sup>10</sup> e no Brasil<sup>11</sup> estimam-se 12% (2004) e 6% (2006) respectivamente. Trata-se do produto cerâmico de produção em larga escala de maior valor agregado, principalmente por suas características técnicas e estéticas. Destacam-se como propriedades desses produtos: alta resistência mecânica, alta resistência ao desgaste e elevado brilho quando submetido a um processo de polimento.

O interesse por parte do mercado consumidor viabilizou o desenvolvimento de uma série de subcategorias de porcelanatos. Atualmente, podem ser encontrados produtos esmaltados ou não esmaltados, polidos ou não polidos (a recente revisão da norma brasileira estabelece que o porcelanato não esmaltado, dito porcelanato técnico, deve possuir absorção de água igual ou inferior a 0,1%<sup>1</sup>).

Esse interesse também possibilitou o desenvolvimento de algumas técnicas decorativas especiais para essa classe de produtos, por exemplo, decoração na etapa de conformação por prensagem (conhecida como duplo carregamento) e decoração com sais solúveis, após a conformação.

Do ponto de vista técnico, as placas cerâmicas de porcelanato são caracterizadas por uma matriz vítrea abundante, entre 50 e 65%, com partículas cristalinas dispersas e porosidade total entre 3 e 7%<sup>12</sup>. A fração cristalina é formada normalmente por partículas de quartzo (10 – 25%), mulita (< 10%), feldspatos não fundidos (0 – 10%) e ainda silicato de zircônio ou alumina (0-10%), utilizados como opacificantes.

O porcelanato é constituído basicamente por uma mistura de argilominerais, feldspatos e quartzo<sup>12,13</sup>. A fração argilomineral aporta plasticidade em presença de umidade, resistência mecânica a seco das peças e forma mulita e fase vítrea durante a queima. Os feldspatos são os principais formadores de fase vítrea que acelera a sinterização. O quartzo, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão auxilia a estabilidade térmica e dimensional<sup>12,13</sup>. Tanto o quartzo como os feldspatos são materiais que não aportam plasticidade em presença de umidade, eles correspondem à fração de partículas de maior tamanho na mistura, normalmente com tamanhos máximos de até 63 µm. Por esta razão, favorecem o empacotamento de partículas durante a etapa de compactação e a saída de água durante a secagem das peças. Além do mais, as partículas cristalinas provenientes desses materiais ou cristalizadas durante a queima desenvolvem um importante papel reforço da microestrutura<sup>12</sup>. Em função dos materiais que compõem o porcelanato ele pode ser enquadrado na classe dos materiais cerâmicos triaxiais. A Figura 1.1 apresenta um diagrama triaxial onde se destaca a região de composição de alguns produtos cerâmicos triaxiais<sup>14</sup>, entre eles o porcelanato.

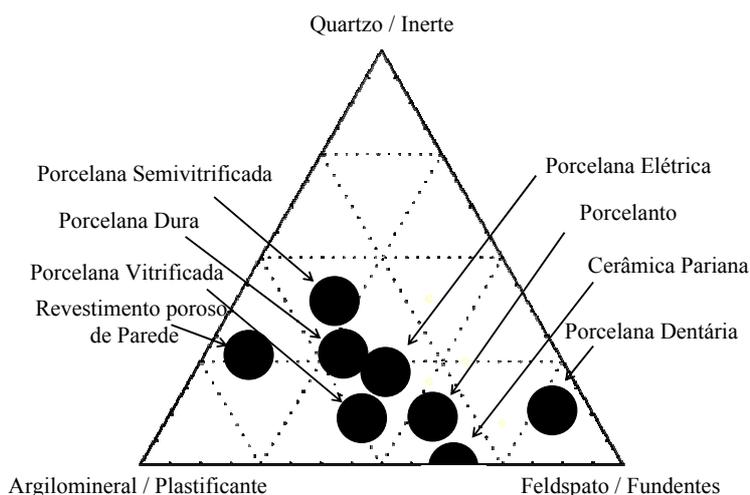


Figura 1.1. Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição do porcelanato, adaptado<sup>14</sup>.

O processamento industrial de porcelanato contempla fundamentalmente três etapas: (1) preparação do pó, a partir da moagem e homogeneização das matérias-primas por via úmida, com posterior secagem por atomização da suspensão resultante, (2) conformação, normalmente por compactação a partir do pó atomizado, com conteúdo de umidade entre 5 e 7% e pressão de compactação entre 35 e 50 MPa; (3) queima, em ciclo rápido entre 40-60 min de frio-a-frio e temperatura máxima entre 1180 e 1220 °C, determinada pela obtenção da máxima densificação e teor de absorção de água <0,5% ou <0,1%.

Segundo a norma brasileira (ABNT NBR15463:2007)<sup>1</sup>: “Porcelanatos são placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após a queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Podem ser esmaltados ou não, polidos ou naturais, retificados ou não retificados”.

As composições de porcelanato se assemelham em parte à composição das porcelanas triaxiais tradicionais<sup>15</sup>, mas o processo de fabricação é bastante distinto, principalmente quanto à etapa de queima. No caso do porcelanato, os ciclos são muito mais rápidos e as temperaturas mais baixas do que para as porcelanas (ciclos entre 12 e 24 h, temperaturas entre 1300-1400°C<sup>16</sup>). Este ciclo rápido condiciona muitas de suas propriedades finais. Com respeito à etapa de resfriamento, industrialmente se faz o mais rapidamente possível com escasso controle sobre as variáveis próprias dessa etapa da queima. Respeita-se unicamente a zona de transformação alotrópica do quartzo (573°C), onde se reduz a taxa de resfriamento para evitar o rompimento das peças, voltando a aumentar até a saída do forno<sup>12</sup>. Dada a velocidade da queima as reações de fusão, cristalização e dissolução dificilmente chegam a seus estados de equilíbrio termodinâmico.

Algumas publicações recentes sobre porcelanato<sup>17-20</sup> destacam a necessidade de melhorar a compreensão sobre as relações existentes entre propriedades finais, a composição das matérias-primas de partida e seu processamento para um incremento técnico ainda maior de suas propriedades. A norma brasileira estabelece que o valor mínimo para a média da resistência mecânica a flexão de porcelanato seja de 45 MPa, com valor mínimo individual de 42 MPa, para o produto não esmaltado. Tomando como referência as semelhanças existentes entre o porcelanato e as porcelanas triaxiais tradicionais, existem basicamente três teorias aceitas sobre os mecanismos de reforço em porcelanas triaxiais<sup>16</sup> que poderiam ser aplicadas para o porcelanato<sup>17</sup>: a interconexão de cristais aciculares de mulita; a dispersão de fases cristalinas que limitam o tamanho do defeito natural de Griffith; e o reforço da matriz devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz com respeito ao das partículas cristalinas dispersas. Na prática, estes mecanismos atuam de modo simultâneo, sendo difícil muitas vezes identificar qual representa a contribuição mais importante.

Ainda como base nos trabalhos com porcelanas triaxiais<sup>21-25</sup>, se indica que o papel desempenhado pelas partículas de quartzo segue sendo um importante fator que afeta as propriedades destes produtos. Por um lado, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do quartzo em relação à matriz atua como reforço ao submeter esta a uma tensão residual microscópica de compressão, que tem sua origem durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima. Por outro lado, a magnitude destas tensões pode produzir microfissuras em torno das partículas de quartzo, o que provoca relaxação das tensões, deteriora a microestrutura<sup>16,22</sup> e afeta negativamente as propriedades mecânicas do produto. Ambos os efeitos, simultâneos e contrapostos, são causa de controvérsia nas publicações no que diz respeito ao efeito final do quartzo (quantidade e tamanho de partícula) sobre o comportamento mecânico de porcelanas<sup>21-25</sup>. Apesar de existirem muitos trabalhos sobre esta controvérsia, para o caso das porcelanas triaxiais muito pouco foi estudado utilizando-se composições e condições de fabricação próprias do porcelanato<sup>17</sup>. Para o caso do porcelanato, o quartzo assume um papel ainda mais importante por representar muitas vezes a fase cristalina mais abundante do produto final e também a mais barata.

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar as propriedades mecânicas do porcelanato através da análise das tensões residuais microscópicas e macroscópicas, desenvolvidas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima. Além disso, pretende-se relacioná-las com a composição de partida e com a microestrutura formada depois da queima. Por fim, espera-se melhorar o entendimento sobre os mecanismos predominantes no reforço desta classe de produto para possibilitar avanços tanto do ponto de vista das propriedades quanto da produtividade.

Para obter tais objetivos com rigor científico e ao mesmo tempo poder representar o mais fielmente possível condições industriais de processamento, algumas condições de contorno foram estabelecidas, sendo que algumas limitações são inevitáveis:

(1) As matérias-primas empregadas para a realização das composições correspondem a fases mineralógicas tipicamente empregadas na fabricação de porcelanato, porém, não são as únicas. No entanto, buscou-se reproduzir um porcelanato com o mínimo possível de fases mineralógicas (apenas com caulinita, quartzo e albita) para que se obtivesse maior controle e previsibilidade sobre certas propriedades das misturas, como o coeficiente de expansão térmica linear e a composição química da matriz vítrea, por exemplo;

(2) As matérias-primas já se encontravam previamente numa condição de tamanho de partícula adequada ao processamento sem a necessidade de moagem adicional. De fato numa indústria, as matérias-primas normalmente são misturadas e passam por um processo de moagem. A condição adotada apesar de não representar exatamente um procedimento industrial, se obtém maior controle experimental sobre a variável distribuição de tamanho de partículas;

(3) O processo de secagem e granulação por atomização foi reproduzido em escala piloto. Esse procedimento não é capaz de reproduzir com fidelidade as características de um pó atomizado industrial, principalmente a dureza e a distribuição de tamanho dos grânulos. Por outro lado, é possível obter densidade de empacotamento e estado de aglomeração de partículas muito próximos da realidade industrial, o que representa uma melhoria em comparação aos procedimentos normalmente empregados para a preparação de pós em laboratório, sem o emprego de atomizador piloto;

(4) Efeitos de relevo executados na parte inferior de peças industriais, conhecidos como muraturas (algumas vezes se executa relevos na parte superior das peças como efeito decorativo), podem afetar as propriedades mecânicas de uma placa cerâmica, no entanto essa característica não foi reproduzida em laboratório.

(5) Durante a queima os corpos-de-prova foram apoiados em grelha refratária de cordierita e permaneceram estáticos em relação ao apoio. Industrialmente as peças se movimentam sobre rolos refratários de alta alumina ao longo de todo o percurso através do interior do forno. Pelo processo de sinterização em si essa limitação não é muito significativa. Porém, na etapa de resfriamento, como foram realizados resfriamentos forçados, retirando-se a grelha com os corpos-de-prova do interior do forno, a região de contato entre o porcelanato e a grelha não resfriava com a mesma velocidade em relação às regiões não apoiadas. Desse modo a avaliação da resistência mecânica a flexão, assim como a medida das tensões residuais macroscópicas foram realizadas proposadamente sobre a região do corpo-de-prova mais afastada possível das regiões de apoio da grelha refratária. Sendo assim foi necessário a utilização de ensaio de resistência mecânica a flexão por 3 pontos ao invés do ensaio de flexão por 4 pontos.

(6) Não foram medidas algumas propriedades mecânicas do porcelanato relacionadas com o uso dos produtos, como por exemplo: a resistência ao impacto e a dureza ao risco. A variação da resistência mecânica com o tempo também não foi avaliada.

Por fim, A apresentação da revisão da literatura, metodologia experimental adotada e os resultados e discussão é feita dentro de cada Capítulo. Este modelo foi escolhido por acreditar-se que facilitaria a leitura e compreensão da abordagem dada ao tema.

O Capítulo 2 apresenta uma visão geral e inicial do trabalho, particularmente sobre as manifestações das tensões residuais macroscópicas e microscópicas e o efeito sobre as propriedades mecânicas de um ponto de vista semi quantitativo. Este Capítulo foi publicado no *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*<sup>26</sup>.

O Capítulo 3 aborda exclusivamente o tema das tensões residuais macroscópicas. Neste caso se aplicou a fundamentação teórica da mecânica da fratura linear elástica para equacionar o problema da

resistência mecânica de uma placa cerâmica condicionada a um perfil de tensão residual macroscópica ao longo da espessura.

O Capítulo 4 trata exclusivamente do tema das tensões residuais microscópicas provocadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear entre as partículas de quartzo e a matriz vítrea. O objetivo foi o desenvolvimento de uma metodologia para, a partir das informações dos deslocamentos dos picos de difração de raios X, determinar e atribuir um valor de tensão residual microscópica para as partículas de quartzo que fosse equivalente a uma partícula esférica de material isotrópico.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados de um estudo de caracterização das propriedades mecânicas de uma composição de porcelanato, sendo a fração de quartzo testada com diferentes distribuições de tamanho de partículas. Apresentam-se os resultados dos efeitos das tensões macroscópicas e microscópicas. Para a identificação dos aspectos que predominaram o desenvolvimento das propriedades mecânicas, a equação de Griffith foi expandida em série de Taylor.

Os Capítulos 6, 7 e 8 correspondem à aplicação das ferramentas de caracterização das propriedades mecânicas, apresentada nos três Capítulos anteriores, ao estudo da caracterização das propriedades mecânicas de diferentes composições de porcelanato, planejadas de acordo com um delineamento de misturas triaxiais. O Capítulo 6 está destinado à caracterização da microestrutura formada; o Capítulo 7 à identificação dos mecanismos de reforço predominantes, sem a presença das tensões residuais macroscópicas; no Capítulo 8 o efeito das tensões residuais macroscópicas foi incorporado ao estudo.

## 2 Desenvolvimento de Tensões Residuais em Porcelanato durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima

### 2.1 Fundamentação Teórica

Um estado de tensões presente no interior de um material, sem aplicação de cargas externas ou outras fontes de tensão, como gradientes térmicos, é devido à existência de tensões residuais. Todo o sistema com tensões residuais apresenta-se em equilíbrio de força e momento. As tensões residuais se classificam de acordo com sua amplitude de atuação: macroscópicas, quando se manifestam ao longo de vários grãos do material ou por toda sua espessura; microscópicas, quando se manifestam através de um grão, ou parte dele, entre fases ou grãos dispersos em uma matriz. Finalmente, existem as tensões que se manifestam em escala interatômica<sup>27</sup>.

#### 2.1.1 Tensões Macroscópicas em Porcelanato

As tensões macroscópicas em porcelanato podem ser produzidas como consequência da elevada taxa de resfriamento entre a temperatura máxima de queima ( $T_c$ ) e a temperatura de transformação alotrópica do quartzo. Este intervalo coincide, aproximadamente, com a região entre a temperatura de fusão dos feldspatos e da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz (a temperatura de transição vítrea de vidros provenientes de ortoclásio e albita natural são respectivamente 875 e 815°C<sup>28</sup>). Na Figura 2.1 se detalha este intervalo dentro de uma curva de queima tipicamente aplicada para porcelanato. Trata-se, portanto, de um processo semelhante à têmpera em vidros.

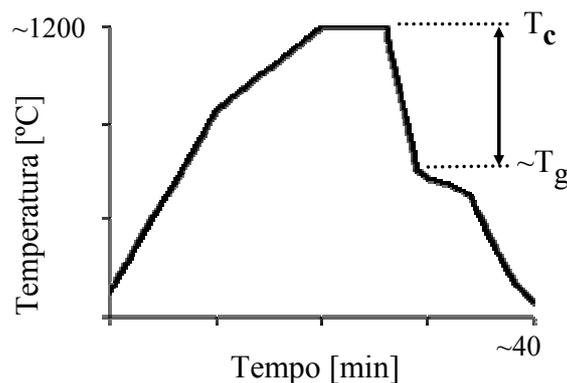


Figura 2.1 Curva de queima típica aplicada na produção de porcelanato e a indicação do intervalo de temperatura ( $T_c \rightarrow T_g$ ) no qual se pode desenvolver um processo de têmpera.

Nos vidros, devido às elevadas velocidades de resfriamento empregadas e a baixa difusividade térmica do material, se estabelece um gradiente térmico entre a superfície e o interior. Por conta disso,

as camadas exteriores se resfriam mais rápido, atingem sua rigidez e retraem antes que as camadas mais internas, ainda quentes e no estado viscoso. No momento em que as camadas interiores atingem a rigidez já não podem mais se retrair livremente devido à resistência oferecida pelas camadas exteriores. Por consequência, são gerados gradientes de tensão ao longo da espessura do material. Enquanto o gradiente térmico se mantém, as camadas exteriores se apresentam em tração e as interiores em compressão. Quando o equilíbrio térmico é estabelecido, permanecem tais tensões, mas em sentido contrário, ou seja, o interior em tração e a superfície em compressão<sup>29,30</sup>.

As placas de vidro submetidas a estas condições de resfriamento desenvolvem um perfil de tensão residual parabólico ao longo de sua espessura. A Equação 2.1 representa uma estimativa da tensão de compressão máxima que pode originar-se na superfície<sup>30</sup>

$$\sigma_s = \frac{-2 \cdot \alpha \cdot E \cdot \Delta T}{3 \cdot (1 - \nu)} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde:  $\sigma_s$  é a tensão residual na superfície;  $\alpha$ , o coeficiente de expansão térmica linear; E, o módulo de elasticidade;  $\nu$ , o coeficiente de Poisson;  $\Delta T$ , a máxima diferença de temperatura entre o interior e a superfície quando o interior da placa atinge o estado rígido<sup>30</sup>.

$$\Delta T = \frac{h^2 \cdot \nu}{8 \cdot D_v} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde:  $h$  é a espessura;  $\nu$ , a velocidade de resfriamento;  $D_v$ , a difusividade térmica.

Um produto que desenvolve tensão residual de compressão na superfície pode ter sua resistência mecânica à flexão incrementada de acordo com a Equação 2.3<sup>29,31</sup>:

$$\sigma_{ta} = \sigma_o - \sigma_s \quad \text{Equação 2.3}$$

onde:  $\sigma_{ta}$ , é a resistência mecânica do produto com tensão residual macroscópica;  $\sigma_o$ , a resistência mecânica do produto sem tensão residual.

Esta equação é válida quando se cumprem as seguintes condições de contorno: (a) o tamanho do defeito natural do produto tensionado é igual ao do produto sem tensões; (b) a tensão de compressão na superfície é constante pelo menos até uma profundidade equivalente ao tamanho do defeito natural.

Podem existir peças tensionadas com um tamanho de defeito maior que a peça sem tensões e mesmo assim apresentar um incremento nos valores de resistência mecânica, mas em menor magnitude.

### 2.1.2 Tensões Residuais Microscópicas

Em se tratando de tensões residuais existentes em escala microscópica no porcelanato, estas são originadas em função da diferença entre os coeficientes de expansão térmica das partículas de segunda fase, em especial das partículas cristalinas, e da matriz vítrea. Uma partícula esférica de material isotrópico ( $c$ ) dispersa em uma matriz infinita ( $m$ ) desenvolve sobre a esta matriz uma tensão residual que pode ser prevista de acordo com Selsing<sup>32</sup>:

$$\sigma_{rr} = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T'}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_c}{E_c}} \cdot \left( \frac{R}{R+l} \right)^3 \quad \text{Equação 2.4}$$

$$\sigma_{\theta\theta} = -\frac{\sigma_{rr}}{2} \quad \text{Equação 2.5}$$

onde:  $\sigma_{rr}$  é a tensão radial;  $\Delta\alpha$ , a diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear da partícula e da matriz;  $\Delta T'$ , o intervalo de temperatura de resfriamento, no caso de uma matriz vítrea, se considera desde aproximadamente a temperatura de transformação vítrea até a temperatura ambiente;  $R$ , o raio da partícula;  $l$ , a distância desde a superfície da partícula até um ponto na matriz;  $\sigma_{\theta\theta}$ , a tensão tangencial.

As previsões estabelecidas por esta equação são classicamente apresentadas como um dos mecanismos de tenacificação de materiais cerâmicos em geral<sup>33</sup>. Apesar das limitações das condições de contorno (partículas esféricas, isotrópicas, matriz infinita), os resultados teóricos normalmente são aplicados comparativamente aos experimentais, com certa cautela, também para partículas irregulares, de comportamento anisotrópico e dispersas em matriz não infinita<sup>22,34</sup>.

Como mostra a Equação 2.4, a tensão radial assume valor máximo na interface partícula-matriz. Para o caso do porcelanato, as maiores tensões são aquelas desenvolvidas pelas as partículas de quartzo, já que para os outros componentes apresentam valores menores para  $\Delta\alpha$ . O quartzo- $\alpha$ , por possuir um coeficiente de expansão térmica maior que a matriz, origina tensão residual microscópica radial de tração e tangencial de compressão sobre a matriz vítrea<sup>35</sup>. Dependendo da magnitude destas tensões, as partículas podem desprender-se da matriz e gerar microfissuras, Nesse caso, as tensões residuais microscópicas são aliviadas. A Figura 2.2 mostra uma representação dos possíveis estados de tensão residual macroscópica e microscópica na superfície do porcelanato.

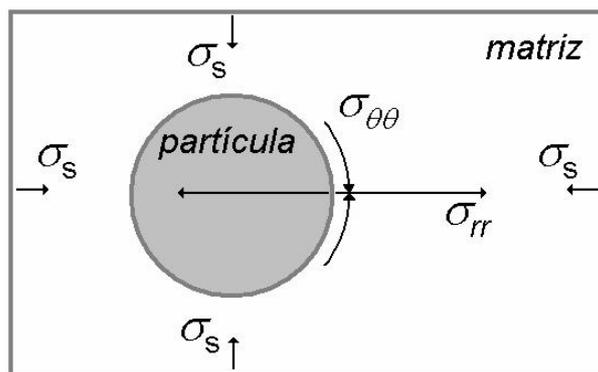


Figura 2.2. Possíveis estados de tensões residuais macroscópicas ( $\sigma_s$ ) e microscópicas ( $\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}$ ), na superfície do porcelanato.

Muitos trabalhos sobre porcelanas triaxiais<sup>16,21,22,35-38</sup> indicam que as partículas de quartzo de tamanho compreendido entre 20 e 30  $\mu\text{m}$  são aquelas que produzem os máximos valores de resistência mecânica por seguir conectadas à matriz, sem dissolver-se demasiadamente durante a queima. Este intervalo de tamanho é muito comum em composições de porcelanato industrial.

O presente Capítulo tem por objetivo apresentar uma avaliação preliminar sobre o desenvolvimento das tensões residuais microscópicas e macroscópicas em corpos-de-prova de porcelanato, associadas à etapa de resfriamento do ciclo de queima.

## 2.2 Procedimento Experimental

### 2.2.1 Preparação de Amostras

Foram preparados corpos-de-prova de 80x20x7 mm por compactação a partir de um pó atomizado industrial (35% de argila e caulim; 55% feldspatos sódico e potássico; 6% de quartzo; 4% de talco) com umidade de 5,5% (base seca) e pressão de compactação de 45 MPa. Após a secagem em estufa a 110°C, os corpos-de-prova foram queimados em forno elétrico. Para todas as condições se empregou uma velocidade de aquecimento de 70 °C/min, entre 25 e 500 °C, e 25 °C/min, entre 500 e 1190 °C. O tempo de permanência na temperatura máxima foi de 6 min. A temperatura de queima corresponde à temperatura de máxima densificação do produto para o ciclo de queima empregado.

Os corpos-de-prova foram submetidos a 7 condições distintas de resfriamento: combinando resfriamentos dentro e fora do forno (DH e FH respectivamente) e com ou sem o emprego de convecção forçada (CF e CN respectivamente). O objetivo desta série de experimentos foi modificar principalmente a velocidade de resfriamento na zona onde predomina o comportamento viscoso da matriz vítrea (ou seja, desde a temperatura de queima até, 1190°C, até 650±20°C), e na zona de

transformação alotrópica do quartzo (abaixo de 650°C). A Tabela 2.1 relaciona os códigos de cada corrida experimental com as características dos tipos de resfriamento empregados.

Tabela 2.1. Códigos e características dos tipos de resfriamentos empregados.

Código	Posição	Resfriamento	
		1190-680°C	< 650°C
E1	DH	CN-P*	CN
E2	DH	CF-H**	CF
E3	FH	CN-8	CN
E4	FH	CN-1	CN
E5	FH	CF-V	CN
E6	FH	CF-VA	CN
E7	FH	CF-VA	

\*Sistema de ventilação do forno desligado; \*\*Sistema de ventilação do forno ligado.

Os resfriamentos executados fora do forno (FH) foram realizados utilizando um aparato representado na Figura 2.3. A placa refratária com 8 corpos-de-prova (P1) era retirada do forno logo após de completados os 6 min de permanência na temperatura máxima de queima e colocada sobre o suporte refratário (P2) equipado com dois ventiladores (P3) e um distribuidor de ar comprimido (P4). O resfriamento E3 foi realizado simplesmente por convecção natural (CN-8); para E5 foram acionados unicamente os ventiladores (CF-V) entre 1190-650°C; E6 e E7 se realizaram com os ventiladores e com o ar comprimido (CF-VA), sendo que em E7 não se apagou o sistema de convecção forçada ao longo de todo o resfriamento. O resfriamento E4 foi realizado fora do forno, mas retirando um corpo-de-prova por vez para resfriar por convecção natural (CN-1), sendo, portanto, mais rápido que E3, já que os corpos-de-prova não se encontram sujeitos à inércia térmica da placa refratária que continha os 8 corpos-de-prova. Em resumo, pode-se dizer que existem dois grupos de resfriamento diferentes: o grupo 1: E1, E2, E3, E4; e o grupo 2: E5, E6, E7. A diferença é que no primeiro grupo as perdas de calor são menores por não haver convecção forçada. A seguinte seqüência relaciona, em ordem crescente, os tipos de resfriamentos ensaiados segundo o nível de severidade, tanto para a geração de tensões residuais macroscópicas, como para a deterioração microestrutural associada à transformação do quartzo:

$$E1 < E2 < E3 < E4 < E5 < E6 < E7$$

Os resfriamentos industriais seriam aproximadamente comparáveis ao resfriamento E5.

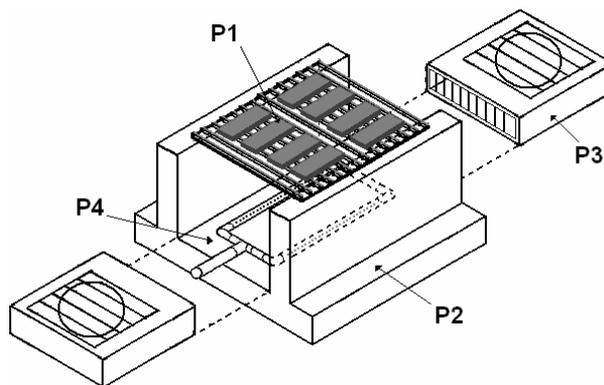


Figura 2.3. Aparato experimental projetado para realizar os resfriamentos rápidos fora do forno, composto por uma placa refratária e corpos-de-prova (P1), um suporte refratário (P2), dois ventiladores laterais (P3) e um distribuidor de ar comprimido (P4).

## 2.2.2 Caracterização dos Corpos-de-Prova

Foram realizados ensaios de resistência mecânica a flexão por três pontos de apoio utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron 6027) equipado com uma célula de carga de 1 kN e velocidade de aplicação de 1 mm/min. Simultaneamente, mediu-se o módulo de elasticidade com um extensômetro acoplado ao ensaio (Instron strain gage extensiometer, 5 mm de deformação máxima). Alguns corpos-de-prova foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com objetivo de visualizar as regiões da secção transversal próximas da superfície.

## 2.2.3 Medida das Tensões Residuais

Para a medida das tensões residuais foram empregados dois métodos. O primeiro está baseado na destruição do estado de equilíbrio interno. Desse modo, as tensões podem ser avaliadas a partir da conseqüente relaxação elástica. O segundo método, não destrutivo, está baseado nas relações existentes entre as tensões e as deformações dos parâmetros cristalográficos dos cristais do material<sup>27</sup>.

### 2.2.3.1 Método de Relaxação de Deformações por Corte Incremental

Esta técnica<sup>27,39,40</sup> consiste em aderir um extensômetro no corpo-de-prova que se deseja analisar, realizar um entalhe a uma determinada profundidade conhecida ( $a_i$ ) e medir a deformação que sofre a zona do extensômetro posicionado na superfície oposta ao entalhe ( $\varepsilon_{gi}$ ). A Figura 2.4 apresenta o esquema experimental deste método. A deformação livre ( $\varepsilon_f$ ) dentro do corpo-de-prova pode-se decompor como uma combinação linear de polinômios de Legendre ( $P_k$ ):

$$\varepsilon_f = \sum_{k=2}^{n_p-1} \lambda_k \cdot P_k(\zeta) \quad \text{Equação 2.6}$$

onde:  $n_p$  é o número de polinômios de Legendre considerado;  $\zeta$ , a coordenada na direção da espessura; ( $\zeta = -1$ ) para a superfície inferior e ( $\zeta = 1$ ) para a superfície superior e  $\lambda_k$  uma constante.

As constantes  $\lambda_k$  se calculam a partir dos valores de  $a_i$  e  $\varepsilon_{gi}$  com ajuda de “funções de calibração” determinadas teoricamente mediante cálculo prévio por elementos finitos, e que são funções da geometria dos corpos-de-prova e posição relativa entalhe / extensômetro. A partir de  $\lambda_k$  se pode calcular diretamente o perfil de tensões residuais macroscópicas dentro de uma peça,  $\sigma_r(z)$ . A Figura 2.5 corresponde a uma representação esquemática da deformação que sofre o corpo-de-prova a medida que a profundidade do entalhe aumenta. Neste trabalho, cada corte sucessivo (disco de cobre diamantado espessura de 300  $\mu\text{m}$ ) correspondeu a um avanço de 0,5 mm de profundidade, para cada corte a leitura da deformação se realizava após 10 min (tempo para estabilização da leitura da deformação). O extensômetro (HBM com tamanho de grelha 3 mm) foi preso à superfície da amostra conforme procedimento indicado pelo fabricante.

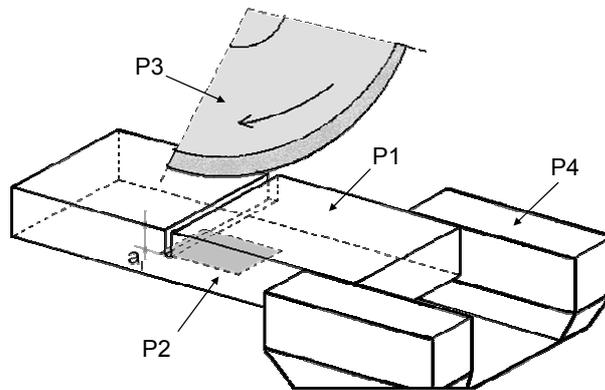


Figura 2.4. Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental: corpo-de-prova (P1), extensômetro (P2), disco de corte (P3) e morsa (P4)

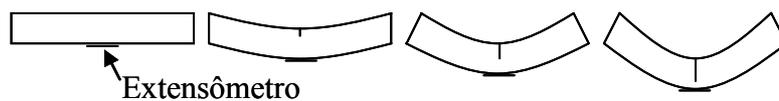


Figura 2.5. Representação esquemática da deformação do corpo de prova durante o ensaio de medida das tensões residuais macroscópicas.

O resultado experimental representado graficamente corresponde à deformação do extensômetro em função da profundidade do entalhe, Figura 2.6a. Com auxílio do procedimento de cálculo apresentado anteriormente pode-se obter a informação do perfil de tensão conforme apresentado na Figura 2.6b. Uma alternativa matematicamente mais simples para obter o valor  $\sigma_s$  da tensão residual na superfície corresponde à aplicação da lei de Hooke para o valor da deformação total do extensômetro quando a profundidade do entalhe corresponde ao valor da espessura do corpo-de-prova, Equação 2.7. Esta situação está representada graficamente na Figura 2.6a no eixo secundário.

$$\sigma_s = \lim_{a_i \rightarrow h} E \cdot \varepsilon_{gi}(a_i) \quad \text{Equação 2.7}$$

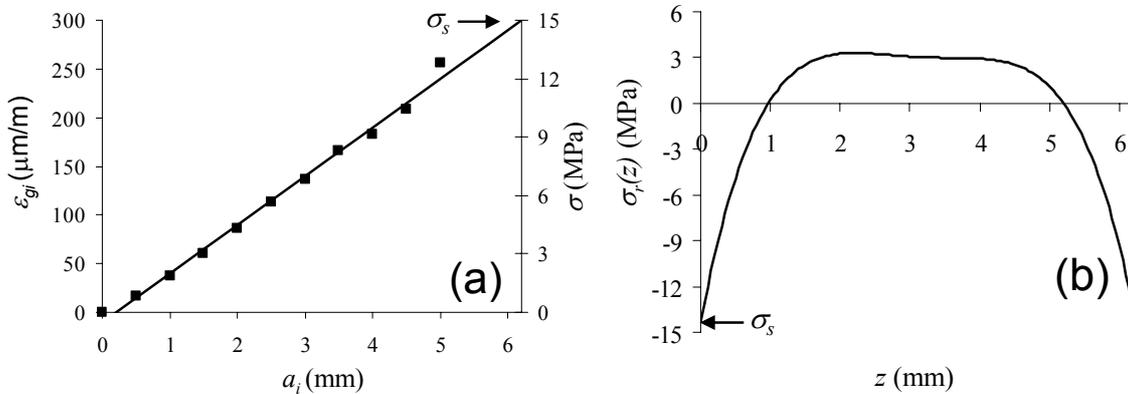


Figura 2.6. Representação gráfica de (a) resultado experimental medido e (b) determinação do perfil de tensão residual macroscópica ao longo da espessura do corpo-de-prova.

Com os valores das tensões residuais, foram estimadas as diferenças de temperatura entre o interior e a superfície dos corpos-de-prova, calculados a partir da Equação 2.1 (considerando:  $\alpha_{625-750^\circ\text{C}} = (43 \pm 2) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , medido em dilatômetro Netzsch DIL 402C,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ;  $E = 49$  GPa (desvio-padrão 1 GPa), medido conforme descrito em 2.2.2,  $\nu = 0,2$ ). As velocidades de resfriamento entre  $850-650^\circ\text{C}$  e entre  $650-500^\circ\text{C}$  foram medidas com uma termocâmara (Flir E25), equipada com lentes especiais para temperaturas de até  $900^\circ\text{C}$ .

### 2.2.3.2 Método de Difração de Raios X

O princípio desta técnica está baseado da determinação do deslocamento dos picos de difração de raios X, como consequência da deformação da rede cristalina. Aplicando a lei de Bragg, pode-se determinar a deformação relativa de um plano ( $hkl$ ),  $\varepsilon_{hkl}$ , de acordo com a Equação 2.7<sup>27</sup>:

$$\varepsilon_{hkl} = -0,5 \cdot \Delta(2\theta) \cdot \cot(\theta) = \frac{d_{hkl}^{ti} - d_{hkl}^o}{d_{hkl}^o} \quad \text{Equação 2.7}$$

onde:  $\Delta(2\theta)$  é o deslocamento do pico de difração;  $\theta$ ; o ângulo de difração do material sem tensões residuais;  $d_{hkl}^{ti}$ , a distância interplanar do material tensionado;  $d_{hkl}^o$ , a distância interplanar do material sem tensões.

Deste modo, a estrutura cristalina do material é utilizada como um extensômetro absoluto.

De acordo com a geometria da estrutura cristalina<sup>41</sup>, espera-se um aumento da distância interplanar para as quatro famílias de planos do quartzo responsáveis pelos três picos de difração característicos deste componente. As medidas foram realizadas com um difratômetro (Broker AXS, D8 advance), com radiação  $K\alpha_1Cu$ , a um tempo de leitura de 1s para cada  $0,01^\circ$  entre  $10^\circ$  e  $70^\circ$  ( $2\theta$ ), tensão 40kV, corrente 45mA, sistema ótico primario de grelhas Soller e uma abertura fixa de 0,5mm, detector de estado sólido PSD (VANTEK, BRUKER) e padrão interno de coríndon 1976-NIST. Os deslocamentos dos picos de difração foram determinados para o plano [112].

Esta técnica pode ser empregada tanto para a medida das tensões residuais macroscópicas na superfície como para as tensões microscópicas das partículas cristalinas dispersas na matriz vítrea. Para partículas anisotrópicas e ainda sujeitas a geração de microfissuras, tal como as partículas de quartzo, esta técnica é inadequada para a medida das tensões residuais macroscópicas, dada a complexidade de modelagem do resultado experimental. Desse modo, esta técnica foi empregada para avaliar apenas as tensões microscópicas sobre as partículas de quartzo.

## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Análise da Tensão Residual Macroscópica na Superfície e Influência sobre a Resistência Mecânica do Porcelanato

A Tabela 2.2 mostra os resultados obtidos para a resistência mecânica a flexão ( $\sigma_{ta}$ ), tensão residual na superfície ( $\sigma_s$ ), diferença de temperatura entre o interior e a superfície ( $\Delta T$ , Equação 2.1), velocidade de resfriamento ( $v$ ) e a deformação da distância interplanar do quartzo ( $\varepsilon_{112}$ ).

Tabela 2.2. Resultados obtidos com os ensaios realizados com diferentes velocidades de resfriamento.

Resfriamento	$\sigma_{ta}$ [MPa]	$\sigma_s$ [MPa]	$\Delta T$ [°C]	$v$ [°C/S] (850-650°C)*	$v$ [°C/S] (650-500°C)*	$\varepsilon_{112}$ [%]
E1	68,2 ± 2,5	0	~0	0,1	0,1	0,22
E2	69,9 ± 1,8	1,7	7	0,7	0,6	0,22
E3	73,6 ± 2,4	7,2	58	3,4	3,0	0,21
E4	80,3 ± 1,8	14,3	31	-	-	0,18
E5	75,0 ± 1,5	11,2	48	4,7	3,2	0,21
E6	82,2 ± 1,0	22,8	98	9,5	3,6	0,23
E7	76,3 ± 3,0	17,0	73	9,5	7,6	0,20

\*Erro ~10%

Em primeiro lugar, pode-se observar que, com exceção do resfriamento mais lento (E1), os outros resfriamentos geraram tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície dos corpos-de-prova. Como se pode observar na Tabela 2.2, a máxima tensão residual (22,8 MPa) foi obtida com um dos resfriamentos mais rápidos (E6). Nestas mesmas condições, estima-se que um corpo-de-prova de vidro plano desenvolveria uma tensão residual de aproximadamente 50 a 60 MPa, o que evidencia a importância do valor de tensão residual obtido para o porcelanato. Os porcelanatos industriais apresentam tensões residuais ao redor de 10 MPa.

Na Figura 2.7 se representa o incremento da resistência mecânica ( $\sigma_{ta} - \sigma_o$ ) em função da tensão residual na superfície ( $\sigma_s$ ). A linha traçada corresponde ao valor teórico que seria esperado a partir da Equação 2.3. Dado que a tensão residual na superfície é de compressão, observa-se um incremento da resistência mecânica em todos os casos. Por outro lado, o comportamento entre os dois grupos de resfriamento (1 e 2, segundo a Seção 2.2.1) é bem diferente, tal como se destaca nas regiões

pontilhadas no gráfico. Para os resfriamentos do grupo 1 (E1 a E4), nos quais não houve convecção forçada relevante, os valores de incremento de resistência mecânica se aproximam mais dos valores teóricos que para o caso dos resfriamentos do grupo 2 (E5 a E7), onde a contribuição do mecanismo de convecção é muito mais significativo. Os valores de velocidade de resfriamento (Tabela 2.2) demonstram que o grupo 2 apresenta maiores velocidades de resfriamento, na região de transformação alotrópica do quartzo ( $\nu(650-500^\circ\text{C})$ ), que o grupo 1. Como consequência disso, a diferença de temperatura,  $\Delta T$ , originada na primeira parte do resfriamento se mantém em certa magnitude, ocasionando maiores gradientes térmicos no momento da transformação do quartzo, principalmente na superfície; e presumidamente, um maior estado de deterioração microestrutural. Estes resultados parecem indicar que quanto maior for a tração mecânica na superfície, durante a transformação alotrópica do quartzo, mais facilmente são gerados defeitos microestruturais em decorrência da referida transformação.

Observa-se ainda que o ponto correspondente ao resfriamento mais severo, E7, se encontra com menor tensão residual macroscópica na superfície em comparação ao resfriamento E6. Esta aparente anomalia pode estar relacionada ao fato do resfriamento E7 ter sido o único em que se manteve o sistema de convecção forçada durante todo o resfriamento, inclusive durante a transformação do quartzo ( $\nu(650-500^\circ\text{C}) = 7,6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ), o que afetou severamente a microestrutura das peças queimadas. De fato, durante a medida da tensão residual os corpos-de-prova se romperam com facilidade a uma profundidade de entalhe cerca de 1/3 do valor da espessura.

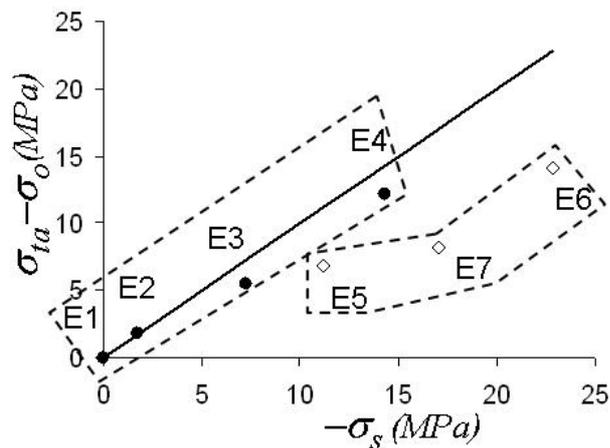


Figura 2.7. Incremento da resistência mecânica à flexão ( $\sigma_{ta} - \sigma_o$ ) em função da tensão residual na superfície ( $\sigma_s$ ); corpos-de-prova pertencentes ao grupo 1 ( $\bullet$ ) e ao grupo 2 ( $\diamond$ ) dos resfriamentos.

A linha indica os valores teóricos segundo a Equação 2.3.

### 2.3.2 Análise das Tensões Microscópicas sobre as Partículas de Quartzo

Os difratogramas obtidos mostraram em todos os casos as fases cristalinas características do porcelanato: quartzo, mulita e albita não fundida. Particularmente, para o caso do quartzo, em todos os casos, os planos [112] se encontram deformados entre 0,18% e 0,22%. A partir dos valores de deformação, o cálculo de tensão sobre este plano, aplicando a lei de Hooke (conforme sugere Mastelaro e Zanotto<sup>34</sup>), conduz a valores compreendidos entre 140 e 170 MPa. Entretanto, utilizando-se a Equação 2.3, estimam-se valores quase 4 vezes mais elevados (520 e 620 MPa). Existem basicamente dois motivos para explicar estas discrepâncias:

(a) A Equação 2.3 não considera a influência de partículas próximas (considera que a matriz é infinita), o que pode ser válido para frações volumétricas de cristais até aproximadamente 15%. Entretanto, para o porcelanato, a fração volumétrica, somando todas as fases cristalinas, normalmente está compreendida entre 30-45%, das quais 15-25% são de partículas de quartzo. Mesmo assim, este efeito não afetaria mais do que aproximadamente 5% nos valores de tensão.

(b) A principal causa é, provavelmente, a grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica do quartzo e da matriz. Esta diferença gera uma importante deterioração microestrutural em forma de microfissuras ao redor das partículas de quartzo durante o resfriamento, tal como se indica na literatura<sup>16,21,22,34-37</sup>, o que ocasiona relaxação parcial da estrutura cristalina. Esta deterioração microestrutural, ao contrário daquela indicada na Seção 2.3.1, é independente da velocidade de resfriamento, assim como é a baixa relação existente entre a deformação planar do quartzo e a tensão residual macroscópica (Tabela 2.2).

Na Figura 2.8 se apresenta uma proposta de modelo explicativo para a deterioração microestrutural produzida durante o resfriamento do porcelanato. A diferença entre a expansão térmica do quartzo e da matriz vítrea gera, independentemente da velocidade de resfriamento, microfissuras periféricas em torno das partículas de quartzo, o que relaxa parcialmente as tensões residuais microscópicas. Ao aumentar a velocidade de resfriamento, acentua-se o estabelecimento de um perfil de tensões térmicas, que assume valores máximos na superfície, proporcionando condições adequadas para que estas microfissuras cresçam. As tensões de tração na superfície são intensificadas devido à transformação alotrópica do quartzo, que não ocorre ao mesmo tempo ao longo da espessura devido aos gradientes térmicos.

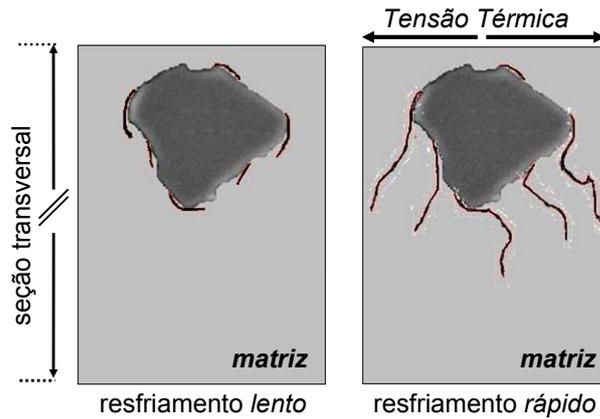


Figura 2.8 Modelo ilustrativo da deterioração microestrutural que ocorre durante o resfriamento do porcelanato.

## 2.4 Análise Microestrutural

As duas micrografias mostradas na Figura 2.9 são representativas dos resfriamentos E1 e E6. Estas microestruturas são típicas de um porcelanato<sup>12</sup>, ou seja, matriz vítrea, partículas dispersas na matriz, poros e algumas regiões de desprendimento de partículas decorrentes do processo de polimento para a preparação das amostras. Em ambas as figuras, observa-se que uma boa parte das partículas de quartzo se encontram rompidas e com microfissuras periféricas. Este fenômeno pode ser originado em decorrência do processo de preparação das amostras, tal como indicado por Carty e Pinto<sup>35</sup>. Entretanto, não seria descartada a hipótese de que estas fissuras tenham sua origem no elevado esforço de tração suportado pelas partículas de quartzo durante o resfriamento, tal como se evidenciou na Seção 2.3.2.

Por outro lado, observa-se que, para partículas de quartzo de tamanho superior a aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , começam a aparecer fissuras periféricas que aumentam de intensidade à medida que aumenta o tamanho das partículas. Estas fissuras podem se prolongar pela matriz, conforme o modelo sugerido na Figura 2.8. Infelizmente, observações microscópicas desse crescimento das fissuras são mais complexas de serem obtidas.

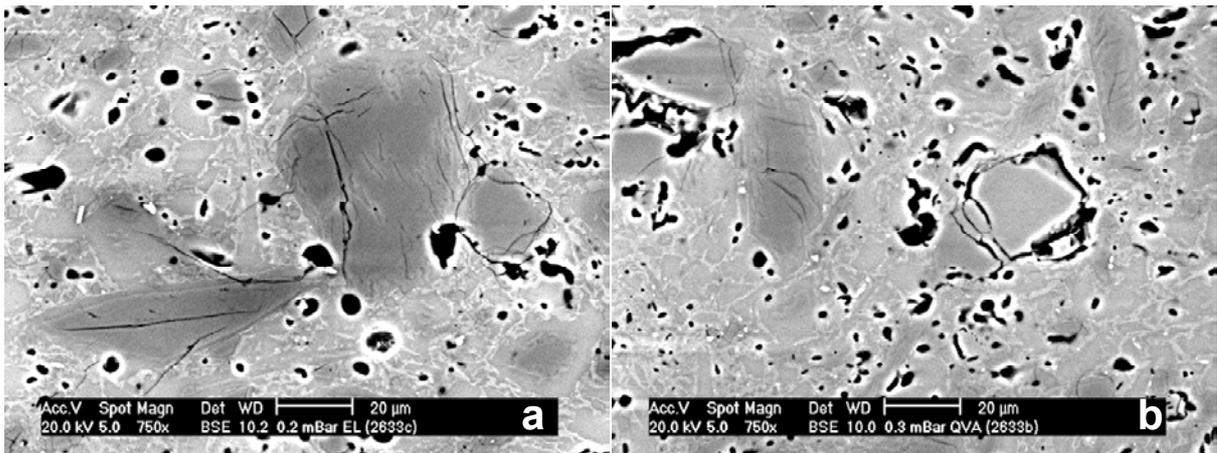


Figura 2.9. Micrografias obtidas por MEV para resfriamento lento E1(a) e resfriamento rápido E6 (b).

Com objetivo de minimizar essa dificuldade e poder realizar observações indiretas da deterioração microestrutural associada às distintas velocidades de resfriamento, realizou-se uma análise de imagens das amostras correspondentes aos dois resfriamentos apresentados anteriormente (E1 e E6). Para tanto inspecionou-se uma superfície de  $12 \times 10^4 \mu\text{m}^2$  de cada amostra tomada a 300x de aumento em microscópio eletrônico, Figura 2.10. Mediu-se a área ocupada pelas porosidades+desprendimentos de materiais (AP+AD) (regiões mais escuras nas imagens da Figura 2.10) e a distribuição de tamanho de (DTP) e a área ocupada pelas partículas de quartzo que produziram fissuras na matriz possíveis de serem observadas com o aumento praticado (A-QGM) (partículas diferenciadas pelo contraste vermelho com respeito a matriz e demais partículas). Os resultados estão apresentados na Tabela 2.3.

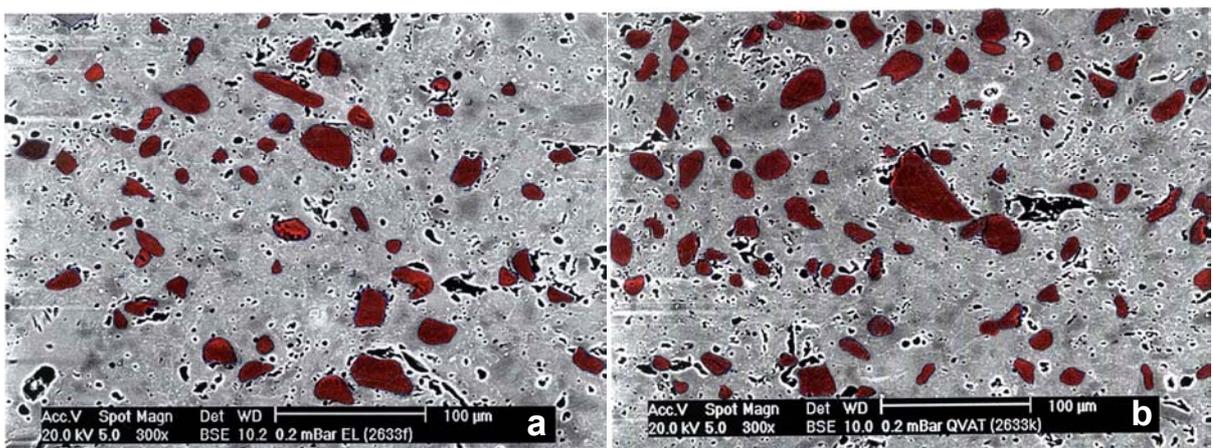


Figura 2.10. Regiões quantificadas por análise de imagens. (a) resfriamento lento E1 e (b) resfriamento rápido E6.

Tabela 2.3 – Análise de imagens realizada com as amostras correspondentes ao resfriamento lento (E1) e resfriamento rápido (E6).

Propriedade	E1(Lento)	E6(Rápido)
AP+AD (%)	6,2	6,5
A-QGM(%)	8,4	15,3
DTP	Frequência Cumulativa	
Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Percentual	
5	0	0
10	20	17
15	69	62
20	88	86
25	94	98
30	96	100
35	100	100

Nos dois casos, observam-se características semelhantes tanto para a área ocupada pela porosidade + desprendimentos de material (AP+AD) como para a distribuição de tamanho de partículas de quartzo que produziram fissuras na matriz (DTP). Entretanto, para o caso da amostra do resfriamento rápido, E6, a área ocupada pelas partículas de quartzo com fissuras na matriz foi praticamente o dobro que para àquela resfriada lentamente. Estes resultados confirmam, uma vez mais, a hipótese que as partículas de quartzo geram deterioração microestrutural associada à diferença de coeficiente de expansão térmica em relação à matriz, independentemente da velocidade de resfriamento. Porém, à medida que a velocidade de resfriamento é aumentada, as fissuras geradas aumentam suas dimensões mais facilmente, ajudadas pelas tensões térmicas, resultando numa deterioração microestrutural mais intensa.

## 2.5 Considerações Finais do Capítulo

Neste Capítulo comprovou-se que o porcelanato é um produto sensível a um processo de têmpera, ao desenvolver tensões residuais macroscópicas durante resfriamentos rápidos, típicos em processos industriais e que, portanto, está sujeito às mesmas variáveis de controle que um processo de têmpera em vidros.

Ao se aumentar o nível de tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície, como consequência de resfriamento mais rápido na zona de comportamento viscoso da fase vítrea ( $> 700$  °C), aumenta-se a resistência mecânica do porcelanato, assim como ocorre em um processo de têmpera para vidros. A existência de gradientes térmicos entre a superfície e o interior da peça durante a transformação alotrópica do quartzo se traduz em deterioração microestrutural, que se contrapõe ao efeito de têmpera, ou seja, a resistência mecânica não aumenta como seria esperado.

As técnicas experimentais aqui empregadas para a medida das tensões residuais (relaxação de deformações por corte incremental e difração de raios X) demonstraram utilidade e potencialidade para serem empregadas em materiais cerâmicos como o porcelanato. São particularmente interessantes ao se estudar com mais clareza a relação existente entre microestrutura superficial e as propriedades mecânicas.

O desenvolvimento de perfis de tensões residuais macroscópicas em porcelanato não significa necessariamente uma vantagem. Caso o processo de resfriamento não for bem controlado, podem-se gerar grandes flutuações nas características dos materiais obtidos.

### **3 Influência das Tensões Residuais Macroscópicas sobre o Comportamento Mecânico do Porcelanato**

#### **3.1 Propriedades Mecânicas de Materiais Porcelânicos**

Como se indicou no Capítulo 1 existem basicamente três teorias para explicar os mecanismos de reforço em porcelanas triaxiais<sup>16</sup> que podem ser aplicadas para revestimentos cerâmicos<sup>17</sup>: interconexão dos cristais aciculares de mullita; dispersão de fases cristalinas que limitariam o tamanho do defeito natural de Griffith; e reforço da matriz por partículas de segunda fase, dado a diferença entre os respectivos coeficientes de expansão térmica linear. Estes efeitos atuam de modo simultâneo, sendo difícil estabelecer de forma categórica qual representa a contribuição mais importante.

Para aumentar o nível de complexidade deste sistema, no Capítulo anterior se evidenciou que o porcelanato é um produto sensível ao desenvolvimento de um perfil de tensão residual macroscópica, típico de uma têmpera em vidros<sup>29,30</sup>. Este fenômeno ocorre como consequência da elevada velocidade de resfriamento produzida durante o resfriamento da etapa de queima e pela grande quantidade de fase vítrea do material (50-60%). Outras classes de materiais cerâmicos também apresentam o desenvolvimento de tensão residual macroscópica na superfície quando submetidas a choques térmicos<sup>42,43,44</sup>.

Uma importante diferença da têmpera tradicional em vidros com relação a que ocorre em porcelanato está relacionada com a presença das partículas de quartzo. Algumas partículas de quartzo produzem fissuras periféricas na interface com a matriz, como consequência da relaxação de tensões residuais microscópicas<sup>16</sup>. Durante resfriamentos rápidos e a transformação alotrópica do quartzo são geradas tensões térmicas de tração na superfície. Por esta razão, a partir da temperatura de transformação alotrópica do quartzo, um crescimento subcrítico das fissuras periféricas pode conduzir a um estado de maior deterioração microestrutural, afetando o comportamento mecânico do produto.

No presente Capítulo se apresenta o desenvolvimento e aplicação de um modelo matemático, baseado na mecânica da fratura linear elástica. O objetivo é permitir uma estimativa da deterioração microestrutural, determinando as mudanças no tamanho do defeito natural de Griffith em função da velocidade de resfriamento.

#### **3.2 Modelagem Matemática**

##### **3.2.1 Conceitos Básicos**

De acordo com a mecânica da fratura linear elástica, a resistência mecânica de um material,  $\sigma_f$ , está matematicamente definida de acordo com a Equação 3.1<sup>45</sup>.

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot a^{1/2}} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde:  $K_{Ic}$  é a tenacidade à fratura;  $a$ , o tamanho do defeito natural de Griffith;  $Y$ , o fator de calibração da mecânica da fratura.

Desse modo, observa-se que a resistência de mecânica de um material cerâmico está controlada por dois fatores: o tamanho do defeito natural e a tenacidade à fratura. A presença de um perfil de tensão residual macroscópica ao longo da espessura do material,  $\sigma_r(z)$ , produz uma mudança na tenacidade. Esta mudança na tenacidade, ao longo da espessura do material, pode ser escrita matematicamente de acordo com a Equação 3.2<sup>45,46</sup>.

$$K_r = \frac{Y}{\pi \cdot a^{1/2}} \cdot \int_0^a \sigma_r(z) \cdot g(z) \cdot dz \quad \text{Equação 3.2}$$

onde:  $g(z)$ , é a função de Green, que é dependente da configuração particular do sistema de aplicação de tensão e propagação da trinca. Para o sistema descrito na Figura 3.1.,  $g(z) = 2a/(a^2 - z^2)^{1/2}$  e  $Y = 1,985$ .

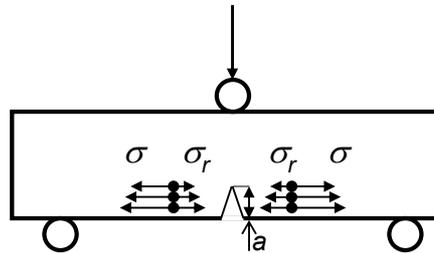


Figura 3.1. Propagação da fratura sob um esforço de flexão (adaptado<sup>46</sup>).

A tenacidade virtual (ou aparente) de um material com perfil de tensão residual macroscópica, ( $\bar{K}_{Ic}$ ) pode ser escrita de acordo com a Equação 3.3<sup>46</sup>.

$$\bar{K}_{Ic} = K_{Ic} - K_r \quad \text{Equação 3.3}$$

Assim, para uma tensão residual de compressão se produz um aumento da tenacidade virtual, já que  $K_r$  é negativo. Para perfis de tensões típicos de têmpera em vidros, a tenacidade virtual assume um valor máximo na superfície e diminui progressivamente até o interior no material. Tal fato pode

produzir crescimento instável da trinca, e conseqüentemente levar à fratura catastrófica do material. Por outro lado, estes conceitos são empregados para desenvolver gradientes funcionais em vidros temperados com o objetivo de produzir regiões de crescimento estável da trinca<sup>47,48</sup>.

### 3.2.2 Estimativa da Resistência Mecânica à Flexão do Porcelanato Temperado.

A resistência mecânica do material com um perfil de tensão residual macroscópica pode ser descrita de acordo com a Equação 3.4:

$$\sigma_{ta} = \frac{\bar{K}_{Ic}}{Y \cdot a^{1/2}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Combinando as Equações 3.3 e 3.4, pode-se expressar a resistência mecânica de um material ( $\sigma_{ta}$ ) com tensão residual macroscópica:

$$\sigma_{ta} = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot a^{1/2}} - \frac{K_r}{Y \cdot a^{1/2}} \quad \text{Equação 3.5}$$

Ao considerar  $K_r$ , dado pela Equação 3.2, é necessário levar em conta um determinado perfil de tensão residual para a resolução da integral. Pode-se considerar de forma aproximada, que o perfil de tensões residuais seja proporcional ao polinômio de Legendre<sup>49</sup> de segunda ordem (Equação 3.6):

$$\sigma_r(z') = \sigma_s \cdot (6 \cdot z'^2 - 6 \cdot z' + 1) \quad \text{Equação 3.6}$$

onde:  $0 \leq z' \leq 1$  é o domínio unitário da função.

Para valores de espessura entre  $0 \leq z' \leq a'$ , a quantidade  $x'^2$  assume valores muito pequenos, de modo que pode ser desprezado. Assim, em um plano próximo a superfície, a tensão residual pode ser expressa por uma equação linear (Equação 3.7). A Figura 3.2 corresponde a uma representação gráfica da linearização considerada.

$$\sigma_r(z') = \sigma_s \cdot (-6 \cdot z' + 1) \quad \text{Equação 3.7}$$

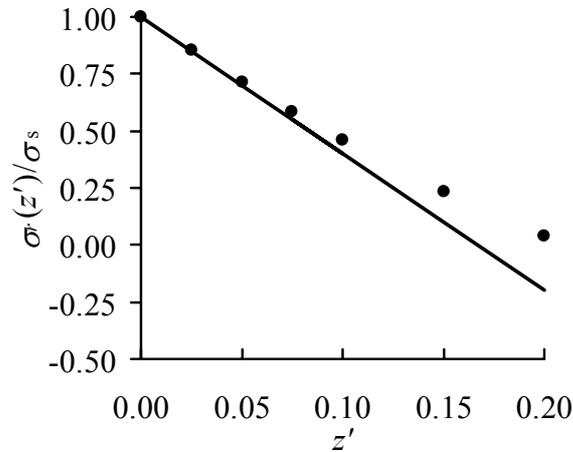


Figura 3.2. Representação gráfica da linearização do perfil de tensões residuais próximas à superfície.

Escrevendo a Equação 3.7 para o domínio da espessura do corpo-de-prova ( $h$ ), resulta:

$$\sigma_r(z) = \sigma_s \cdot (S \cdot z + 1) \quad \text{Equação 3.8}$$

$$S = \frac{-6}{h} \quad \text{Equação 3.9}$$

Substituindo a Equação 3.8 na Equação 3.2, a integral apresenta solução analítica, expressada pela Equação 3.10:

$$K_r = \frac{Y}{\pi \cdot a^{1/2}} \cdot \sigma_s \cdot (2 \cdot S \cdot a^2 + \pi \cdot a) \quad \text{Equação 3.10}$$

Deste modo, a equação que prevê a resistência mecânica de um material com tensão residual macroscópica, Equação 3.5, pode ser escrita como segue:

$$\sigma_{ta} = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot a^{1/2}} - \sigma_s \cdot \left( \frac{2 \cdot S}{\pi} \cdot a + 1 \right) \quad \text{Equação 3.11}$$

Todos os parâmetros da Equação 3.11, com exceção do tamanho do defeito natural ( $a$ ), podem ser determinados experimentalmente. O valor de ' $a$ ' pode então ser calculado por métodos iterativos.

Numa situação limite, onde se cumpram as seguintes hipóteses: a) o tamanho do defeito natural do produto tensionado seja igual ao do produto sem tensões,  $a = a_o$ ; b) a tensão de compressão na superfície seja constante ao menos ao longo de uma profundidade equivalente ao tamanho do defeito,  $S = 0$  para  $0 \leq z \leq a$ , a equação 3.11 se reduz a sua forma mais simples, descrita pela Equação 2.3.

Porém, para o caso do porcelanato, estas hipóteses não se cumprem, principalmente por que o tamanho do defeito natural do produto temperado é presumivelmente maior que do produto sem tensões, como consequência da deterioração microestrutural indicado na Seção 3.1 e no Capítulo 2. A Figura 3.3 ilustra esta situação. Nesta figura,  $\sigma_o^*$  representa a resistência mecânica do material sem tensões residuais com o mesmo tamanho do defeito do material temperado.

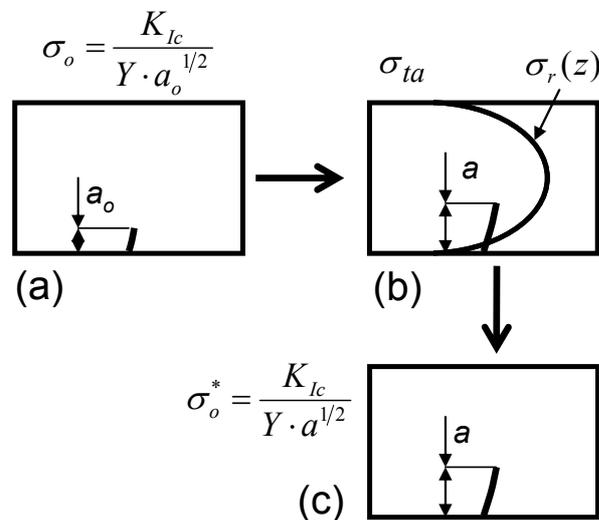


Figura 3.3 Resistência mecânica aparente do material em distintas configurações: (a) material com deterioração microestrutural e sem tensões residuais; (b) material com deterioração microestrutural aumentada e tensões residuais; (c) material com deterioração microestrutural aumentado e sem tensões residuais.

Numa outra situação limite, onde o material não exibe tensão residual macroscópica na superfície,  $\sigma_s = 0$ , a Equação 3.11 se reduz à equação de Griffith, Equação 3.1.

### 3.3 Procedimento Experimental

A aplicação do modelo matemático foi realizada com os dados obtidos e descritos de acordo com o Capítulo 2. No entanto, a Equação 3.11 necessita do valor da tenacidade à fratura para a condição sem tensões residuais macroscópica. Esta propriedade foi determinada pelo método SENB (*Single-Etched-Notch-Been*), resultado num valor médio de  $(1,55 \pm 0,04) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , para 10 corpos-de-

prova ensaiados. O entalhe ( $a_c$ ) nos corpos de prova foi realizado à 40% da espessura seguindo o mesmo procedimento de corte empregado no ensaio de determinação da tensão residual macroscópica (Seção 2.2.3.1). Valores entre 1,3 a 2,0 MPa.m<sup>1/2</sup> são freqüentemente encontrados em trabalhos da literatura tanto para composições de porcelanato<sup>20,77</sup> quanto porcelana triaxial<sup>22,78</sup>, sendo que valores entre 1,5 e 1,8 MPa.m<sup>1/2</sup> são mais normais, e comparáveis, para as condições de composição, tamanho de partícula, processamento e método de ensaio similares ao realizado neste estudo. A espessura dos corpos-de-prova e tamanho do entalhe satisfaz o critério de deformação plana (Equação 3.12), a partir da qual a tenacidade à fratura é constante em relação à espessura.

$$h, a_c > 2,5 \cdot \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_f} \right) > 1,3mm \quad \text{eq. 3.12}$$

### 3.4 Resultados e Discussão

#### 3.4.1 Tensão Residual na Superfície

Na Figura 3.4, representa-se a tensão residual na superfície em função da velocidade de resfriamento entre 850-650°C. Observa-se um comportamento tipicamente linear, no qual a tensão residual cresce à medida que o material é resfriado mais rapidamente ao longo da zona que ocorre a têmpera. O ponto correspondente ao resfriamento E7 apresenta um valor de tensão residual abaixo da tendência esperada. Neste caso particular, os corpos-de-prova se rompem a profundidades do entalhe de cerca de 1/3 da espessura, o que comprometeu a precisão desse resultado, tal como se relatou na Seção 2.3.1.

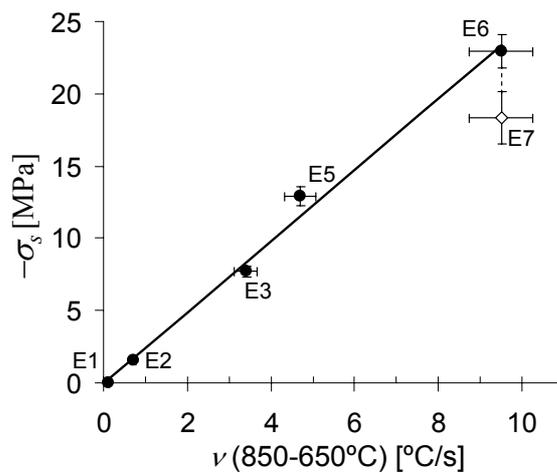


Figura 3.4. Tensão residual macroscópica na superfície ( $\sigma_s$ ) em função da velocidade de resfriamento ( $\nu$ ) entre 850-650°C.

Combinando as Equações 2.1 e 2.2 a inclinação da reta observada na Figura 3.4 representa uma relação entre  $\alpha$ ,  $E$ ,  $h$ ,  $\nu$  e  $D_v$ . Foram determinados experimentalmente  $\alpha_{625-750} = (43 \pm 2) \times 10^{-7} \text{C}^{-1}$ ,  $E = 49 \pm 1 \text{ GPa}$ ,  $h = (6,20 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ m}$  e considerando  $\nu = 0,2$ , a difusividade térmica corresponde a única variável desconhecida, de modo que pôde ser calculada:  $D_v = (3,4 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ . Este resultado está dentro de valores esperados para materiais cerâmicos baseados em silicatos<sup>50</sup>, o que evidencia uma vez mais a semelhança entre a têmpera que ocorre no porcelanato com a têmpera dos vidros.

### 3.4.2 Resistência Mecânica à Flexão

Na Figura 3.5, representa-se o gráfico da resistência mecânica ( $\sigma_{ta}$ ) em função da tensão residual na superfície ( $-\sigma_s$ ). Dado que a tensão é de compressão, espera-se um aumento da resistência mecânica em todos os casos. A linha traçada corresponde ao valor teórico que seria esperado segundo a Equação 3.11, para  $a = a_o$ . O desvio apresentado corresponde à deterioração microestrutural provocada pelas partículas de quartzo conforme se apresentou na Seção 2.3.2.

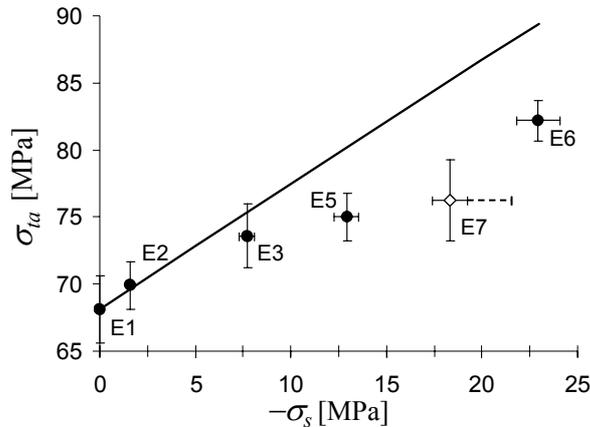


Figura 3.5. Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_{ta}$ ) em função da tensão residual na superfície ( $-\sigma_s$ ); a linha traçada corresponde ao valor teórico de acordo com a Equação 3.11, para  $a = a_o$ .

### 3.4.3 Estimativa do Tamanho do Defeito Natural.

O gráfico da Figura 3.6 representa o tamanho do defeito natural  $a$ , calculado a partir da Equação 3.11, em função da velocidade de resfriamento média entre 850-650 °C e 650-500°C. O tamanho do defeito natural para o material sem tensões residuais macroscópicas, resultado do resfriamento mais lento (E1), foi de ~130  $\mu\text{m}$ . Valores típicos reportados por outros autores<sup>17,20,22</sup> estão compreendidos

entre 100 e 200  $\mu\text{m}$ . Observa-se que o tamanho do defeito natural cresce à medida que aumenta a velocidade média do resfriamento. Em nenhum caso foram determinados tamanhos de defeito menores que aquele relativo ao resfriamento lento. Este fato representa uma condição necessária para a validação do modelo matemático empregado. Por outro lado, taxas de resfriamento até 3,2  $^{\circ}\text{C/s}$  (E3) não causaram mudanças significativas no tamanho do defeito. Provavelmente até este ponto a tensão de tração durante o resfriamento foi menor que aquela necessária para produzir crescimento subcrítico de trinca.

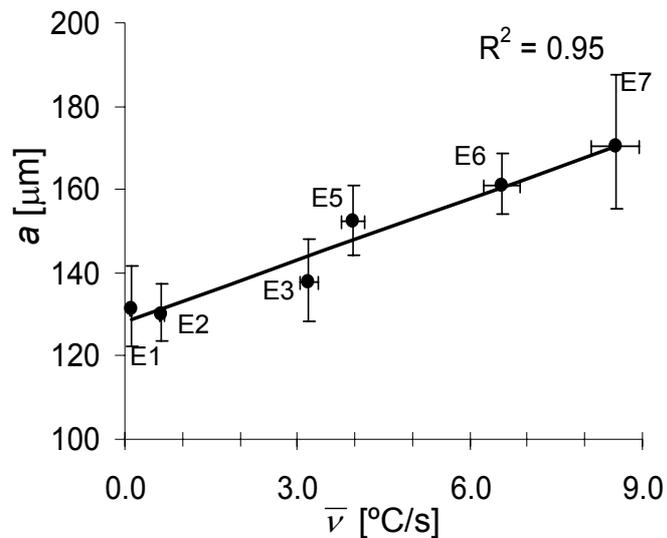


Figura 3.6. Tamanho do defeito natural  $a$  calculado a partir da Equação 3.11 em função da velocidade de resfriamento média entre 850-650 $^{\circ}\text{C}$  e 650-500 $^{\circ}\text{C}$ .

Os defeitos microestruturais em porcelanato são predominantemente gerados após a temperatura de transição vítrea da matriz. Apesar das partículas cristalinas limitarem o crescimento do tamanho do defeito natural<sup>51</sup>, as partículas de quartzo se desprendem da matriz e podem causar o efeito contrário, principalmente partículas maiores que aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ <sup>52,53</sup>. Além disso, a presença de tensão de tração na superfície representa uma condição favorável ao crescimento do tamanho do defeito natural. Quanto mais rápida a velocidade de resfriamento entre 650–500 $^{\circ}\text{C}$ , maior será a magnitude das tensões. Os gradientes térmicos necessários para o desenvolvimento da tensão residual macroscópica, entre 850-650 $^{\circ}\text{C}$  não são completamente eliminados durante a transformação alotrópica do quartzo. Então, a velocidade de resfriamento média entre 850-650 $^{\circ}\text{C}$  e 650-500 $^{\circ}\text{C}$  representa, indiretamente, a magnitude das tensões de tração na superfície.

### **3.5 Considerações Finais do Capítulo**

O porcelanato exibe um aumento de resistência mecânica como consequência das tensões residuais macroscópicas produzidas por um processo de têmpera similar ao que ocorre nos vidros. No entanto, este aumento é menor que o esperado como consequência da deterioração microestrutural apresentado pelo material. Esta deterioração é devido a um crescimento subcrítico das trincas que se formam no material auxiliadas pelas partículas de quartzo e pelas tensões térmicas de tração na superfície durante o resfriamento.

O modelo empregado permitiu estimar o tamanho do defeito natural em corpos-de-prova com tensão residual macroscópica, baseado na mecânica da fratura linear elástica. Deste modo a deterioração microestrutural causada durante a têmpera de porcelanato pôde ser quantificada e atribuída a um valor de tamanho do defeito natural.

A possibilidade de estimar a variação do tamanho do defeito natural, devido a resfriamentos rápidos, é particularmente interessante para o estudo comparativo entre diferentes composições de matéria-prima para a produção industrial de porcelanato. Desse modo, é possível projetar novas misturas para otimizar o processo de queima e as propriedades finais dessa classe de produtos.

## 4 Análise do Desenvolvimento de Tensões Residuais sobre Partículas de Quartzo em Porcelanato

### 4.1 Introdução

No presente Capítulo, apresenta-se uma análise do estado de tensões residuais microscópicas sobre as partículas de quartzo em corpos-de-prova de porcelanato, os quais foram obtidos com distintas distribuições de tamanhos de partículas de quartzo. Para a medida das tensões, empregou-se a técnica de difração de raios X (Seção 2.2.3.2) e foi determinado um valor de tensão residual microscópica resultante que pudesse ser comparado com estimativas teóricas, válidas para partículas de geometria esférica e de material isotrópico. A microestrutura também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

Na Seção 2.1.2 foi apresentado o mecanismo de desenvolvimento de tensão residual microscópica de uma partícula dispersa em uma matriz. Nesta mesma Seção, a Equação 2.4 representa a estimativa da tensão desenvolvida por partículas de geometria esférica e de material isotrópico dispersas em uma matriz infinita.

A magnitude das tensões geradas pode provocar tanto o rompimento do contato entre a matriz vítrea e as partículas ou a ruptura das partículas, dependendo de qual região apresentar a menor energia de fratura. Ito<sup>54</sup> propôs um modelo, baseado na mecânica da fratura, que pode prever o diâmetro de partícula crítica ( $d_c$ ) a partir do qual a partícula se desprenderia da matriz, Equação 4.1.

$$d_c = \frac{1}{0,15 \cdot \sin(\omega \cdot (2 - \sin \omega))} \cdot \frac{\gamma_i \cdot K_e}{(\Delta\alpha \cdot \Delta T)^2} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde:  $\gamma_i$  é a energia de fratura da matriz;  $\omega$ , a relação de tamanho de uma fissura semiesférica com o diâmetro de da partícula,  $\omega \sim 0,3$  corresponde a um valor típico calculado por Ito<sup>54</sup>.

$$K_e = \frac{1+\nu_m}{2 \cdot E_m} + \frac{1-2\nu_c}{E_c} \quad \text{Equação 4.2}$$

### 4.2 Tensões Residuais Microscópicas sobre Partículas de Quartzo em Porcelanas Triaxiais

Em geral, os trabalhos sobre porcelana triaxial que tratam do tema das tensões residuais microscópicas sobre as partículas de quartzo<sup>21,24,35</sup>, buscam correlacionar as deformações de uma

família de planos cristalográficos do quartzo ([112] ou [211]) com as propriedades mecânicas. Comparando os valores teóricos com os experimentais, relata-se a ocorrência de um alívio parcial das tensões, mas também se observa um efeito de reforço provocado pelas tensões remanescentes.

Por outro lado, para realizar correlações entre as tensões residuais e a resistência mecânica é necessário levar em consideração que as partículas de quartzo se encontram parcialmente dissolvidas<sup>24,38,55,56</sup>, o que pode provocar um aumento da distância interplanar por conta da mudança na natureza da fase vítrea interfacial.

Analisando alguns dados publicados por Hamano et al<sup>24</sup>, destaca-se o efeito da dissolução parcial das partículas de quartzo sobre a distância interplanar da família de planos [211]. Estes autores prepararam corpos-de-prova de porcelana triaxial (50% caulim, 25% feldspato, 25% quartzo) variando o tamanho de partícula de quartzo ( $D_{50} \sim 2, 7, 15, 25, 35\mu\text{m}$ , com amplitudes estreitas devido à preparação por elutrição) e a temperatura de queima (entre 1200 e 1400°C, em intervalos de 50°C e tempo de permanência de 1 h na temperatura máxima). Em seguida, determinaram a quantidade de quartzo remanescente, comparando as intensidades dos picos de difração em relação ao material cru ( $I/I_0$ ), valores compreendidos entre 0,10 e 0,84, e a distância interplanar para a família de planos [211].

A partir dos dados de Hamano et al<sup>24</sup>, na Figura 4.1 se representa um gráfico que relaciona a distância interplanar do quartzo com o diâmetro inicial da partícula de quartzo  $D_{50}$  e com uma variável definida como o produto entre a quantidade de quartzo remanescente ( $I/I_0$ ) e o diâmetro inicial das partículas ( $D_{50}$ ), Equação 4.3:

$$X = D_{50} \cdot \frac{I}{I_0}$$

Equação 4.3

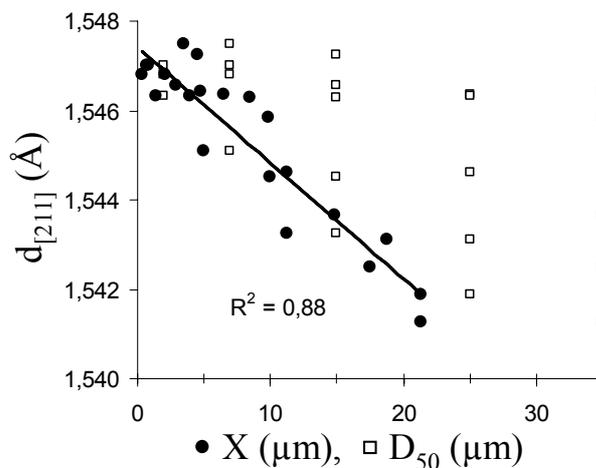


Figura 4.1. Variação da distância interplanar do quartzo ( $d_{[211]}$ ) em função do diâmetro inicial da partícula de quartzo ( $D_{50}$ ) e do produto entre  $D_{50}$  e  $I/I_0$  ( $X$ ).

Estes resultados indicam que partículas de quartzo de um mesmo tamanho inicial podem apresentar distintas distâncias interplanares, dependendo do estado de dissolução destas partículas. À medida que uma partícula de quartzo se dissolve, a interface se torna rica em vidro de sílica e o quartzo remanescente apresenta maior distância interplanar. A variável  $X$  representa uma aproximação semiquantitativa do tamanho das partículas remanescentes. Mesmo que a tensão residual microscópica não seja uma função do diâmetro da partícula (Equação 2.4) observa-se uma boa correlação com a variável  $X$ , por causa das alterações na natureza da interface (principalmente: coeficiente de expansão térmica linear e espessura da região interfacial rica em vidro de sílica em relação ao tamanho da partícula).

### 4.3 Procedimento de Cálculo para a Estimativa da Tensão Residual Microscópica Equivalente Isotrópica

O método desenvolvido consiste em utilizar os valores de deformação de dois picos de difração para o cálculo do volume da célula unitária tensionada. Para o caso do sistema hexagonal, o volume pode ser determinado a partir dos parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ conforme a Equação 4.4.

$$V = 0,866 \cdot a^2 \cdot c \quad \text{Equação 4.4}$$

Os parâmetros podem ser calculados a partir da equação que descreve as relações geométricas entre os parâmetros de rede e as distâncias entre os planos cristalográficos<sup>57,58</sup>, Equação 4.5, onde ‘h’, ‘k’ e ‘l’ são os índices de Müller.

$$\frac{1}{d^2_{[hkl]}} = \frac{4}{3} \cdot \left( \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 4.5.}$$

As distâncias interplanares podem ser calculadas por difração de raios x aplicando a lei de Bragg, Equação 2.7. Neste caso, é necessário utilizar a informação de dois planos para estabelecer um sistema de duas equações e duas incógnitas. Para o quartzo, os planos mais adequados são o [112] e o [211], pois são aqueles que, com intensidade suficiente para a determinação da posição, difratam a ângulos mais altos, o que minimiza os erros experimentais<sup>27</sup>.

Uma vez calculado o volume da célula unitária, pode-se determinar a expansão ou retração ( $\varepsilon_v$ ) experimentada pelo cristal devido às tensões residuais, Equação 4.6.

$$\varepsilon_v = \frac{V - V_o}{V_o} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde:  $V_o$  é o volume da célula unitária característica do material (sem tensões residuais).

Por outro lado, o volume da célula unitária pode ser escrito de uma forma mais específica, considerando as possibilidades de deformação, conforme a Equação 4.7

$$V = 0,866 \cdot a_o^2 \cdot (1 + \varepsilon_a)^2 \cdot c_o \cdot (1 + \varepsilon_c) = V_o \cdot (1 + \varepsilon_a)^2 \cdot (1 + \varepsilon_c) \quad \text{Equação 4.7}$$

Como o quartzo apresenta comportamento anisotrópico, as deformações em 'a' e 'c' são distintas. No entanto, pode-se definir uma deformação linear equivalente  $\varepsilon$ , como aquela deformação isotrópica que conduziria uma mesma variação de volume que a Equação 4.7.

$$V = V_o (1 + \varepsilon_a)^2 \cdot (1 + \varepsilon_c) = V_o \cdot (1 + \varepsilon)^3 \quad \text{Equação 4.8}$$

Este procedimento é o mesmo que se utiliza para o cálculo do coeficiente de expansão térmica linear de um material anisotrópico policristalino. Combinando as equações 4.6 e 4.8, determina-se a deformação linear equivalente associada à partícula:

$$\varepsilon = (1 + \varepsilon_a)^{2/3} \cdot (1 + \varepsilon_c)^{1/3} - 1 = (1 + \varepsilon_V)^{1/3} - 1 \quad \text{Equação 4.9}$$

Assim, a estimativa da tensão isotrópica equivalente sobre a partícula cristalina se obtém aplicando a lei de Hooke para estado axial de tensões, como segue:

$$\sigma_{rr}^{eq} = \varepsilon \cdot E \approx \sigma_{rr} \quad \text{Equação 4.10}$$

#### 4.4 Procedimento Experimental

Os ensaios foram realizados com uma composição de porcelanato composta por aproximadamente 50% de albita, 30% de caulinita, 20% de quartzo, alterando-se o tamanho de partícula do quartzo. Como fonte de albita e caulinita se utilizou um feldspato sódico flotado (Kaltun) e o caulim Super Standar Porcelain (Imerys), respectivamente. Utilizaram-se 4 tipos de quartzo: SE8, SE12, SE100 e SE500 (Sibelco). As composições químicas destas matérias-primas estão detalhadas na

Tabela 4.1. As distribuições de tamanho de partículas estão apresentadas na Figura 4.2. Entretanto, as distribuições de tamanho de partícula do quartzo na mistura de partida são levemente diferentes que as correspondentes à fonte de quartzo empregada, já que aproximadamente 17% do total de quartzo da composição é proveniente do feldspato.

Tabela 4.1. Composição química e mineralógica dos materiais utilizados (% em massa)

	Caulim	Quartzo	Feldspato
SiO <sub>2</sub>	47	98,9	68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	0,51	19,2
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,01	10,9
K <sub>2</sub> O	0,80	0,06	0,23
CaO	0,10	0,03	1,1
Otros	0,64	0,11	0,34
P.F.	13,0	0,27	0,14
Caulinita	93	1	0
Albita	1	0	91
Quartzo	1	98	6
Outros	5	1	3

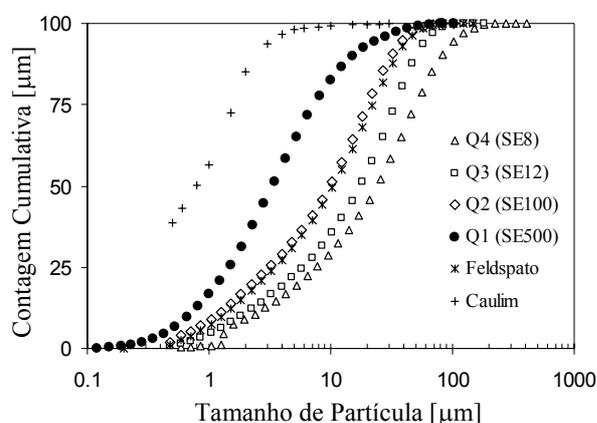


Figura 4.2. Distribuição de tamanho de partículas dos materiais empregados.

As correspondentes misturas (PQ1, PQ2, PQ3 e PQ4) foram dosadas e homogeneizadas por via úmida durante 45 min em dispersor de alta velocidade e posteriormente secas por atomização em escala piloto. Entre as misturas, PQ2 corresponde com mais exatidão a uma composição tipicamente industrial. Os corpos-de-prova de 80x20x7 mm foram prensados com 45 MPa e 5,5% de umidade (base seca). Posteriormente, foram secos em estufa a 110°C até massa constante, queimadas em forno

elétrico laboratorial tipo câmara com taxa de aquecimento de 70 °C/min, entre 25 e 500 °C, e 25 °C/min, entre 500 e 1230 °C, com tempo de permanência na temperatura máxima de 6 min, seguido por resfriamento natural do forno. A temperatura máxima aplicada (1230°C) corresponde à obtenção da máxima densificação. Somente para a composição PQ1 (quartzo mais fino) a queima foi realizada a 1220°C, para manter a condição de máxima densificação.

Com os pós dos corpos-de-prova obtidos após a queima, determinou-se a composição mineralógica por método de Rietveld<sup>59</sup>, utilizando padrão interno de fluorita (CaF<sub>2</sub>). Com os corpos-de-prova inteiros foram determinados os deslocamentos dos picos de difração para os planos [112] e [211] do quartzo, utilizando um difratômetro (Broker AXS, D8 advance) e as seguintes condições experimentais: radiação K( $\alpha_1 + \alpha_2$ )Cu, tempo de leitura de 1s para cada 0,01° entre 10° e 70° (2 $\theta$ ) e padrão interno de coríndon 1976-NIST. Com dois corpos-de-prova para cada mistura se determinaram as curvas de expansão térmica linear entre 100°C e 950°C em dilatômetro (Netzsch DIL 402C) com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Por fim, as microestruturas da superfície transversal polida foram observadas por microscopia eletrônica de varredura.

## 4.5 Resultados e Discussão

### 4.5.1 Composição Mineralógica do Produto Queimado

Na Tabela 4.2, mostram-se as composições mineralógicas obtidas (expressas por fração volumétrica,  $\phi$ ) e a relação entre a massa final e inicial de cada componente ( $\eta$ ), já descontada a perda ao fogo. Com relação à mulita,  $\eta$  representa a relação entre a quantidade formada e a quantidade que poderia ser formada teoricamente a partir da caulinita, considerando mulita primária 2:1 (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>), conforme sugere Lee et al<sup>79</sup>, e a alumina como reagente limite.

Tabela 4.2 Composição mineralógica final das composições e a relação entre a massa final e inicial de cada componente ( $\eta$ ).

	vidro	albita		quartzo		mulita	
	$\phi_{vi}$	$\phi_a$	$\eta$	$\phi_q$	$\eta$	$\phi_M$	$\eta$
PQ1	0,66	0,07	0,14	0,16	0,82	0,114	0,88
PQ2	0,67	0,04	0,08	0,18	0,91	0,107	0,83
PQ3	0,65	0,04	0,08	0,20	1,0	0,106	0,83
PQ4	0,65	0,04	0,08	0,20	1,0	0,110	0,88
Erro	0,02	0,005		0,01		0,01	

Observa-se que no produto final ainda existe albita que não completou a fusão, como consequência do curto tempo de permanência na temperatura máxima de queima, apesar da queima ter sido realizada a 1230°C. Como a composição PQ2 foi a única que queimada a 1220°C, observa-se uma maior quantidade de albita residual. Entretanto, para esta composição praticamente 20% do quartzo se dissolveu, devido ao seu menor tamanho de partícula. Além disso, à medida que aumenta o tamanho de partícula do quartzo, sua dissolução diminui, sendo desprezível para os quartzos das composições PQ3 e PQ4. Com respeito à quantidade de mulita formada, pode-se dizer que foi praticamente a mesma proporção para as 4 composições estudadas, apresentando uma conversão de aproximadamente 85% para todos os casos.

#### 4.5.2 Tensão Residual Microscópica sobre as Partículas de Quartzo.

Na Tabela 4.3, apresentam-se os dados obtidos para as distâncias interplanares e deformações das células unitárias do quartzo e também o valor da tensão isotrópica equivalente, Equação 4.10, para os corpos-de-prova ensaiados.

Tabela 4.3. Distâncias interplanares e deformações das células unitárias do quartzo e valor da tensão isotrópica equivalente, Equação 4.10, para os corpos-de-prova ensaiados.

	$d_{112}^{ii}$	$d_{211}^{ii}$	$\varepsilon_a$	$\varepsilon_c$	$\varepsilon$	$\sigma_{rr}^{eq}$
	[Å]		x 10 <sup>3</sup>			[MPa]
PQ1	1,8250	1,5500	5,899	1,512	4,434	346
PQ2	1,8229	1,5477	4,290	0,879	3,152	246
PQ3	1,8227	1,5460	2,969	2,304	2,747	214
PQ4	1,8201	1,5435	1,300	1,180	1,260	98

Primeiramente, observa-se que os valores de tensão residual diminuem à medida que aumenta o tamanho da partícula de quartzo, devido à relaxação das tensões das partículas de maior diâmetro. Caso não tivesse ocorrido relaxação de tensões, caberia esperar tensões de aproximadamente 580 MPa, segundo a Equação 2.4 (considerando:  $E_c = 78 \text{ GPa}^{22}$ ,  $E_m = 70 \text{ GPa}^{30}$ ,  $\nu_c = \nu_m = 0,2^{22}$ ,  $\Delta T' = 730^\circ\text{C}^{22,56}$ ,  $\alpha_{c(20-750^\circ\text{C})} = 203 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1(60)}$ ,  $\alpha_{m(20-750^\circ\text{C})} = 74 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1(28)}$ ). Sob estas condições, o diâmetro crítico previsto pela Equação 4.1 (considerando  $\gamma_i = 3,5 \text{ J/m}^2$ ) estaria próximo de 10  $\mu\text{m}$ . Por um lado poderia-se supor facilmente que as partículas com diâmetro  $>10 \mu\text{m}$  estariam totalmente desprendidas da matriz ( $\sigma_{rr} = 0$ ) enquanto que as de diâmetro  $<10 \mu\text{m}$  apresentariam tensões de aproximadamente 580 MPa. Mesmo que esta hipótese justifique em parte a tendência de redução da tensão residual em

função do tamanho de partícula, na realidade os fenômenos são mais complexos. Muitas partículas com tensões de 580 MPa poderiam estar rompidas<sup>35</sup>, o que supõe uma relaxação parcial das tensões. A Figura 4.3 mostra os picos de difração para o plano [112] do quartzo. A linha contínua representa o ângulo de difração para o material não tensionado e a linha pontilhada a posição que seria esperada para materiais com tensões de 580 MPa. A forma dos picos de difração não parece indicar que sejam compostos por dois tipos de partículas:  $\sigma_{rr} = 580$  MPa e  $\sigma_{rr} = 0$ . Provavelmente existam partículas parcialmente desprendidas ou rompidas, apresentando tensões residuais intermediárias, o que poderia ser confirmado devido às larguras dos picos.

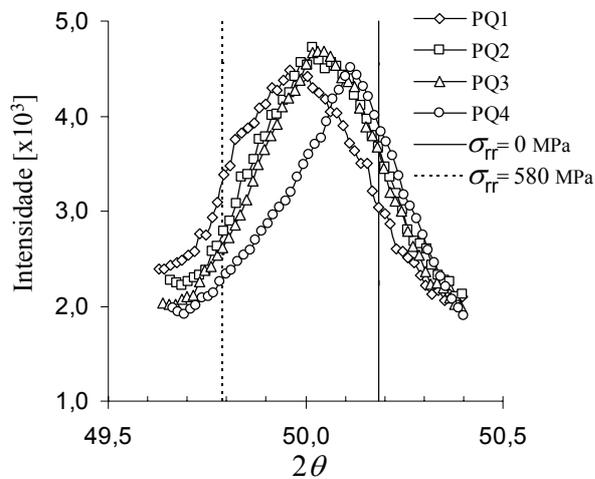


Figura 4.3. Picos de difração do quartzo para os corpos-de-prova ensaiados (plano [112]).

As partículas de menor tamanho (maior estado de tensões, Tabela 4.3) apresentam elevados estados de dissolução e portanto uma interface com uma fase vítrea rica em sílica (menor  $\alpha$ ), o que contribui para o aumento no estado de tensões. Provavelmente o efeito da dissolução das partículas de quartzo na composição PQ1 seja mais significativo do que nas demais composições e mais significativo do que a maior quantidade de partículas abaixo de 10  $\mu\text{m}$ .

#### 4.5.3 Origem das Tensões Residuais Microscópicas: Análise a partir da Expansão Térmica Linear

Com o objetivo de melhorar a compreensão da origem das tensões residuais microscópicas sobre as partículas de quartzo, realizaram-se verificações experimentais sobre os coeficientes de expansão térmica linear dos corpos-de-prova queimados obtidas a partir das composições testadas. Com os resultados obtidos, pode-se estimar a contribuição aportada pelas partículas de quartzo e

determinar a temperatura a partir da qual se originam as tensões microscópicas. Por fim, pode-se calcular teoricamente as tensões com a Equação 2.4 e comparar com os resultados experimentais.

#### 4.5.3.1 Coeficiente de Expansão Térmica Linear dos Corpos-de-Prova Queimados

Na Figura 4.4 representam-se os resultados dos coeficientes de expansão térmica linear dos corpos-de-prova queimados em função da temperatura. Esses coeficientes foram calculados a partir de 100°C em intervalos de 50°C ( $\Delta T^* = T_2 - T_1$ ) através da inclinação da curva de expansão térmica. Para temperaturas superiores a 500°C, o  $\Delta T^*$  considerado foi reduzido para 25°C, para não atenuar as grandes variações dimensionais provocados pela transformação alotrópica do quartzo. Nesta figura, também se representa no eixo secundário a curva de expansão térmica para a composição PQ2.

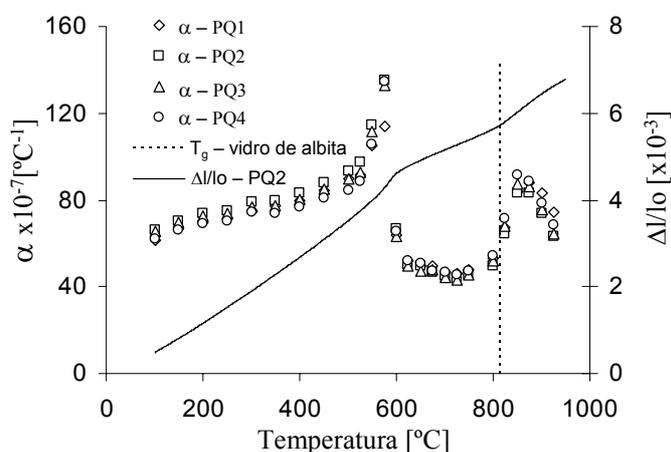


Figura 4.4. Coeficientes de expansão térmica linear dos corpos-de-prova e curva de expansão térmica para a composição PQ2.

Em todos os casos,  $\alpha$  cresce com a temperatura, apresentando um pico máximo em  $\sim 575^\circ\text{C}$ , devido à transformação alotrópica do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ . Este comportamento é característico de composições contendo esta fase. Como a composição PQ1 contém menos quartzo residual, o pico observado é mais baixo que os demais. Como o quartzo- $\beta$  praticamente não expande, observa-se uma acentuada diminuição nos valores de  $\alpha$  após a transformação alotrópica do quartzo, e que assume valores ainda mais baixos que aqueles obtidos entre 100 e 500°C. A partir da curva de expansão térmica da composição PQ2 observa-se tanto a região da transformação alotrópica do quartzo ( $\sim 573^\circ\text{C}^{60}$ ) como a região da transformação vítrea ( $T_g$ ) do vidro de albita ( $\sim 815^\circ\text{C}^{28}$ ).

Voltando às curvas de  $\alpha$  (Figura 4.4.), observa-se que em  $\sim 750^\circ\text{C}$  o coeficiente de expansão térmica linear volta a aumentar. Este ponto indica aproximadamente a temperatura inferior de recozimento da fase vítrea e também a temperatura a partir da qual a expansão do material é

determinada basicamente pela expansão da matriz vítrea, já que as fases cristalinas presentes começam a expandir-se mais livremente sem causar grandes alterações na dilatação do conjunto. Por outro lado, este ponto deve ser o que, durante o resfriamento, começa a originar as tensões residuais microscópicas entre as partículas cristalinas e a matriz vítrea.

#### 4.5.3.2 Estimativa do Coeficiente de Expansão Térmica Linear do Quartzo

Em muitos casos, o coeficiente de expansão térmica é uma propriedade aditiva em relação aos componentes da mistura. Dessa forma,  $\alpha$  pode ser escrito conforme a Equação 4.11.

$$\bar{\alpha}_{T_1-T_2} = \sum_i \alpha_{i(T_1-T_2)} \cdot \phi_i \quad \text{Equação 4.11}$$

onde:  $\alpha_{i(T_1-T_2)}$  são os valores dos coeficientes de expansão térmica de cada componente entre T1 e T2, e  $\phi_i$  sua respectiva fração volumétrica.

Assim como se observou na Tabela 4.2, o sistema resultante é composto por mulita, quartzo, albita não fundida e fase vítrea. Por sua vez, a fase vítrea está formada por uma parte majoritária de vidro proveniente da albita, outra proveniente da caulinita ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que não se cristalizou em mulita, e por uma pequena parte de sílica resultante da dissolução do quartzo. Pelo fato da queima ser rápida, não se dispõe de tempo suficiente para homogeneizar a composição de toda a fase vítrea. Desse modo, para o cálculo do coeficiente de expansão térmica se considerou a existência de três fases vítreas distintas (vidro de albita, vidro de caulinita e sílica amorfa). Uma vantagem desta consideração reside no fato que os coeficientes de expansão térmica do vidro de albita e da sílica amorfa são conhecidos, sendo necessário estimar apenas o  $\alpha$  do vidro proveniente da caulinita. Na Tabela 4.4 apresentam-se os valores dos coeficientes de expansão térmica dos materiais presentes no sistema.

Tabela 4.4. Valores do coeficiente de expansão térmica linear dos componentes das misturas.

Componente	$\alpha_{i(100-700)}$ [x10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> ]
Albita <sup>61</sup>	75,3
Vidro de Albita <sup>28</sup>	74
Mulita <sup>80</sup>	56,2
Vidro de Caulinita	12
Sílica Amorfa	5,5

\* calculado segundo Appen apud Navarro<sup>30</sup>

A partir dos dados da Figura 4.4 e Tabela 4.7, foi possível determinar o coeficiente de expansão térmica linear para o quartzo para cada intervalo de temperatura ( $\Delta T^* \sim 50^\circ\text{C}$ ) entre 100-750°C entre 100-750 °C. Assim, a partir da Equação 4.11, pôde-se reconstruir a curva de expansão térmica linear para o quartzo na mistura. Os resultados estão apresentados na Figura 4.5 em comparação com as curvas de expansão térmica linear do quartzo policristalino e seus respectivos parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’<sup>60</sup>.

$$\left. \frac{\Delta l}{l_0} \right|_{T_{i+1}} = \left. \frac{\Delta l}{l_0} \right|_{T_i=0} + \sum_{i=0}^i \bar{\alpha}_{T_i - T_{i+1}} (T_i - T_{i+1}) \quad \text{Equação 4.11}$$

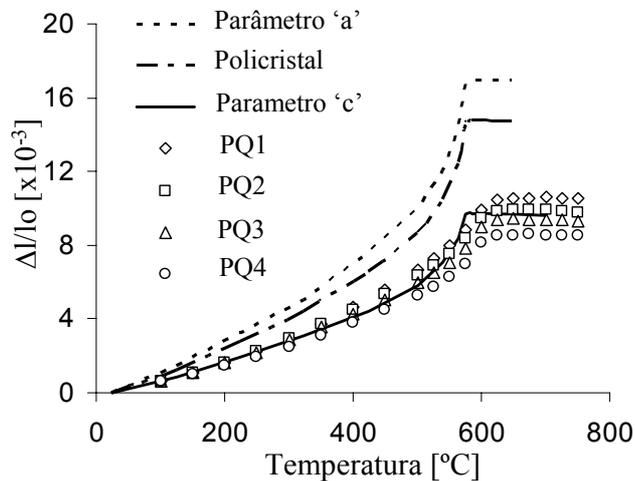


Figura 4.5. Curvas de expansão térmica linear comparativa entre: o quartzo nos corpos-de-prova nas composições estudadas, do quartzo policristalino e seus respectivos parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’<sup>60</sup>.

Esses resultados evidenciam que o quartzo presente nos corpos-de-prova de porcelanato aporta um coeficiente de expansão térmica linear correspondente ao coeficiente do parâmetro de rede ‘c’. Este fenômeno provavelmente está associado com a relaxação das tensões residuais microscópicas que proporciona a perda de contato entre partícula e matriz vítrea. Ao estimar os tamanhos críticos, Equação 4.1, correspondentes aos parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ se obtém  $d_c(a) = 6 \mu\text{m}$  e  $d_c(c) = 44 \mu\text{m}$  respectivamente. Estes valores indicam que pode haver um processo relaxação de tensões parcial e orientado pelo comportamento anisotrópico dos parâmetros de rede do quartzo. Ohya et al.<sup>62</sup> também sugerem que o comportamento anisotrópico possa determinar desprendimentos de partículas de forma orientada. Além disso, no Capítulo 2, Tabela 2.3, a análise de imagens sobre a microestrutura revelou que fissuras em partículas com tamanho a partir de  $5\mu\text{m}$ , já podiam ser observadas. Na revisão da

literatura publicada por Carty e Senapati<sup>16</sup> estes referenciam o trabalho publicado por Warshaw e Seider<sup>25</sup> no qual fissuras periféricas parciais podem ser encontradas para partículas de quartzo <10 µm e perímetro totalmente fissurado para partículas com tamanho >50 µm (esse intervalo coincide com os valores de diâmetro crítico relacionados com os parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’). Os quartzos Q2, Q3 e Q4 contêm a maior parte de suas partículas compreendidas entre 6 e 44 µm. Entretanto, o quartzo Q4 possui 30% de partículas acima de 44 µm o que justificaria a menor expansão térmica aportado pelo quartzo na composição PQ4, já que estas partículas (>44µm) estariam totalmente desconectadas da matriz. Para as partículas de tamanho pequeno, o fenômeno é mais complexo. O quartzo de menor tamanho de partícula, Q1, contém aproximadamente 70% de partículas abaixo de 6 µm, mesmo assim, sua expansão térmica, ligeiramente superior, também manifesta a mesma tendência que os outros quartzos. Este comportamento pode-se explicar por estas partículas pequenas apresentarem uma interface com uma matriz vítrea mais rica em sílica (resultado do processo de dissolução). Desse modo, o tamanho crítico para ‘a’ diminui ainda mais, já que  $\Delta\alpha$  para a Equação 4.1 seria maior. Por outro lado, as partículas com um tamanho inferior ao crítico podem estar fraturadas já que, ao não produzir desprendimento da matriz vítrea, a tensão microscópica poderia superar a tensão de fratura do quartzo.

#### 4.5.3.3 Cálculo Teórico da Tensão Residual Microscópica

Conforme os resultados da Seção anterior, a Equação 2.4 pode ser novamente empregada para estimar a tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo. Neste caso, utilizando para o quartzo o coeficiente de expansão térmica linear estimado a partir dos dados experimentais, dentro do intervalo de resfriamento também observado experimentalmente. Estes resultados são mostrados na Tabela 4.5, incluindo os valores dos erros (Er) em relação aos resultados experimentais, descritos na Tabela 4.3, e que foram calculados de acordo com a Equação 4.12.

$$Er = \sigma_{rr,calc}^{eq} - \sigma_{rr,med}^{eq} \quad \text{Equação 12}$$

Tabela 4.5. Valores calculados e medidos da tensão residual microscópica equivalente,  $\sigma_{rr}^{eq}$ , sobre as partículas de quartzo e o erro (Er) em relação aos valores medidos experimentalmente.

	$\sigma_{rr,calc}^{eq}$ [MPA]	$\sigma_{rr,med}^{eq}$ [MPA]	Er [MPA]
PQ1	318	346	-28
PQ2	272	246	+27
PQ3	241	214	+27
PQ4	193	98	+95

A equação que prevê a tensão residual microscópica, Equação 2.4, está definida para uma partícula dispersa em uma matriz infinita ( $\phi \rightarrow 0$ ). Entretanto, as composições estudadas apresentam valores de  $\phi \approx 0,2$  para as partículas de quartzo. Desse modo pode-se esperar que os valores calculados sejam ligeiramente mais elevados que os valores medidos (erros positivos). Isso explica o desvio apresentado pelas composições PQ2 e PQ3, além dos possíveis erros experimentais. Além disso, a coerência entre os valores calculados e medidos está relacionada ao fato de que estas composições apresentam a maior parte das partículas abaixo de  $\sim 44 \mu\text{m}$ . Por outro lado, a composição PQ4 mostra um maior erro por possuir muito mais partículas com tamanho superior a  $\sim 44 \mu\text{m}$ . Os resultados para a composição PQ1 evidenciam, uma vez mais, a influência que a interface rica em sílica causa no estado de tensões microscópicas sobre as partículas menores, já que os valores medidos experimentalmente são mais elevados que os previstos pelo cálculo.

#### 4.5.4 Análise das Microestruturas Formadas

A Figura 4.6 mostra a micrografia da composição PQ2, que como se indicou, é a mais próxima de uma composição de porcelanato industrial. Observa-se, com suficiente clareza, todos os componentes do sistema: porosidade fechada (P), partículas de quartzo (Q), partículas de albita (A), vidro de albita (VA), mulita primária (M) e vidro de caulinita (VC). A estes níveis de aumento não se pode distinguir a mulita primária do vidro de caulinita. Estes dois componentes dividem a mesma região, pois a caulinita, por ser o constituinte de menor tamanho de partícula e que aporta plasticidade ao material cru, se aloja entre as partículas de quartzo e albita. Pode-se identificar estas regiões ao visualizar os limites das regiões ocupadas pela matriz vítrea proveniente da albita (VA). Durante os ciclos rápidos de queima não existe tempo suficiente para que o vidro de caulim se difunda pela matriz. Uma análise por EDX, Figura 4.7a, sugere que a região ocupada pela mulita e o vidro de caulinita resulte numa composição equivalente ao caulim calcinado<sup>79</sup>. O pico de sódio detectado corresponde a uma pequena parte de vidro de albita presente na região analisada, já que as amostras não foram atacadas com ácido para remoção da fase vítrea (Lee et al<sup>79</sup>, adverte que EDXs sobre regiões de mulita podem sofrer esse tipo de interferência). Por outro lado, as regiões de vidro de albita, Figura 4.7c, também mantêm a mesma composição química que as partículas precursoras, Figura 4.7b.

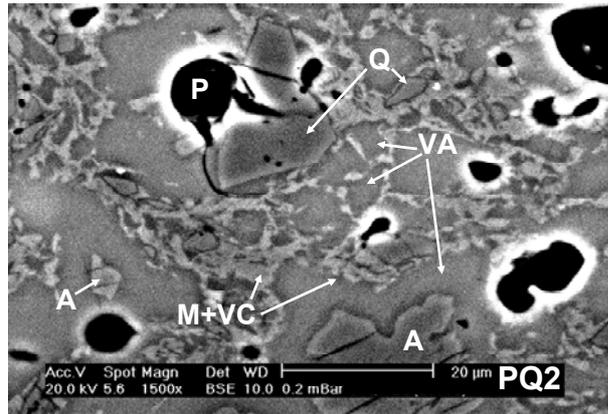


Figura 4.6. Micrografia da composição PQ2: porosidade (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA), mulita primária (M), vidro de caulinita (VC).

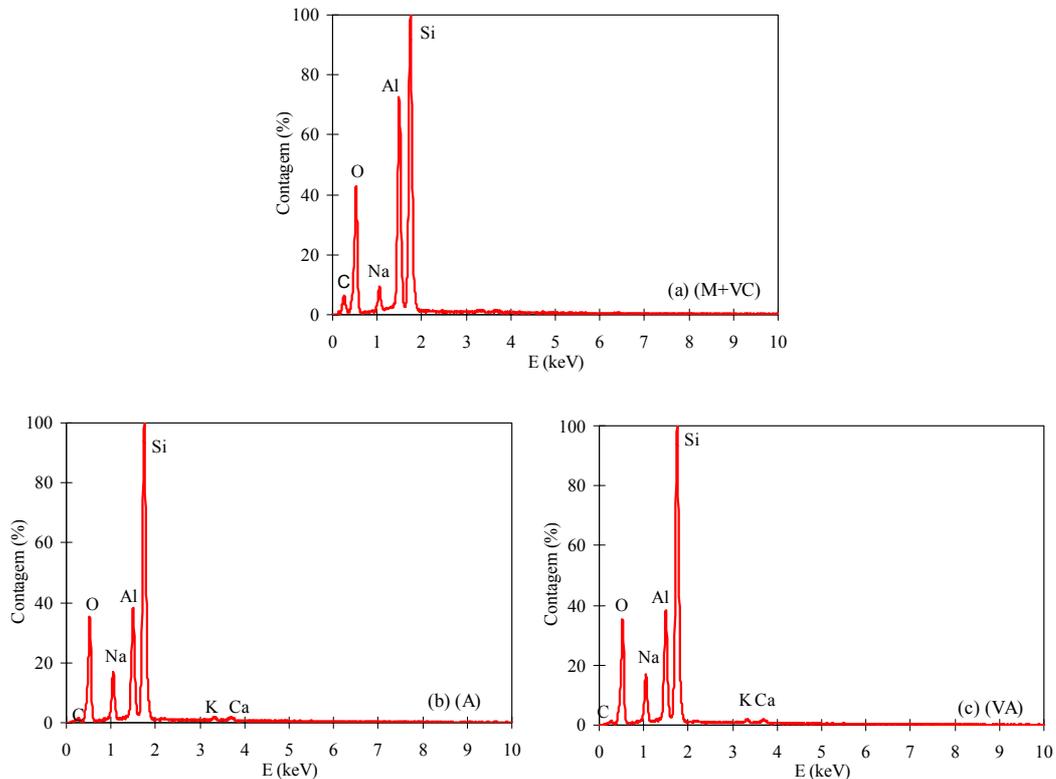


Figura 4.7. Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) predomínio de mulita+vidro de caulim (M+VC); (b) partículas remanescente de albita (A); (c) vidro de albita (VA).

Cabe destacar também que as fissuras observadas nas partículas de quartzo, a partir de um determinado tamanho, se devem principalmente ao processo de polimento que as amostras foram submetidas. Observa-se que algumas partículas de albita remanescente também estão fissuradas, inclusive sem desenvolver tensão residual significativa (<5 MPa, Equação 2.4). Entretanto, é mais

fácil romper uma partícula que já se encontra tracionada, como as partículas de quartzo, que partículas não tensionadas. As deteriorações microestruturais a nível da interface, fissuras periféricas, são efeitos provocados pelas elevadas tensões residuais entre partícula de quartzo e a matriz. Entretanto o que se observa na micrografia é um efeito maximizado pelo processo de polimento. Neste caso não se observa fissuras periféricas ao redor das partículas de albita.

A discussão exposta no parágrafo anterior se aplica à seqüência de micrografias mostradas na Figura 4.8, observadas a 750x, para todas as composições: PQ1, PQ2, PQ3 e PQ4. As diferenças mais significativas entre elas estão relacionadas com: (a) a distribuição de tamanho de partícula do quartzo; (b) a maior dispersão dos cristais de mulita associada a maior superfície específica aportada pelo quartzo conforme diminui o tamanho de partícula. Diferenciam-se bem estes efeitos, principalmente ao comparar a composição PQ1 com as demais composições. À medida que aumenta o tamanho de partícula do quartzo, observam-se mais fissuras periféricas, mais fissuras transgranulares e em casos mais extremos, com em PQ4, partículas desprendidas ou arrancadas.

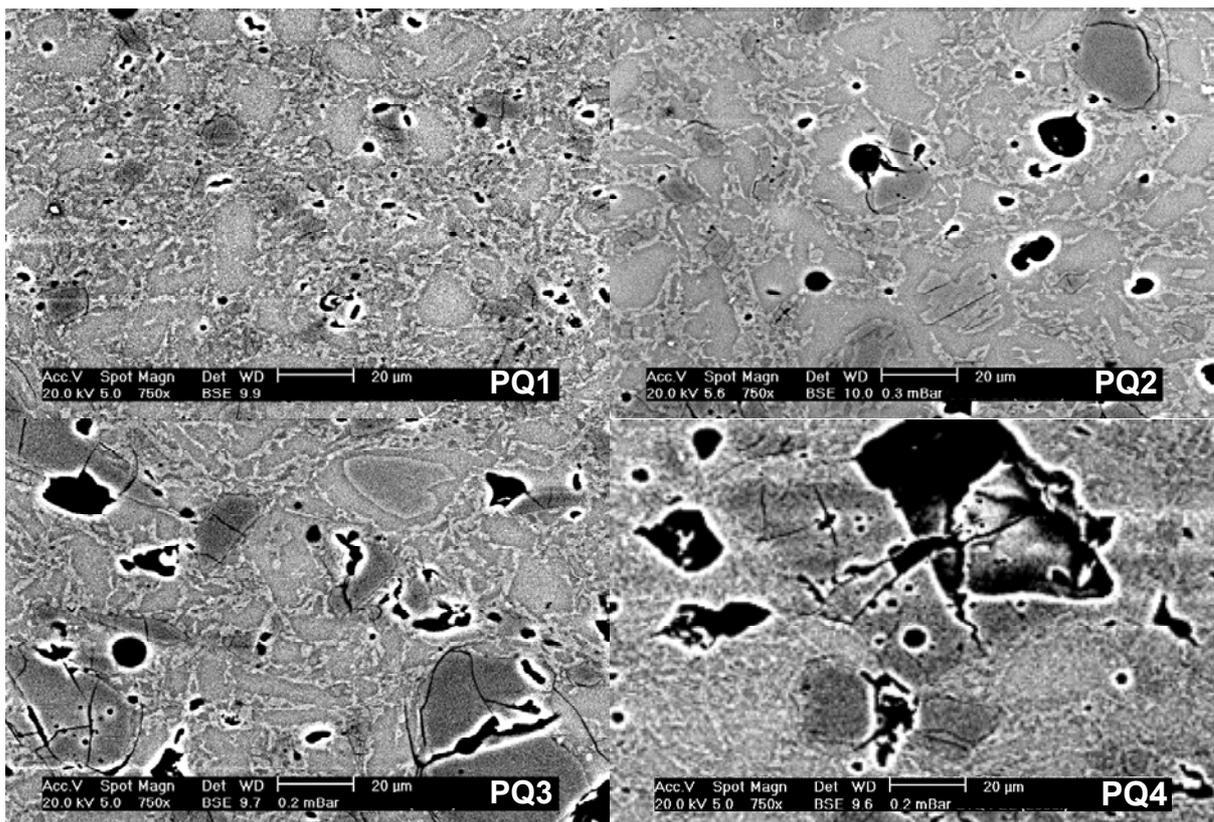


Figura 4.8. Micrografias dos corpos-de-prova para as composições PQ1, PQ2, PQ3 e PQ4.

## 4.6 Considerações Finais do Capítulo

A tensão residual sobre as partículas de quartzo foi medida por difração de raios X, para corpos-de-prova de porcelanato. O método desenvolvido para quantificar estas tensões utiliza a informação do deslocamento de duas famílias de planos cristalinos, o que resultou ser mais robusto ao interpretar os resultados.

As observações microestruturais revelaram que o porcelanato, devido ao rápido ciclo de queima, mantém uma forte identidade com relação ao empacotamento e densificação das partículas na etapa de compactação. Trata-se de um sistema onde as fases vítreas presentes permanecem praticamente sem difundir-se entre si, o que deve ser levado em consideração ao estimar o coeficiente de expansão térmica linear do quartzo.

O quartzo nas composições de porcelanato apresenta um coeficiente de expansão térmica equivalente ao coeficiente do parâmetro de rede 'c', que é menor que o coeficiente atribuído ao quartzo policristalino. Ao considerar esta informação no cálculo teórico da tensão residual, os resultados demonstram uma clara coerência com os valores determinados experimentalmente. Entretanto, nos casos nos quais os valores teóricos se desviam mais, isso se deve a dois fatores distintos: (a) avançado estado de dissolução das partículas de quartzo pequenas que faz alterar a natureza da interface partícula-matriz considerada no cálculo; (b) distribuições de tamanho de partícula de quartzo que contém elevada fração acima do tamanho crítico, para o parâmetro 'c' (estimado em torno de 44  $\mu\text{m}$ ). Estes resultados indicam que o comportamento anisotrópico determina o desprendimento das partículas de quartzo em relação à fase vítrea.

## **5 Efeito do Tamanho das Partículas de Quartzo sobre o Comportamento Mecânico de Porcelanato Submetido a Diferentes Taxas de Resfriamento**

### **5.1 Introdução**

Nos Capítulos 2 e 3 constatou-se que o porcelanato é um produto susceptível a desenvolver um perfil de tensão residual macroscópica quando resfriado rapidamente, tal qual uma têmpera térmica em vidros<sup>29,30</sup>. Apesar de ser observado um aumento nos valores de resistência mecânica, esse aumento não chega a ser compatível com o esperado teoricamente, já que se observou um processo simultâneo de aumento no tamanho do defeito natural de Griffith. O aumento no tamanho do defeito natural está atribuído ao crescimento subcrítico de trinca que é potencializado pelo desprendimento das partículas de quartzo na presença de gradientes térmicos durante o resfriamento.

No presente Capítulo pretende-se determinar a influência do tamanho de partícula do quartzo sobre o comportamento mecânico do porcelanato submetido a dois tipos de resfriamento: lento e rápido.

### **5.2 Conceitos Teóricos Básicos**

#### **5.2.1 Tenacidade à Fratura**

A resistência mecânica de um material com tensão residual macroscópica pode ser descrita de acordo com a Equação 3.11. Esta equação se reduz à equação de Griffith quando a tensão residual macroscópica na superfície é igual a zero. A tenacidade à fratura que aparece nessa equação é um parâmetro intrínseco do material e independe da existência de tensões residuais macroscópicas. De acordo com a mecânica da fratura, a tenacidade à fratura está definida de acordo com a Equação 5.1

$$K_{Ic} = \sqrt{2 \cdot E \cdot \gamma_i} \quad \text{Equação 5.1}$$

Todos os fatores que determinam as propriedades mecânicas do porcelanato são dependentes tanto da composição quanto das características de processamento. Entretanto, a deterioração microestrutural e o estado de tensão microscópica provocado pelas partículas de quartzo também afetam decisivamente o módulo de elasticidade<sup>63</sup> e a energia de fratura, respectivamente<sup>64</sup>.

A energia de fratura está diretamente relacionada com a maior ou menor facilidade que a trinca encontra ao se propagar pelo interior do material e gera duas novas superfícies. Para o porcelanato, ao

aumentar o esforço de compressão sobre a matriz vítrea e/ou a rugosidade da superfície de fratura se esperara um aumento no valor dessa propriedade<sup>65</sup>.

### 5.2.2 Tamanho de Partícula Crítico em Função da Temperatura

A Equação 4.1, proposta por Ito<sup>54</sup>, prevê o tamanho de partícula crítico que produziria desprendimento da matriz. No Capítulo 4, evidenciou-se a possibilidade de ocorrer desprendimentos orientados em função do comportamento anisotrópico da célula unitária do quartzo em relação ao coeficiente de expansão térmica. Independentemente da velocidade de resfriamento, as tensões residuais microscópicas aumentam ao longo do resfriamento, assumindo valores máximos à temperatura ambiente. Desse modo é possível aplicar a Equação 4.1 para avaliar a evolução do tamanho de partícula crítico em função da temperatura de resfriamento. A Figura 5.1 apresenta evolução do tamanho crítico para os parâmetros de rede 'a' e 'c'<sup>60</sup> (considerando, por simplificação, que a energia de fratura da matriz não é função da temperatura,  $\gamma_{i,m} = 3,5 \text{ J/m}^2$ ).

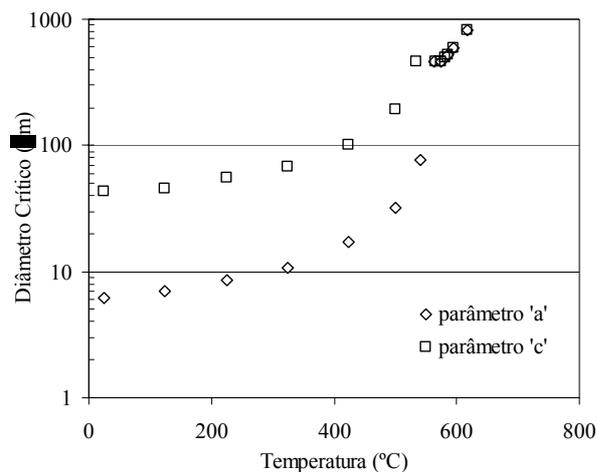


Figura. 5.1. Diâmetro crítico (Equação 4.1) das partículas de quartzo em função da temperatura de resfriamento, calculado para os parâmetros de rede 'a' e 'c'.

O tamanho crítico diminui à medida que o corpo-de-prova se resfria até atingir um valor mínimo na temperatura ambiente. Entretanto, o diâmetro crítico para o parâmetro 'a' apresenta uma acentuada diminuição entre 573 e 500 °C de ~460 μm para ~30 μm, seguindo reduzindo-se até ~6 μm a 25°C. Para o parâmetro 'c' a redução do tamanho crítico entre 573 e 500°C vai de ~460 μm para ~195 μm e assumindo valor de ~44 μm a 25°C. Quanto maior o tamanho da partícula de quartzo, mais cedo será produzido o desprendimento da matriz e, portanto, a deterioração microestrutural. Conforme

apresentado nos Capítulos precedentes, esse desprendimento aliado a tensões térmicas de tração na superfície contribui para o aumento do tamanho do defeito natural.

### 5.3 Procedimento Experimental

#### 5.3.1 Preparação das Amostras

As propriedades mecânicas foram avaliadas para corpos-de-prova das composições PQ1, PQ2, PQ3 e PQ4, preparados conforme o apresentado no Capítulo 4. Como foi comentado, cerca de 17% da fração de quartzo presente na mistura é proveniente da albita. A Figura 5.2 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas para o quartzo presente nas composições ensaiadas, assim como os valores do tamanho médio (D50) e D99. O feldspato empregado como fonte de albita apresenta uma distribuição similar ao quartzo SE100. A composição que contém o quartzo SE500 (o de menor tamanho de partículas), apresenta tamanhos máximos iguais ao da composição SE100, em função do quartzo proveniente do feldspato.

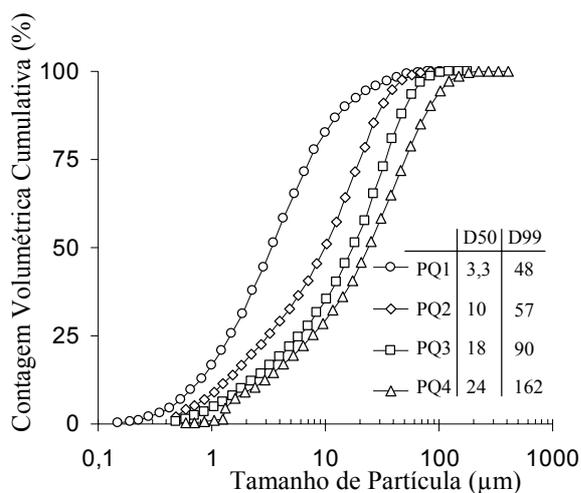


Figura 5.2. Distribuição de tamanho de partículas do quartzo presente nas composições.

A diferença em relação ao procedimento experimental descrito no Capítulo 4 é que os corpos-de-prova foram submetidos a dois tipos de resfriamentos: um deles corresponde ao resfriamento natural do forno, mais lento que o empregado na prática industrial ( $\sim 0,1$  °C/s); o outro resfriamento mais rápido que o praticado industrialmente ( $\sim 9,5$  °C/s). Estes dois tipos de resfriamento correspondem aos resfriamentos E1 e E6 respectivamente, conforme apresentado na Seção 2.2.1. Com respeito ao resfriamento E6 a única diferença foi que, nesse caso, após o desligamento do sistema de convecção natural os corpos-de-prova foram isolados termicamente para reduzir-se ainda mais a taxa de resfriamento durante a transformação alotrópica do quartzo.

### 5.3.2 Caracterização do Comportamento Mecânico dos Corpos-de-Prova

Foram realizados ensaios de resistência mecânica à flexão em três pontos de apoio tal como descrito na Seção 2.2.2. Com um corpo-de-prova de cada tipo de resfriamento, para cada composição, se mediu a tensão residual macroscópica através do método de relaxação de deformações por corte incremental (Seção 2.2.3.1). A tenacidade à fratura do material sem tensões residuais (resfriamento lento) foi determinada pelo método SENB. Para estes corpos-de-prova caracterizou-se a topografia da superfície de fratura em rugosímetro Hommelwerke (modelo T8000), observou-se a microestrutura da superfície transversal polida por MEV e caracterizou-se a porosidade da superfície polida através de microscópio ótico a 20x tomando-se 10 fotos de 550x550  $\mu\text{m}$  e análise de imagens.

## 5.4 Resultados e Discussão.

### 5.4.1 Porcelanato Submetido a Resfriamento Lento

Na Tabela 5.1 apresenta-se os resultados da caracterização mecânica das composições submetidas ao resfriamento lento: resistência mecânica a flexão ( $\sigma_f$ ); densidade relativa ( $\rho$ ); módulo de elasticidade ( $E$ ); tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ); tamanho do defeito natural ( $a_o$ ) (calculado a partir da Equação 3.1); energia de fratura ( $\gamma_i$ ) (calculada a partir de  $K_{Ic}$  e  $E$ ); tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo ( $\sigma_{rr}^{eq}$ ); módulo de Weibull ( $Wm$ ).

Tabela 5.1. Caracterização Mecânica das Composições Submetidas ao Resfriamento Lento.

Composição	D50	$\sigma_f$ (MPa)	$\rho$	$K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	E (GPa)	$a_o$ ( $\mu\text{m}$ )	$\gamma_i$ (J/m <sup>2</sup> )	$\sigma_{rr}^{eq}$ (MPa)	$Wm$
PQ1	3,3	69,8	0,977	1,49	55,2	115	19,6	346	23
PQ2	10	70,4	0,959	1,62	54,5	135	24,2	246	20
PQ3	18	63,5	0,955	1,57	49,3	155	25,0	214	37
PQ4	24	54,5	0,955	1,39	45,1	165	21,4	98	26

\*Importados da Seção 5.2.

Na bibliografia<sup>22-25</sup> se indica que a resistência mecânica de porcelanas aumenta à medida que diminui o tamanho das partículas de quartzo. Este mesmo resultado foi observado para estas composições de porcelanato, nas quais se observa um notável aumento da resistência mecânica conforme desloca-se da composição PQ4 (maior tamanho de partícula de quartzo) à PQ1 (menor

tamanho de partícula), apesar de que a composição PQ1 não segue exatamente a tendência relatada. Nas referências bibliográficas também se descreve que existe um tamanho de partícula mínimo que incrementa a resistência mecânica, abaixo do qual se produz inclusive uma inversão na tendência de reforço.

Para uma análise quantitativa do efeito individual de cada propriedade sobre o aumento da resistência mecânica, a equação de Griffith pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor explicitando  $a$ ,  $E$  e  $\gamma_i$  em 3 termos:  $z_a$ ,  $z_E$  e  $z_{\gamma_i}$  respectivamente, Equação 5.5. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 5.3.

$$\Delta\sigma_{ff} = \Delta E_j \cdot \left. \frac{\partial\sigma_f}{\partial E} \right|_{\bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j} + \Delta\gamma_{ij} \cdot \left. \frac{\partial\sigma_f}{\partial\gamma_i} \right|_{\bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j} + \Delta a_j \cdot \left. \frac{\partial\sigma_f}{\partial a} \right|_{\bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j} \quad \text{Equação 5.5}$$

$$\Delta\sigma_{ff}, \Delta E_j, \Delta\gamma_{ij}, \Delta a_j = \Delta X_j = X_j - X_{PQ4} \quad \text{Equação 5.6}$$

$$\bar{E}_j, \bar{\gamma}_j, \bar{a}_j = \bar{X}_j = \frac{X_j + X_{PQ4}}{2} \quad \text{Equação 5.7}$$

$$zX_j = \Delta X_j \frac{\partial\sigma_f}{\partial X_j}; \Delta\sigma_{ff} = \sum zX_j \quad \text{Equação 5.8}$$

onde:  $j$  é uma determinada composição,  $j = 1 \rightarrow PQ1$ ,  $j = 2 \rightarrow PQ2$ , etc... .

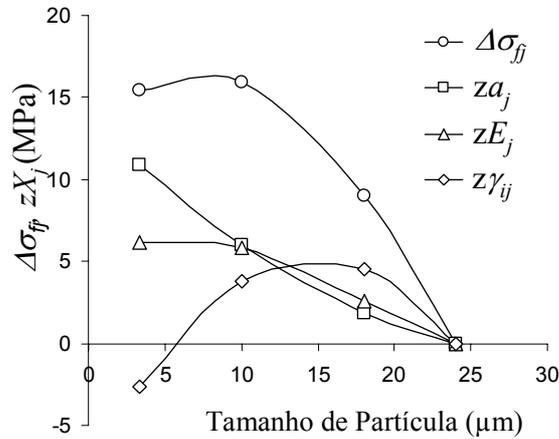


Figura 5.3. Influência de  $a$ ,  $E$  e  $\gamma_i$  sobre o incremento da resistência mecânica à flexão

Os resultados da Figura 5.3 comprovam que a variação de quaisquer dos três fatores faz alterar marcadamente o incremento da resistência mecânica. Portanto, possuem grau de importância equivalente no que diz respeito ao desenvolvimento das propriedades mecânicas.

Com relação ao tamanho do defeito natural, Bragança et al.<sup>22</sup> relatam que para porcelanas esta propriedade está relacionada com o tamanho das maiores partículas de quartzo presentes na

composição, o que foi igualmente observado para a composição PQ4 (Figura 5.2). Para distribuições de tamanho de partículas menores, o tamanho do defeito estimado é maior que o tamanho das maiores partículas da distribuição. Neste caso, Bragança et al. atribuem o tamanho do defeito natural à interconexão de microfissuras de partículas vizinhas. Tanto a presença de partículas grandes na superfície, como a interconexão de microfissuras, são dependentes de fatores probabilísticos. Desse modo, é bastante razoável a tendência da diminuição do tamanho do defeito natural à medida que se reduz o tamanho de partículas de quartzo, tal qual se observa nos resultados obtidos.

O incremento do módulo de elasticidade é uma consequência tanto do aumento da densidade relativa<sup>66</sup> (menos significativo) como da redução da deterioração microestrutural do material<sup>63</sup> (mais significativo), já que à medida que diminui o tamanho de partícula do quartzo também ocorre a diminuição da quantidade de partículas abaixo do diâmetro crítico.

A redução da tendência de aumento da resistência mecânica para a composição PQ1 está relacionada claramente com a redução da energia de fratura observada. Como se apresentou no Capítulo 4, para a composição PQ1 aproximadamente 20% do quartzo de partida se dissolveu. Esta dissolução gera ao redor das partículas desse componente uma camada rica em sílica amorfa. Por sua vez, esta camada faz aumentar a tensão de tração tanto sobre as partículas de quartzo como sobre a matriz vítrea, o que diminui o efeito de reforço das partículas de quartzo remanescentes. O estado geral de tensões residuais sobre a matriz vítrea afeta a energia de fratura do material, já que a fratura se propaga predominantemente pela matriz. Com exceção da composição PQ1, o reforço causado pelas partículas de quartzo pode ser observado indiretamente pelos valores de tensão residual microscópica medidas para estas partículas. A redução da energia de fratura em porcelanas obtidas a partir de quartzos de tamanho de partícula pequeno também foi relatada por Bragança et al.<sup>22</sup>.

Outro fator que afeta a energia de fratura está relacionado com a rugosidade da propagação da fratura. A Figura 5.4 mostra o resultado do ensaio de caracterização topográfica das superfícies de fratura das composições ensaiadas. Também estão apresentados os valores obtidos para o parâmetro Sdr, que representa o incremento de área da superfície real com relação à área projetada (1,5x1,5 mm)<sup>67</sup>. Observa-se que à medida que aumenta o tamanho de partícula do quartzo se incrementa o valor de Sdr, portanto a rugosidade da superfície de fratura.

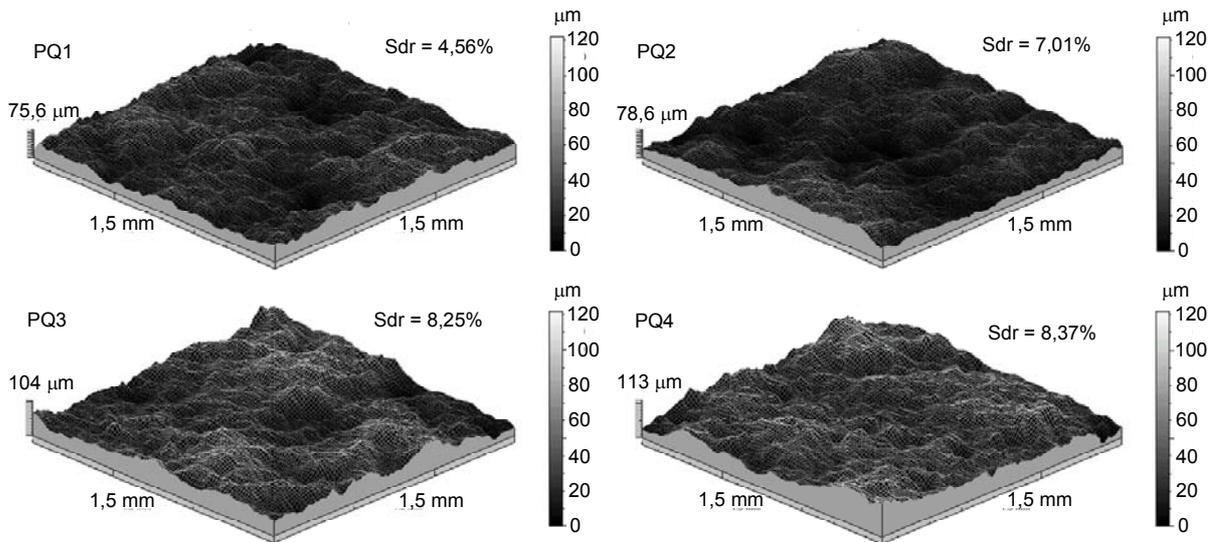


Figura 5.4. Topografia das superfícies de fraturas das composições resfriadas lentamente.

Finalmente, ao comparar os valores de energia de fratura tanto com o estado de tensão da matriz (Tabela 5.1) quanto com o parâmetro Sdr (Figura 5.4), observa-se com clareza a importância destes dois fatores sobre esta propriedade. Comparando PQ3 com PQ2, o menor efeito de reforço da matriz por parte das partículas de quartzo é compensado pelo aumento da rugosidade na superfície de fratura. Entretanto, para a composição PQ4, o incremento da rugosidade não foi suficiente para compensar o menor efeito de reforço das partículas de quartzo que estão muito mais desprendidas da matriz ( $\sim 80\% > 6 \mu\text{m}$  e  $\sim 30\% > 44 \mu\text{m}$ ). Por sua vez, a composição PQ1 apresenta tanto uma menor rugosidade quanto um estado de tensão sobre a matriz que é um efeito de reforço mais débil, por parte das partículas de quartzo, devido à dissolução parcial das partículas.

#### 5.4.2 Porcelanato Submetido ao Resfriamento Rápido

Na Tabela 5.2 se apresentam os dados experimentais da caracterização mecânica dos corpos-de-prova de porcelanato submetidos a resfriamento rápido: resistência mecânica ( $\sigma_{ta}$ ); incremento da resistência mecânica ( $\Delta\sigma_{ta-f}$ ); tensão residual macroscópica na superfície ( $\sigma_s$ ); tamanho do defeito natural ( $a$ ); módulo de Weibull ( $Wm$ ); e incremento do tamanho do defeito natural em relação àqueles corpos-de-prova submetidos a resfriamento rápido ( $\Delta a$ ).

Tabela 5.2. Caracterização mecânica dos corpos-de-prova submetidos a resfriamento rápido.

Composição	$\sigma_{ta}$ (MPa)	$\Delta\sigma_{ta-f}$ (MPa)	$\sigma_s$ (MPa)	$a$ ( $\mu\text{m}$ )	Wm	$\Delta a$ ( $\mu\text{m}$ )
PQ1	89,8	20,0	31	150	22	35
PQ2	87,5	17,1	24	154	27	19
PQ3	77,5	14,0	22	185	23	30
PQ4	63,9	9,4	17	213	18	48

Os valores da resistência mecânica dos corpos-de-prova resfriados rapidamente aumentaram entre 9 e 20 MPa com relação àquelas resfriadas lentamente. Este incremento é devido à existência de tensão residual macroscópica de compressão na superfície, conforme se apresentou no Capítulo 1 e 2. Entretanto, este incremento é menor que o esperado com base nos valores medidos de tensão residual, já que em paralelo se incrementa o tamanho do defeito natural.

A presença de partículas de quartzo dispersas na matriz, conforme o discutido na Seção 5.4.1, afeta decisivamente a geração do defeito natural para aqueles corpos-de-prova resfriados lentamente. A partir da transformação alotrópica do quartzo (573°C), as partículas experimentam uma acentuada retração que incrementa as tensões microscópicas, segundo se descreve através da Figura 5.1. À medida que o corpo-de-prova se resfria, as partículas de maior tamanho começam a se desprenderem da matriz, dando origem a fissuras periféricas. Quando o resfriamento é rápido, são produzidas tensões térmicas de tração na superfície, que são intensificadas pela transformação alotrópica do quartzo. Desse modo, as fissuras periféricas encontram condições favoráveis para o crescimento, o que termina por aumentar o tamanho do defeito natural. Quanto maiores forem as partículas, mais cedo elas se desprenderão da matriz (temperaturas mais elevadas) e, portanto, maiores serão as condições para o crescimento das fissuras e aumento do tamanho do defeito natural. Este mecanismo explica os valores mais altos de  $\Delta a$  a medida que aumenta o tamanho das partículas de quartzo, para as composições PQ2, PQ3 e PQ4. O mesmo ocorre com a composição PQ1, mas, neste caso convém destacar dois fatores: (1) mesmo que o tamanho médio (D50) das partículas de quartzo seja menor que para as demais composições, os tamanhos máximos (D99, Figura 5.2) são praticamente os mesmos que os da composição PQ2, devido ao quartzo proveniente do feldspato, por tanto os primeiros desprendimentos ocorrem na mesma temperatura que PQ2; (2) a energia de fratura é menor que todas as demais composições, o que representa uma condição mais favorável ao crescimento das trincas. O efeito deletério devido a poucas partículas de grande tamanho também foi reportado por Hamano<sup>23</sup>.

Para os corpos-de-prova submetidos ao resfriamento lento, não se observa nenhuma tendência clara do módulo de Weibull com relação ao tamanho de partícula do quartzo ou com o tamanho do

defeito natural, Tabela 5.1. Entretanto, observa-se uma relação entre este parâmetro e o incremento do defeito natural para os corpos-de-prova resfriados rapidamente (Figura 5.5). Esta tendência indica que quanto maior for a deterioração microestrutural que ocorre em ciclos de resfriamento rápido, menor será o módulo de Weibull e, portanto, maior a variabilidade da população de defeitos<sup>68</sup>. De modo geral os valores obtidos para o módulo de Weibull estão dentro de valores normalmente esperados para porcelanato ( $W_m$  medido por Menegazzo et al<sup>81</sup>, para peças industriais 30x30 e 40x40 cm, resultaram em valores entre 12 e 37, com valores mais freqüentes entre 15-25).

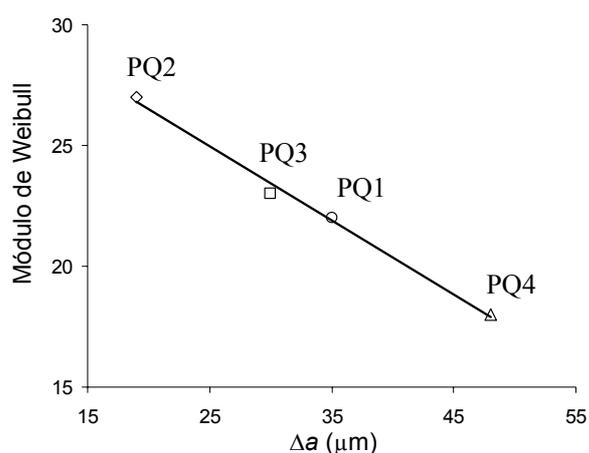


Figura 5.5. Relação entre o módulo de Weibull e o aumento do tamanho do defeito natural para os corpos-de-prova resfriados rapidamente.

### 5.4.3 Comparação entre as Microestruturas dos Corpos-de-Prova Submetidos aos Dois Tipos de Resfriamento

A observação microscópica do crescimento das fissuras periféricas ao redor das partículas de quartzo não é simples, já que a operação de polimento, durante a preparação das amostras, é uma causa adicional de deterioração microestrutural. Entretanto, cabe ressaltar que dois materiais com distintos estados de deterioração microestrutural inicial, submetidos às mesmas condições de polimento, resultem em diferentes estados finais de deterioração. As micrografias mostradas na Figura 5.6 correspondem às microestruturas dos corpos-de-prova da composição PQ2 (a mais próxima de uma composição industrial) submetidos aos dois tipos de resfriamentos em questão. Para ambos os casos, observam-se com clareza os componentes do sistema: porosidade fechada (P), partículas de quartzo (Q), partículas de albita (A), vidro de albita (VA), mulita primária (M) e vidro de caulinita (VC). As partículas de quartzo em detalhe nos dois casos possuem aproximadamente o mesmo tamanho. Entretanto, o corpo-de-prova resfriado mais rapidamente mostra uma microestrutura mais deteriorada como consequência da contribuição da tensão térmica de tração na superfície durante o

resfriamento. Mesmo assim, não se observa de forma extensiva esta diferenciação em todas as regiões dos corpos-de-prova próximas a superfície.

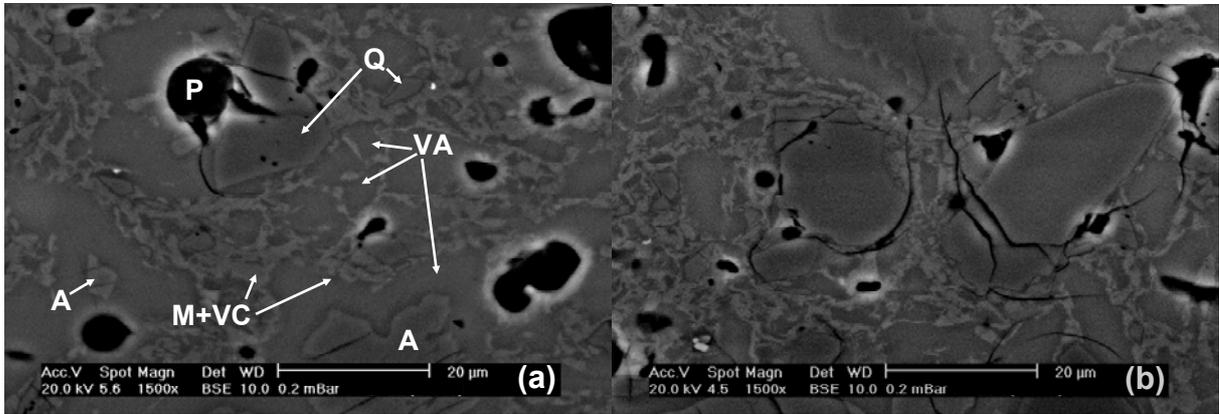


Figura 5.6. Micrografias dos corpos-de-prova da composição PQ2 submetidas a resfriamento lento (a) e resfriamento rápido (b).

#### 5.4.4. Análise da Porosidade Superficial dos Corpos-de-Prova das Peças Polidas

A porosidade da superfície polida determina diretamente as características estéticas do produto, tal como o brilho e a facilidade de limpeza<sup>19</sup>. A Figura 5.7 apresenta um gráfico entre a porosidade superficial (percentual de área ocupada pelos poros) em comparação com a porosidade fechada do material ( $1-\rho$ ). A linha cheia traçada representa a relação de igualdade entre as duas propriedades. Observa-se que em todos os casos a porosidade da superfície polida é sempre superior a porosidade fechada do material. A operação de polimento além de incrementar a deterioração microestrutural superficial causa também desprendimentos de partículas, o que incrementa a porosidade superficial.

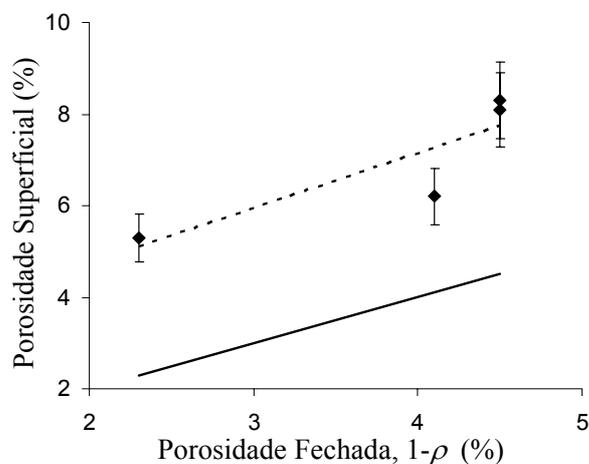


Figura 5.7. Relação entre a porosidade superficial e porosidade fechada do material.

O gráfico da Figura 5.8 apresenta a distribuição do tamanho de poros superficiais para cada composição. Observa-se que à medida que aumenta o tamanho de partícula de quartzo (Figura 5.2) aumenta também o tamanho dos poros superficiais. Para as composições ensaiadas o tamanho máximo dos poros está diretamente relacionado com a fração mais grossa da distribuição de tamanho de partículas, já que seus valores coincidem com os tamanhos de partículas que cortam a distribuição cumulativa em ~99% (Figura 5.2) para todos os casos. Estes resultados indicam que partículas de quartzo são as que mais facilmente se desprendem da matriz, devido à presença das fissuras periféricas e por tanto determinam fortemente as características superficiais das peças polidas. Além disso, estes resultados evidenciam uma vez mais a importância da fração grossa das partículas de quartzo, assim como se observou para o crescimento do tamanho do defeito natural.

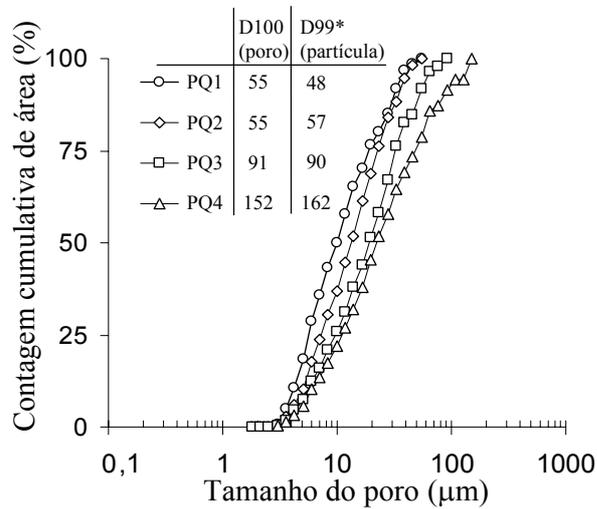


Figura 5.8. Distribuição do tamanho de poros da superfície polida.

\*Valores extraídos da Figura 5.2

## 5.5 Considerações Finais do Capítulo

Foram caracterizadas as propriedades mecânicas de corpos-de-prova de porcelanato com base na teoria da mecânica da fratura linear elástica. Nas composições ensaiadas foram variados o tamanho de partícula do quartzo e a taxa de resfriamento.

Comprovou-se que a diminuição do tamanho de partícula do quartzo aumenta o módulo de elasticidade, e a energia de fratura e diminui o tamanho do defeito natural. A energia de fratura, por sua vez, é aumentada tanto pelo reforço microestrutural provocado pelas partículas de quartzo como pelo incremento da rugosidade da superfície de fratura. Entretanto, partículas demasiadamente pequenas, que apresentam um avançado estado de dissolução, originam interface rica em sílica amorfa entre a matriz e as partículas de quartzo, o que reduz o efeito de reforço do quartzo remanescente e conseqüentemente a energia de fratura.

O incremento do tamanho do defeito natural observado para os corpos-de-prova resfriados rapidamente é devido à contribuição da tensão térmica de tração na superfície. Além disso, observou-se que partículas de quartzo de maior tamanho favorecem o aumento do tamanho do defeito natural, por se desprenderem da matriz a uma temperatura mais elevada, quando a magnitude das tensões de tração é maior. Comprovou-se também que quanto menor é a energia de fratura do material, maior é a tendência de aumentar o tamanho do defeito natural para resfriamentos rápidos.

O incremento da porosidade superficial de peças polidas com relação à porosidade do interior do material está intimamente relacionada com o desprendimento das partículas de quartzo. Como conseqüência, foi observado que a fração grossa das partículas de quartzo determina o tamanho máximo dos poros superficiais.

## **6 Influência da Composição de Massa sobre o Comportamento Mecânico do Porcelanato. Parte I: Caracterização da Microestrutura e das Fases Desenvolvidas após a Queima**

Este Capítulo está dedicado à apresentação dos resultados do estudo da microestrutura e fases obtidas para porcelanato formado por diferentes composições de massa, baseada em planejamento de misturas triaxiais (caulinita, quartzo e albita). Nos Capítulos posteriores estas informações serão utilizadas para correlacionar as propriedades mecânicas dos corpos-de-prova submetidos ao resfriamento lento (Capítulo 7) e resfriamento rápido (Capítulo 8).

### **6.1 Procedimento Experimental**

#### **6.1.1 Matérias-Primas Empregadas**

As matérias-primas empregadas como fontes de caulinita, quartzo e albita foram as mesmas apresentadas no Capítulo 4, cuja composição química e mineralógica está apresenta na Tabela 4.1. Na Figura 4.2, Capítulo 4, encontra-se apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de partícula. O caulim possui 85% do volume de partículas abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , importante para aportar plasticidade à mistura. O quartzo e o feldspato possuem praticamente a mesma distribuição de tamanho de partícula e se assemelham as distribuições de uso industrial<sup>18</sup>.

#### **6.1.2 Planejamento Experimental das Composições**

Foram preparadas sete composições diferentes, utilizando a metodologia do planejamento de misturas triaxiais<sup>69</sup>. Esta metodologia, cuja utilidade para o uso em composições de cerâmica tradicional foi apresentada por Correia et al<sup>70</sup>, permite de modo sistemático determinar o efeito de cada componente e as possíveis interações entre os mesmos, sobre as propriedades de interesse. Como o foco dessa pesquisa está baseado em composições de porcelanato, somente é possível explorar uma parte do diagrama de composições, devido tanto a condições de contorno ou limitações do processo como às propriedades do produto. As misturas das matérias-primas foram preparadas baseadas nas fases mineralógicas majoritárias, caulinita, quartzo e albita, de acordo com o indicado na Tabela 6.1. As composições industriais situam-se mais próximas a composição C7. Dessa forma, a região escolhida para estudo é abrangente o suficiente para produzir variações detectáveis nas propriedades dos produtos e ao mesmo tempo não alterar drasticamente as condições de obtenção dos corpos-de-prova de porcelanato. Por sua vez, as condições laboratoriais empregadas para a obtenção dos corpos-de-prova seguiram o mesmo procedimento descrito na Seção 4.4.

Tabela 6.1. Composição mineralógica majoritária das composições estudadas, (fração mássica)

Composição	Caulinita	Quartzo	Albita
C1	0,20	0,40	0,40
C2	0,50	0,10	0,40
C3	0,20	0,10	0,70
C4	0,35	0,25	0,40
C5	0,20	0,25	0,55
C6	0,35	0,10	0,55
C7	0,30	0,20	0,50

### 6.1.3 Caracterização dos Corpos-de-Prova

Com os corpos-de-prova secos e queimados, determinou-se a densidade aparente por empuxo de mercúrio. Com os corpos-de-prova queimados, determinaram-se a densidade por picnometria de hélio (considerou-se como sendo a densidade real do material) e a composição mineralógica (método de Rietveld<sup>59</sup>, utilizando padrão interno de CaF<sub>2</sub>), para o qual foi necessário moer amostras dos corpos-de-prova abaixo da malha de abertura 44  $\mu\text{m}$ . Por fim, com os corpos-de-prova queimados a microestrutura da superfície foi observada por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura.

## 6.2 Resultados e Discussão

### 6.2.1 Análise da Densificação dos Copos-de-Prova

O gráfico da Figura 6.1 mostra a região experimental estudada e a localização das composições em relação a todo o diagrama de composições. Quando se estudam regiões menores dentro do diagrama total, os vértices destas regiões se denominam pseudocomponentes do diagrama<sup>71</sup>. Assim, os vértices das composições com maior conteúdo de quartzo (C1), caulinita (C2) e albita (C3) passam a denominarse pseudo-quartzo (P-Quartzo), pseudo-caulinita (P-Caulinita) e pseudo-albita (P-Albita) respectivamente, tal como se mostra da Figura 6.1.

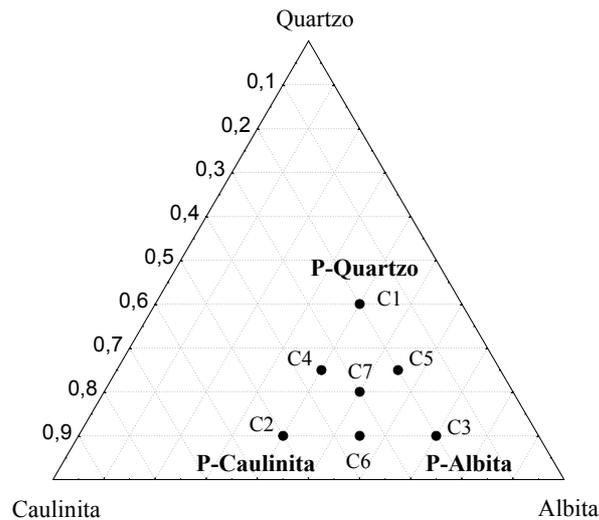


Figura 6.1. Região experimental e composições ensaiadas dentro do diagrama triaxial de misturas.

Na Figura 6.2, são apresentados os resultados da densidade aparente a seco. Tanto o quartzo quanto a albita são constituintes não-plásticos e com praticamente a mesma distribuição de tamanho de partículas, portanto, se comportam do mesmo modo com relação ao empacotamento e densificação que ocorre durante a etapa de compactação. A caulinita, por sua vez, é o componente que aporta plasticidade ao sistema, as partículas são mais finas e se acomodam entre as partículas dos componentes não-plásticos. Observa-se que a densidade aparente cresce unicamente à medida que aumenta o conteúdo de caulinita na mistura. Na Figura 6.2b observa-se mais claramente que a partir de uma fração mássica de 0,30, mistura C7, este aumento é praticamente desprezível. Este valor de fração mássica é consistente com os diagramas de empacotamento de partículas finas e grossas<sup>72</sup>. Esse ponto indica que as partículas de caulinita já estão presentes em praticamente todos os espaços entre as partículas não-plásticas e se encontram interconectadas, não podendo incrementar mais a densidade aparente sob estas condições de compactação.

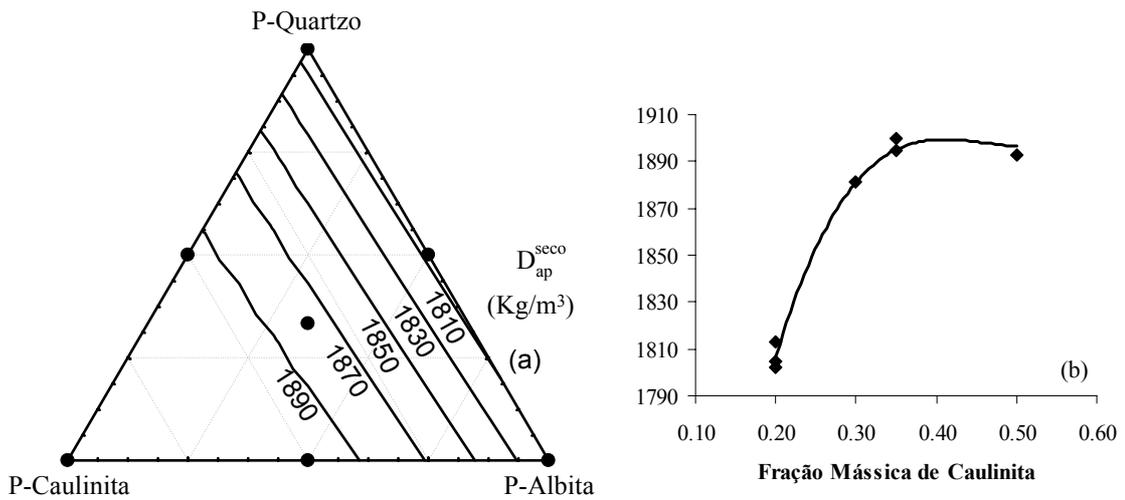


Figura 6.2. Densidade aparente a seco ( $\text{kg/m}^3$ ) em função da composição da mistura: (a) representação triaxial; (b) representação em função da fração mássica de caulinita.

A Figura 6.3 apresenta os valores de temperatura de queima que permitiram obter a máxima densidade aparente dos corpos-de-prova para o ciclo que queima adotado. Observa-se claramente a atuação da albita como constituinte mais fundente, principal responsável pela formação de fase líquida que acelera a sinterização das composições. Entretanto, mesmo para uma fração mássica de albita de 0,70 (composição C3), foi necessário temperatura máxima de queima de  $1210^\circ\text{C}$ , devido ao rápido ciclo de queima adotado. Tanto o quartzo quanto a caulinita são minerais refratários nestas condições e fazem aumentar igualmente a temperatura de queima, detalhe que pode ser mais bem observado na Figura 6.3a.

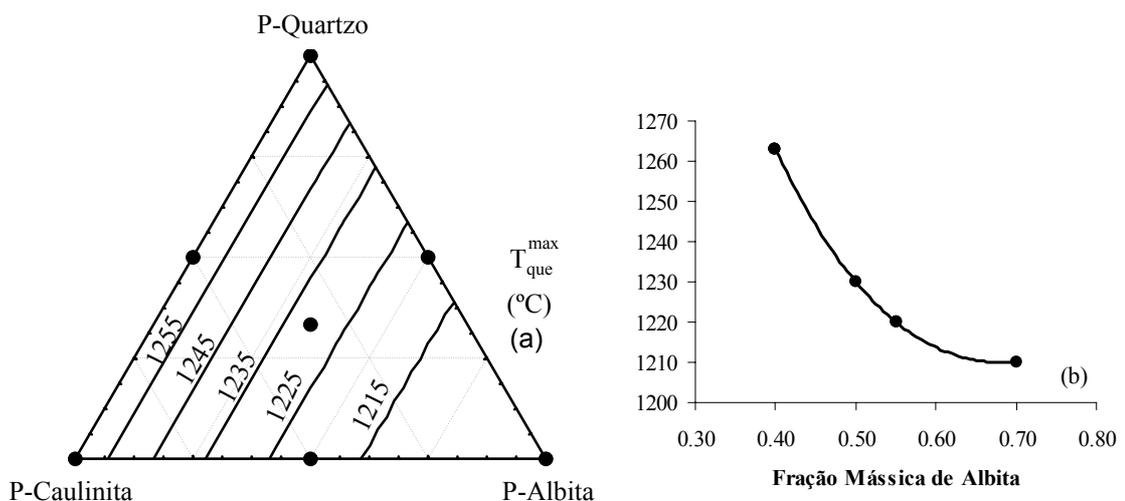


Figura 6.3. Temperatura máxima de queima ( $^\circ\text{C}$ ) em função da composição da mistura: (a) representação triaxial; (b) representação em função da fração mássica de albita.

Nas Figuras 6.4 apresentam-se os resultados da porosidade fechada ( $P_f$ ) calculada a partir da relação entre a densidade real e a densidade aparente dos corpos-de-prova (6.4a) e a porosidade superficial ( $P_s$ ) determinada sobre as superfícies transversais polidas (6.4b). Esta última é de grande interesse, já que uma parte importante da produção de porcelanato se comercializa como produto polido. Observa-se uma tendência de diminuição da porosidade fechada à medida que aumenta o conteúdo de caulinita da mistura. Provavelmente esta tendência está associada, tanto com a maior densidade que empacotamento a seco como com a distribuição de poros de menor tamanho, que facilita o processo de sinterização<sup>82</sup>. Observa-se que medida que aumenta o conteúdo de quartzo, aumenta também a porosidade, tanto pela menor densidade de empacotamento a seco tanto pelo menor conteúdo de albita na mistura. Além disso, quanto maior o conteúdo de quartzo, maior é a diferença entre os valores de porosidade superficial com relação à porosidade total. Assim como se descreveu no Capítulo 5, o desprendimento das partículas de quartzo é o principal fator de aumento da porosidade superficial do produto polido.

Levando em consideração que as composições industriais se encontram aproximadamente dentro do intervalo de porosidade total entre 3,5 e 4,4%, uma vez estabelecida a condição de máxima densificação, a variação da porosidade não se encontra demasiadamente afetada pela composição da mistura. Entretanto, para a porosidade superficial (diretamente relacionada com as propriedades superficiais: brilho, resistência a manchas, facilidade de limpeza<sup>18,19</sup>), o efeito da composição (principalmente, conteúdo de quartzo) é mais pronunciado, pois as composições industriais se encontrariam aproximadamente dentro de um intervalo de variação entre 5,5 e 8,0%.

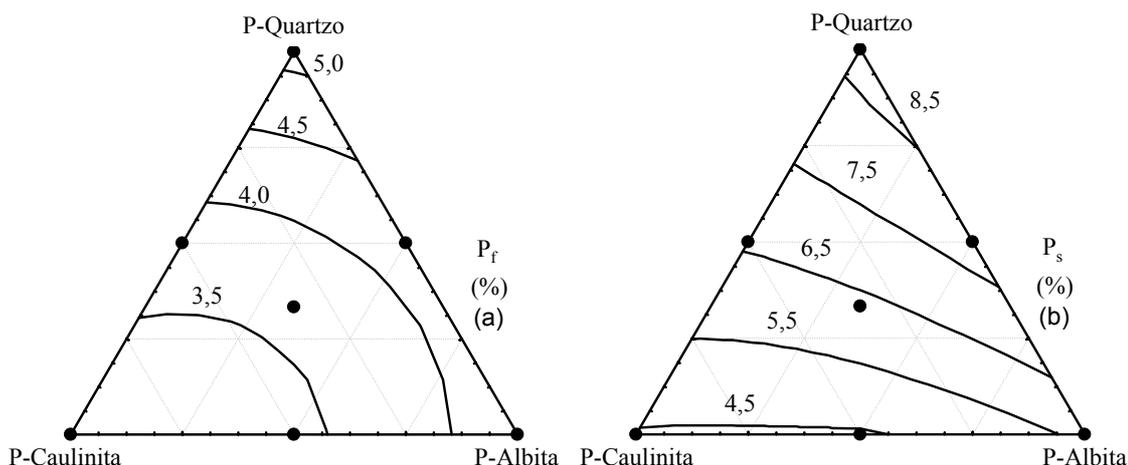


Figura 6.4. Valores de porosidade fechada (a) e porosidade da superfície polida (b) em função da composição da mistura.

## 6.2.2 Análise das Fases Formadas Durante a Queima

As fases presentes nas misturas após a queima são: mulita ( $M$ ), proveniente da caulinita<sup>73,74,79</sup>; quartzo ( $Q$ ), remanescente do quartzo adicionado como componente ou aportado como contaminante do feldspato e caulim; albita ( $A$ ), para aquelas misturas que ela não completou sua fusão; Vidro ( $Vi$ ), resultante principalmente a fusão da albita e da decomposição da caulinita. Na Tabela 6.2, mostram-se as composições mineralógicas obtidas (expressas em fração mássica,  $X_i$ ). A composição mineralógica resultante depende fortemente na composição de partida, à medida que aumenta o conteúdo inicial de um determinado componente também ocorre com a fração mássica da fase final relacionada com o dito componente. Desse modo pode-se interpretar mais facilmente os efeitos da composição de partida e da temperatura de queima utilizando os correspondentes parâmetros de conversão.

Tabela 6.2. Composição mineralógica final dos corpos-de-prova queimados (fração mássica,  $X$ )

	$X_M$	$X_Q$	$X_A$	$X_{Vi}$
C1	0,09	0,41	0,00	0,50
C2	0,25	0,10	0,00	0,65
C3	0,08	0,10	0,26	0,56
C4	0,16	0,26	0,00	0,58
C5	0,07	0,26	0,12	0,55
C6	0,18	0,10	0,08	0,64
C7	0,13	0,19	0,04	0,64
Erro	0,005	0,01	0,01	0,02

Na Figura 6.5 mostra-se os parâmetros de conversão dos componentes cristalinos principais do sistema. Para a mulita, o parâmetro de conversão ( $\eta_M$ ) representa a relação entre a quantidade formada e a quantidade de mulita primária que poderia teoricamente se formar a partir da caulinita, considerando a alumina como reagente limite<sup>75</sup>. Um valor de  $\eta_M = 1$  indica que toda a alumina da caulinita cristalizou em mulita.

Um estudo recente sobre os parâmetros cinéticos de formação de mulita em porcelanato<sup>73</sup> revelou que a cristalização ocorre aproximadamente em 985 °C, portanto antes do início da fusão da albita, ~1100 °C. Além do mais, o estudo indica que a nucleação interna é o mecanismo dominante da cristalização e que o crescimento dos cristais é controlado por difusão a partir de um número constante de núcleos. Observa-se que à medida que aumenta o conteúdo inicial de caulinita, além de se formar

mais mullita, o parâmetro de conversão também aumenta. Observa-se ainda que a conversão aumenta para temperaturas de queima mais elevadas. De fato, a maior quantidade de caulinita na mistura, aumenta probabilisticamente a quantidade de interfaces entre as partículas do próprio mineral (ou de seus produtos após decomposição), o que contribui para aumentar o número de núcleos formados. Por outro lado, como o crescimento é controlado pela difusão, uma elevação na temperatura favorece a formação da mullita.

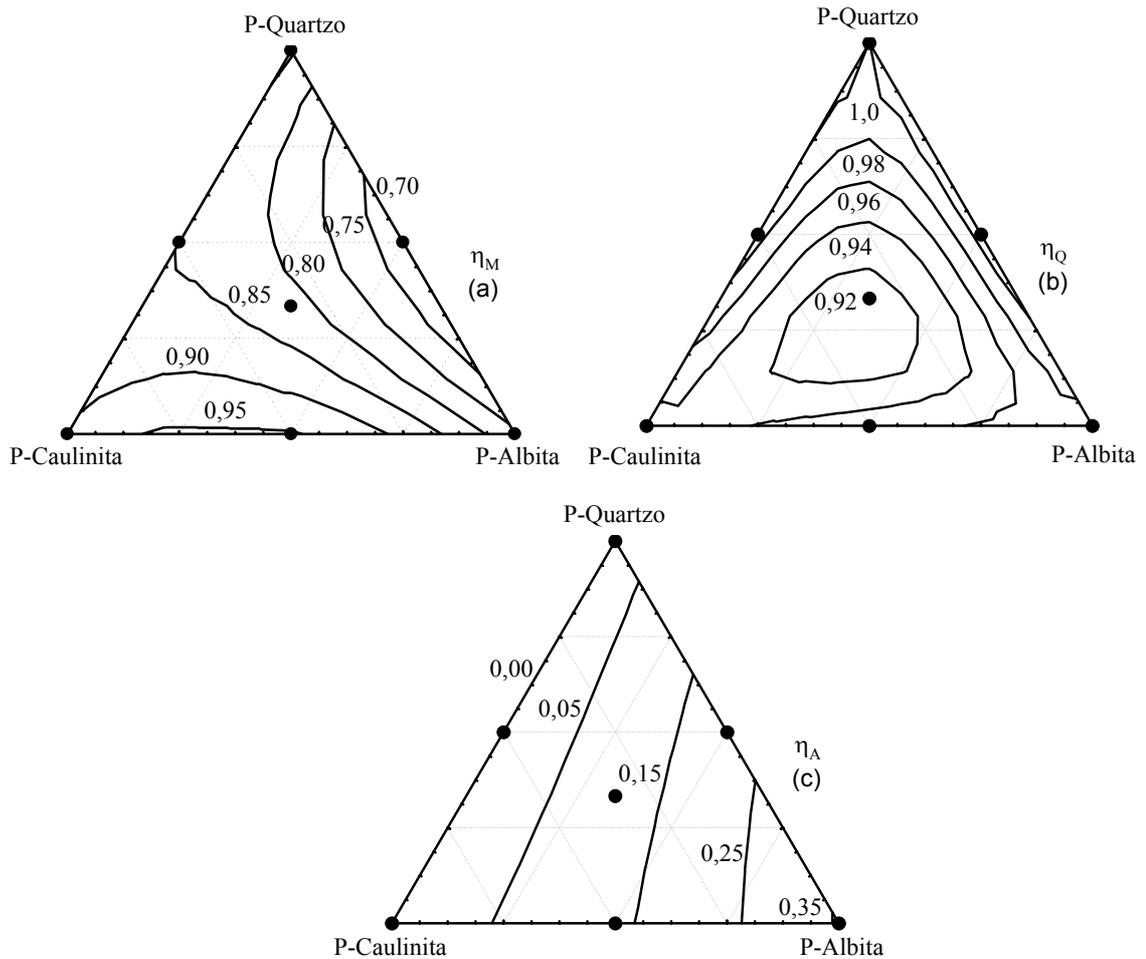


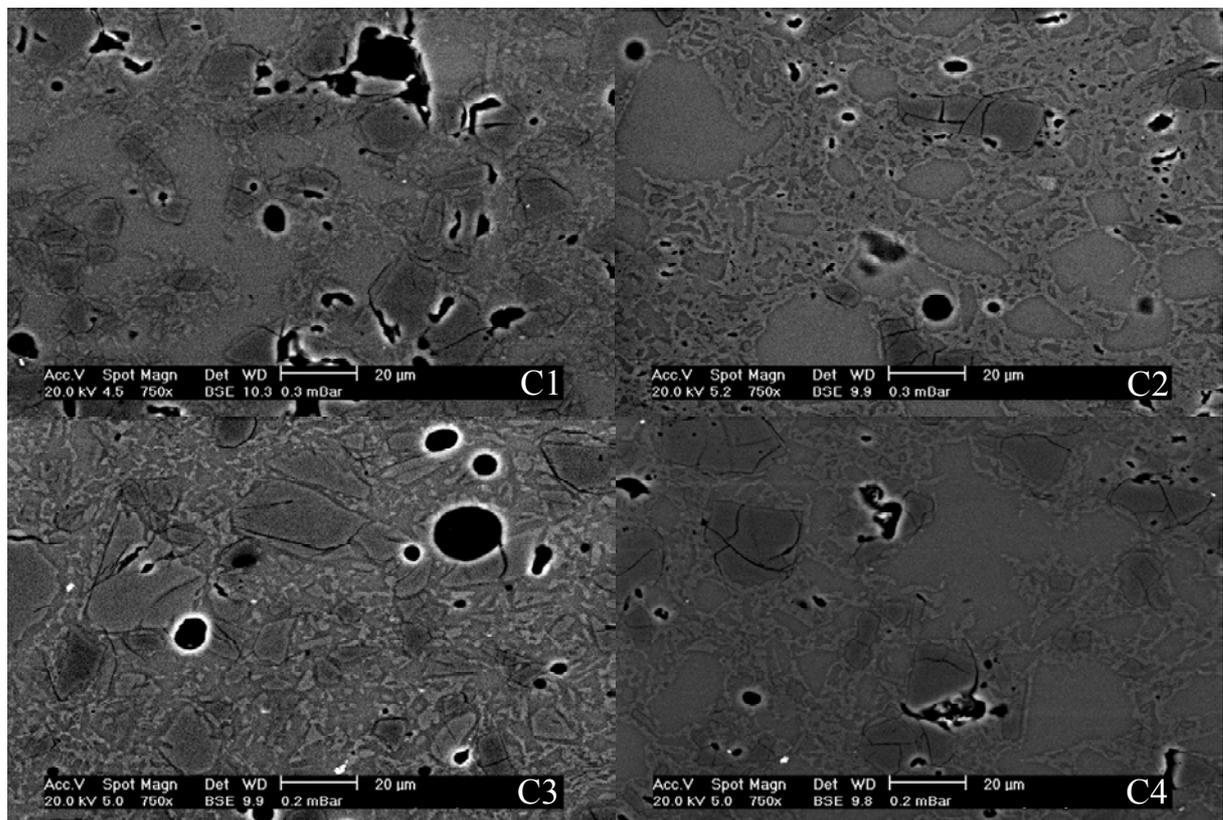
Figura 6.5. Parâmetros de conversão para os componentes cristalinos do sistema (a) mullita ( $\eta_M$ ), (b) quartzo ( $\eta_Q$ ) e (c) albita ( $\eta_A$ ).

Para o quartzo (Figura 6.5b), o parâmetro de conversão ( $\eta_Q$ ) representa a relação entre a massa final e a massa inicial. Um valor de  $\eta_Q = 1$  indica que o quartzo não se dissolveu. Observa-se que a dissolução é pequena, dado o curto tempo de permanência na temperatura de queima. Em geral a dissolução é maior à medida que diminui o conteúdo inicial de quartzo e aumenta a temperatura de queima.

Finalmente para a albita (Figura 6.5c) o parâmetro de conversão ( $\eta_A$ ) representa a relação entre a massa final e a massa inicial. Um valor de  $\eta_A = 0$  indica que toda a albita completou a fusão. Observa-se claramente que a evolução da fusão da albita depende exclusivamente da temperatura de queima. Mesmo que a temperatura de fusão da albita seja de aproximadamente 1100 °C, somente para as misturas queimadas a 1260 °C a fusão total foi produzida.

### 6.2.3 Análise da Microestrutura Formada

Na Figura 6.6, detalha-se uma seqüência de micrografias obtidas por MEV dos corpos-de-prova queimados correspondentes às sete misturas estudadas. Na micrografia da composição C7 estão identificados todos os componentes do sistema: porosidade fechada (P), partículas de quartzo (Q), partículas de albita (A), vidro de albita (VA), mulita (M) e vidro de caulinita (VC).



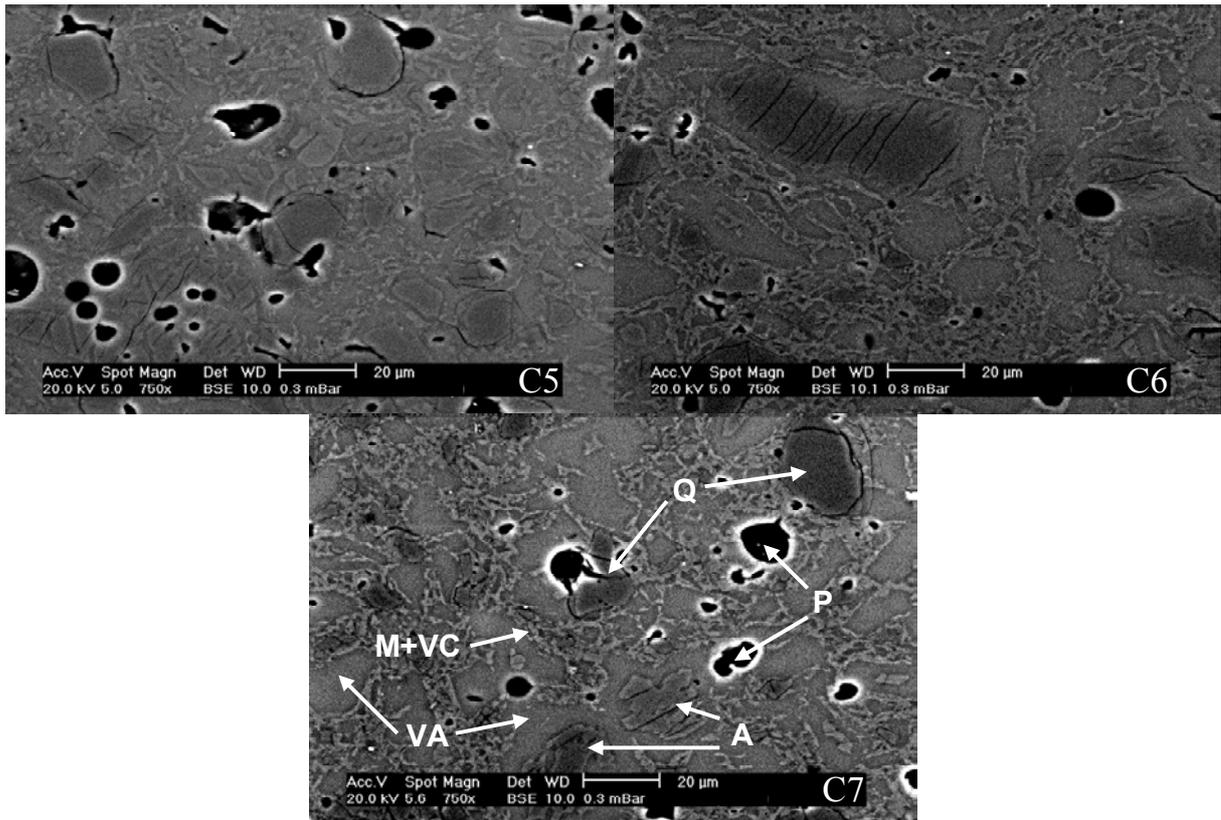


Figura 6.6. Micrografias das misturas estudadas: porosidade (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA), mulita (M), vidro de caulinita (VC).

A mulita e o vidro de caulinita dividem a mesma localização, mas o contraste que se observa é devido à mulita. Estas fases se localizam na interface entre as partículas de quartzo e da fase vítrea proveniente da albita. Observa-se que para aquelas composições com menor conteúdo inicial de caulinita (C1, C3 e C5), a pouca quantidade de mulita formada não é capaz de interconectar-se. Para as composições com conteúdo de caulinita a partir de 0,30 (C7, C6, C4 e C2), a mulita passa a exibir interconexão. Estas observações estão de acordo com os resultados de densidade aparente a seco descritos anteriormente, resultante do efeito desta interconexão das partículas sobre o empacotamento dos corpos-de-prova.

Com respeito à albita, nas composições onde há albita remanescente (C3, C5, C6 e C7), as partículas ocupam o centro de uma região rica em fase vítrea, originária de sua própria fusão. Além disso, estas partículas não apresentam fissuras periféricas, mesmo que algumas delas possam apresentar-se rompidas devido ao processo de preparação de amostra. O aspecto das regiões delimitadas pela fase vítrea proveniente da albita, caracterizada pela presença de mulita, preserva com muita nitidez o aspecto das partículas de albita precursoras. Esta observação evidencia uma vez mais o papel da caulinita sobre a densificação e empacotamento de partículas que ocorre durante a conformação.

O quartzo, por sua vez, apresenta-se disperso pelo material e pode ser identificado principalmente devido a presença de fissuras periféricas ao redor das partículas, tanto de partículas rompidas quanto inteiras. Na interface das partículas de quartzo encontram-se tanto fase vítrea quanto mulita.

O curto tempo de permanência na temperatura máxima de queima impede o desenvolvimento de um processo de difusão pelo seio de fase vítrea. Como consequência, esta fase está formada principalmente por: (a) matriz, proveniente da fusão da albita, principal responsável pelo processo de sinterização, (b) vidro proveniente da caulinita, formado majoritariamente por sílica e alumina que não se transformaram em mulita (cristais de cristobalita normalmente começariam a ser originados a partir de 1300°C<sup>79</sup>. Essa temperatura não foi praticada e cristobalita não foi detectada). A sílica amorfa, proveniente da dissolução do quartzo, representa a parte menos significativa da fase vítrea do porcelanato obtido.

### **6.3 Considerações Finais do Capítulo**

Neste Capítulo, apresentou-se a caracterização microestrutural e mineralógica dos corpos-de-prova queimados a partir de composições de porcelanato que foram formuladas utilizando a metodologia do planejamento de misturas triaxiais. A preparação do pó (atomização), a compactação (pressão) e a queima (tempo e temperatura) dos corpos-de-prova, reproduziram em laboratório as condições de processamento industrial de modo satisfatório, o que foi um ponto chave para a obtenção de resultados mais equiparáveis com a realidade industrial.

A caulinita aporta plasticidade à mistura e favorece o incremento da densidade aparente a seco dos corpos-de-prova. Entretanto, quando a quantidade de partículas de caulinita é suficiente para interconectar-se, adições sucessivas não aumentam a densidade presente.

A temperatura de máxima densificação é determinada pelo conteúdo de albita, uma vez que a caulinita e o quartzo manifestam um comportamento refratário nas condições experimentais estudadas.

Considerando a condição de máxima densidade aparente queimado como critério para a obtenção de porcelanato, a porosidade total não muda demasiadamente com relação à composição de partida. Entretanto, a porosidade superficial após o processo de polimento aumenta significativamente com o aumento o conteúdo de quartzo na mistura de partida, como consequência do arrancamento das partículas de quartzo durante o polimento.

A determinação e quantificação das fases formadas e as observações microestruturais revelaram que o porcelanato mantém uma forte identidade com relação ao empacotamento e densificação das partículas, devido ao curto tempo de queima. O sistema estudado (porcelanato sinterizado) é de grande complexidade microestrutural, e pode ser considerado com sendo formado basicamente por três componentes: (1) mulita e vidro de caulinita, (2) quartzo, (3) albita e matriz vítrea de albita.

## **7 Estudo das Propriedades Mecânicas do Porcelanato, Parte II: Caracterização das Propriedades Mecânicas e dos Mecanismos de Reforço Microestrutural de Composições Submetidas a Resfriamento Lento.**

### **7.1 Introdução**

No Capítulo 6 foi apresentada a caracterização da microestrutura e das fases formadas em diferentes composições de porcelanato. O presente Capítulo tem como objetivo a caracterização das propriedades mecânicas e dos mecanismos de reforço predominantes para corpos-de-prova submetidos a resfriamento lento, sem tensões residuais macroscópicas.

De acordo com a mecânica da fratura linear elástica, a resistência mecânica de um material está definida matematicamente de acordo com a equação de Griffith, Equação 3.1. Esta equação juntamente com a Equação 5.1, que define matematicamente a tenacidade à fratura de um material frágil, demonstram que a resistência de um material cerâmico está controlada e pode ser caracterizada por três fatores: o tamanho do defeito natural, o módulo de elasticidade e a energia de fratura.

Como se apresentou no Capítulo 1, nos trabalhos publicados sobre porcelanas<sup>16,21-25,36-38,52,70</sup>, de modo geral existe uma concordância a respeito dos três fatores principais que atuam como reforço da microestrutura desses materiais: a interconexão de cristais aciculares de mulita; a dispersão de fases cristalinas que limitam o tamanho do defeito natural e causam deflexão na propagação da fratura; o reforço da matriz devido a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e das fases cristalinas dispersas. Dada a semelhança entre a microestrutura de porcelanas e do porcelanato esses mecanismos também podem ser atribuídos ao porcelanato<sup>17</sup>.

A composição química e mineralógica do produto e as características do processo de fabricação determinam quais destes fatores são mais ou menos importantes. Entretanto, normalmente eles atuam de modo simultâneo, sendo difícil estabelecer de forma categórica qual representa a contribuição mais importante. Além destes fatores o efeito da porosidade é bastante documentado<sup>16,21-25,36-38,52,70</sup>, sendo que o incremento da porosidade afeta marcadamente a redução do módulo de elasticidade<sup>66</sup>.

### **7.2 Procedimento Experimental**

Os corpos-de-prova obtidos conforme apresentado no Capítulo 6 foram submetidos a ensaios de caracterização das propriedades mecânicas. Na Tabela 7.1 está apresentada a composição mineralógica das composições expressadas em termos da fração volumétrica dos componentes, agrupados de acordo com seu estado na microestrutura: (a) M+VC, corresponde à mulita e ao vidro de caulinita; (b) Q, quartzo; (c) A+VA, albita e vidro de albita.

Tabela 7.1. Composição mineralógica das composições queimadas, em fração volumétrica  $\phi$ , agrupada de acordo com o estado da microestrutura.

Composição	M+VC	Q	A+VA
C1	0,17	0,40	0,43
C2	0,44	0,10	0,45
C3	0,17	0,10	0,73
C4	0,30	0,25	0,44
C5	0,17	0,25	0,58
C6	0,30	0,10	0,60
C7	0,26	0,20	0,54

Realizaram-se ensaios de resistência mecânica a flexão em três pontos de apoio de 12 corpos-de-prova para cada composição, utilizando máquina universal de ensaios mecânicos (Instron 6027). No mesmo ensaio, foi determinado o módulo de elasticidade com extensômetro acoplado (Instron Strain Gage Extensometer 5 mm Range)). A tenacidade à fratura foi determinada com 6 corpos-de-prova pelo método SENB, utilizando entalhe de aproximadamente 40% da espessura dos corpos-de-prova. Com estes dados experimentais o tamanho do defeito natural de Griffith foi calculado com a Equação 3.1 e a energia de fratura com a Equação 5.1.

A tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo foi medida por difração de raios X conforme procedimento detalhado no Capítulo 4. Com dois corpos-de-prova de cada composição determinou-se a curva de expansão térmica linear entre 100°C e 500°C em dilatômetro (Netzsch DIL 402C) com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A topografia da superfície de fratura dos corpos-de-prova foi caracterizada em rugosímetro Hommelwerke (modelo T8000) e observadas por MEV em uma área de 1,5x1,5 mm<sup>2</sup>.

## 7.3 Resultados e Discussão

### 7.3.1 Caracterização das Propriedades Mecânicas

Na Tabela 7.2 apresentam-se os dados da caracterização das propriedades mecânicas dos corpos-de-prova. Os erros experimentais para a resistência mecânica e tenacidade à fratura apresentaram valores máximos de ~5% enquanto que para o módulo de elasticidade, erros máximos de ~2%. O erro propagado tanto para a energia de fratura como para o tamanho do defeito natural foi de ~10%. Os valores dos erros foram menores que as diferenças entre os valores absolutos das

propriedades medidas. Porém, para o tamanho do defeito natural, os erros foram da mesma magnitude das variações observadas, exceto para a composição C3, na qual o tamanho do defeito natural apresentou um valor maior que as demais composições. Apesar da magnitude dos erros, observa-se uma tendência contínua de diminuição do tamanho do defeito natural à medida que aumenta o conteúdo de M+VC, ou seja:  $a(C1, C3, C5) > a(C7) > a(C6, C4) > a(C2)$ . Os valores de módulo de Weibull ficaram compreendidos entre 14 e 22, o que mais uma vez está de acordo com resultados da literatura<sup>81</sup>. Tendo em vista o número de corpos-de-prova ensaiados não é possível, e estatisticamente não confiável, estabelecer alguma relação entre a variação do módulo de Weibull consistente com a composição e a microestrutura destes porcelanatos obtidos por resfriamento lento. Além disso, o valor obtido para a composição C5 está nitidamente com demasiado erro.

Tabela 7.2. Propriedades mecânicas das composições estudadas.

	$\sigma_f$ [MPa]	$K_{IC}$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	$a$ [μm]	E [GPa]	$\gamma_i$ [J/m <sup>2</sup> ]	$Wm$
C1	73,0 ±2,8	1,74 ±0,07	145 ±13	50,4 ±0,7	30 ±2	19
C2	61,7 ±3,0	1,38 ±0,09	127 ±18	59,9 ±0,7	16 ±2	14
C3	61,9 ±3,2	1,68 ±0,03	187 ±8	52,7 ±1,2	27 ±1	17
C4	70,1 ±3,1	1,59 ±0,07	131 ±11	55,6 ±1,0	23 ±2	16
C5	72,9 ±0,8	1,72 ±0,07	142 ±12	50,8 ±1,0	29 ±2	62
C6	66,7 ±2,1	1,53 ±0,07	133 ±13	56,6 ±0,8	21 ±2	22
C7	70,4 ±1,7	1,62 ±0,06	135 ±10	54,5 ±0,7	24 ±2	20

A Figura 7.1 mostra a variação da resistência mecânica em função da composição mineralógica, expressada em termos de pseudocomponentes. Observa-se que a resistência mecânica diminui à medida que aumenta o conteúdo de M+VC e aumenta a medida que aumenta o conteúdo de Q. Com respeito ao conteúdo de A+VA a baixa resistência mecânica apresentada pelo ponto do vértice (C3) é devido ao valor do tamanho do defeito natural, muito maior em comparação às demais composições.

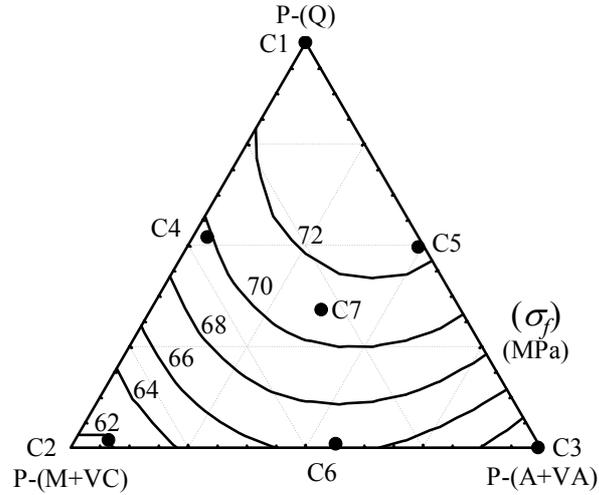


Figura 7.1. Resistência mecânica a flexão em função da composição mineralógica do porcelanato.

### 7.3.2 Análise da Variação da Resistência Mecânica.

Com base nos dados apresentados na Tabela 7.2, observa-se que todas as propriedades que determinam a resistência mecânica ( $E$ ,  $\gamma_i$ ,  $a$ ) são influenciadas simultaneamente pela composição mineralógica do material, sendo a resistência mecânica uma propriedades resultante. Tomando como referência o valor de resistência mecânica da composição  $C7$ ,  $\sigma_{7}$ , a diferença entre a resistência mecânica de cada composição,  $\sigma_{j}$ , com relação à composição  $C7$  pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor, Equação 7.1, conforme procedimento adotado no Capítulo 5.

$$\Delta\sigma_{ff} = \Delta E_j \cdot \left. \frac{\partial \sigma_f}{\partial E} \right|_{\bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j} + \Delta\gamma_{ij} \cdot \left. \frac{\partial \sigma_f}{\partial \gamma_i} \right|_{\bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j} + \Delta a_j \cdot \left. \frac{\partial \sigma_f}{\partial a} \right|_{\bar{E}_j, \bar{\gamma}_{ij}, \bar{a}_j} \quad \text{Equação 7.1}$$

$$\Delta\sigma_{ff}, \Delta E_j, \Delta\gamma_{ij}, \Delta a_j = \Delta X_j = X_j - X_7 \quad \text{Equação 7.2}$$

$$\bar{E}_j, \bar{\gamma}_j, \bar{a}_j = \bar{X}_j = \frac{X_j + X_7}{2} \quad \text{Equação 7.3}$$

$$zX_j = \Delta X_j \frac{\partial \sigma_f}{\partial X} ; \Delta\sigma_{ff} = \sum zX_j \quad \text{Equação 7.4}$$

onde:  $j$  é uma dada composição,  $j = 1 \rightarrow$  composição  $C1$ .

De acordo com esta expansão, os termos  $zX_j$  correspondem às parcelas de contribuição de cada propriedades sobre a variação da resistência mecânica e podem ser determinados com base nos dados

experimentais da Tabela 7.2. O gráfico apresentado na Figura 7.2 representa a parcela de contribuição de cada propriedade sobre a variação da resistência mecânica em relação a composição C7 (denotados por  $zE$ ,  $z\gamma_i$ ,  $za$ ), em função de  $\Delta\sigma_f$  experimental (denotado por  $x$ ).

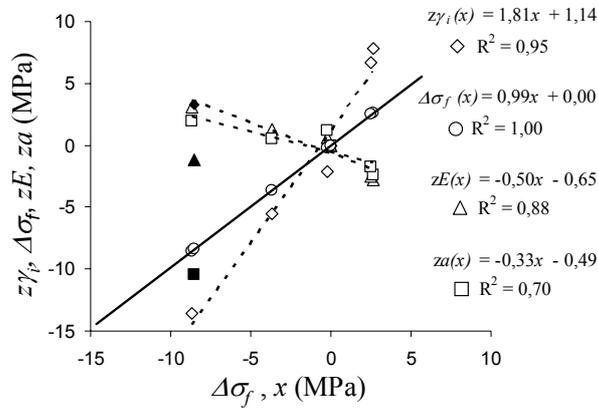


Figura 7.2 Avaliação do nível de importância das propriedades mecânicas sobre a variação da resistência mecânica à flexão.

A linha cheia corresponde à regressão por mínimos quadrados dos pontos que representam  $\Delta\sigma_f$  calculados a partir da Equação 7.1. A equação resultante ( $\Delta\sigma_f(x)$ ) é praticamente a bissetriz do gráfico e comprova a validade matemática da decomposição em série de Taylor realizada. Todos os termos da expansão puderam ser aproximados a equações lineares ( $zE(x)$ ,  $z\gamma_i(x)$ ,  $za(x)$ ) o que comprova que eles atuam de modo proporcional sobre a variação da resistência mecânica ao longo do diagrama de composições estudado. Além disso, respeitando um critério matemático, a soma destas equações lineares também é aproximadamente igual à bissetriz do gráfico. Analisando os valores absolutos das inclinações de  $zE(x)$ ,  $z\gamma_i(x)$ ,  $za(x)$  observa-se que o efeito mais importante que determinou a variação da resistência mecânica foi a variação da energia de fratura, seguido pelo módulo de elasticidade e pelo tamanho do defeito natural. Entretanto, para a composição C3 o fator mais determinante foi a variação do tamanho do defeito natural, pontos pretos em destaque na Figura 7.2, o que evidencia a importância de variações descontroladas do tamanho do defeito natural. Os valores negativos das inclinações associadas ao módulo de elasticidade e ao tamanho do defeito natural significam que o incremento destas propriedades depende de fatores opostos aos que determinam o incremento da energia de fratura, e portanto determinam o reforço do porcelanato.

### 7.3.3 Análise da Variação do Módulo de Elasticidade e da Energia de Fratura.

A Figura 7.3 apresenta os gráficos de variação do módulo de elasticidade e da energia de fratura em função da composição mineralógica. Observam-se duas tendências opostas, tal como sugerido na Seção anterior: o módulo de elasticidade aumenta à medida que aumenta o conteúdo de M+VC e diminui à medida que aumenta o conteúdo de Q, o contrário ocorre com a variação da energia de fratura.

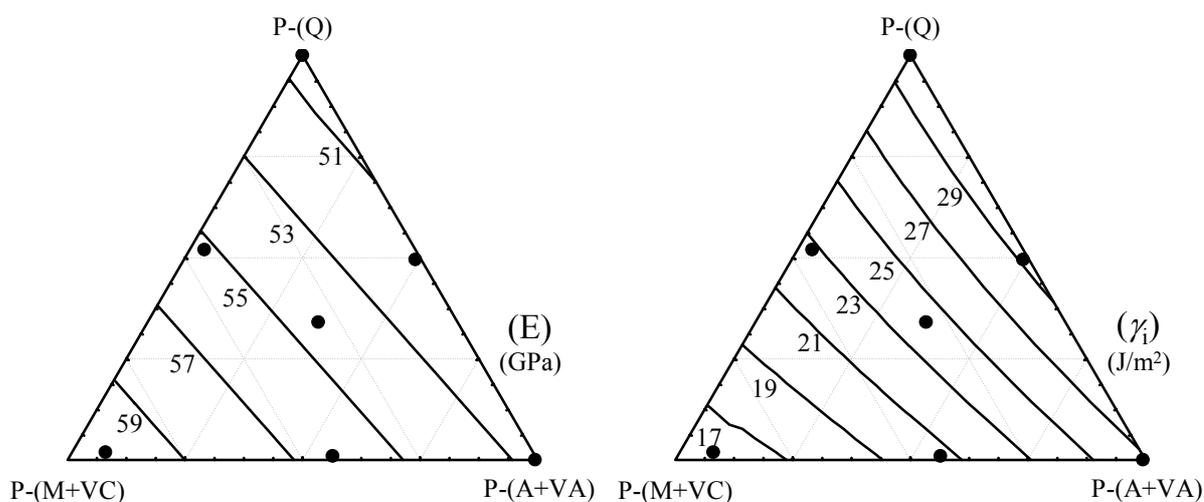


Figura 7.3. Variação do módulo de elasticidade (E) e da energia de fratura ( $\gamma_f$ ) em função da composição mineralógica do porcelanato.

Com relação ao módulo de elasticidade, três fatores principais determinaram a tendência observada: (a) o valor mais elevado do módulo de elasticidade da mulita com relação aos outros componentes (mulita  $\approx$  210 GPa, quartzo  $\approx$  78GPa, vidro  $\approx$  70 GPa); (b) a deterioração microestrutural devido às fissuras periféricas ao redor das partículas de quartzo, que faz reduzir o módulo de elasticidade<sup>63</sup>; (c) o incremento da porosidade que diminui o módulo de elasticidade<sup>6,66</sup>, foi apresentado no Capítulo 6 que a variação da porosidade é pequena mas cresce a medida que aumenta o conteúdo de quartzo. Os valores medidos para o módulo de elasticidade são compatíveis com valores publicados na literatura<sup>20,63</sup>. Por sua vez, o incremento da energia de fratura pode estar associado ao reforço microestrutural devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre as partículas de quartzo e a matriz vítrea.

### 7.3.4 Análise dos Mecanismos de Incremento da Energia de Fratura

A energia de fratura em materiais frágeis e heterogêneos está diretamente relacionada com a resistência oferecida à propagação da fratura<sup>65</sup>. Nesse sentido, o incremento desta resistência pode estar associado a dois fatores: (a) a resistência intrínseca do meio de propagação da fratura, a matriz vítrea no caso do porcelanato; (b) a dissipação de energia através de desvio da frente de propagação da fratura.

#### 7.3.4.1 Estado de Tensão Residual Microscópica

A diferença entre os coeficientes de expansão térmica das partículas cristalinas em relação a matriz vítrea afeta marcadamente o estado de tensão residual microscópica do material. Partículas que se retraem mais que a matriz durante o resfriamento originam tensões tangenciais de compressão, o que incrementa a resistência a propagação da fratura. Por outro lado as partículas que se retraem menos que a matriz proporcionam o efeito contrário e diminuem a resistência a propagação da fratura. Entretanto, o efeito da fração volumétrica das fases presentes determina a contribuição global de cada componente da mistura, pois a intensidade dos campos de tensões provocados pelas partículas num dado ponto depende da distância que se encontram as partículas, Equação 2.4. Os coeficientes de expansão térmica linear dos componentes mineralógicos do porcelanato são conhecidos e estão listados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3. Valores do coeficiente de expansão térmica dos componentes do porcelanato.

Componente	$\alpha_{i(100-500)}$ [x10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> ]
A	75,3 <sup>(61)</sup>
VA	74 <sup>(28)</sup>
M	56,2 <sup>(80)</sup>
VC	12*
Q	130 <sup>(60)</sup>

\* calculado segundo Appen, apud Navarro<sup>30</sup>

De acordo com o agrupamento dos componentes no diagrama de composições, espera-se teoricamente que o coeficiente do M+VC seja  $\alpha_{(100-500)} = 30 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$  e do A+VA,  $\alpha_{(100-500)} = 74,1 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$ . O valor do coeficiente para o quartzo corresponde ao coeficiente do parâmetro de rede 'c',

conforme sugerido no Capítulo 4. O gráfico da Figura 7.4a apresenta no o diagrama ternário a variação do coeficiente de expansão térmica linear (100 – 500 °C) da mistura em função da composição mineralógica. Observa-se que os dados experimentais podem ser perfeitamente ajustados a um polinômio de primeira ordem, Figura 7b, o que confirma o comportamento aditivo do coeficiente de expansão térmica. Os coeficientes atribuídos para cada componente podem ser comprovados experimentalmente por regressão por mínimos quadrados. No gráfico da Figura 7.4b está representada a regressão e se observa que os valores previstos ( $\alpha_{pre}$ ) se ajustam com grande precisão aos dados experimentais ( $\alpha_{exp}$ ). Entretanto, o melhor ajuste foi obtido com o coeficiente do quartzo  $\alpha_{Q(100-500)} = 139 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e para a mistura M+VC  $\alpha_{Q(100-500)} = 33 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (erros experimentais aceitáveis em relação aos valores considerados teoricamente). O valor para o quartzo é compatível com o coeficiente de expansão térmica do parâmetro de rede ‘c’, assim como o resultado apresentado no Capítulo 4. O valor encontrado para a M+VC sugere que o agrupamento microestrutural considerado para este vértice é coerente.

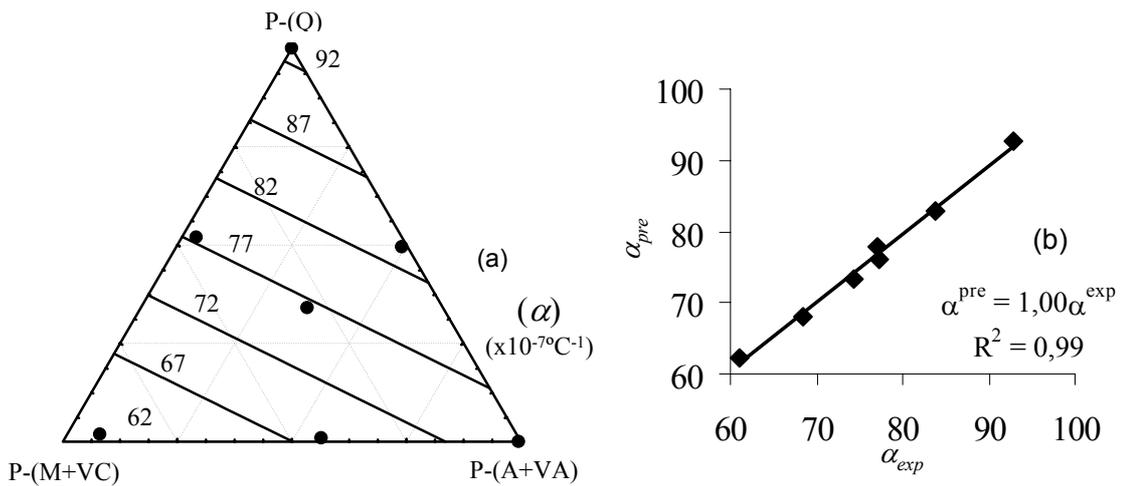


Figura 7.4. Variação do coeficiente de expansão térmica linear em função da composição mineralógica (a) e comparação entre os valores medidos e os calculados teoricamente (b).

Comparando os coeficientes do Q e M+VC com o coeficiente da matriz vítrea, de acordo com a Equação 2.4, espera-se que o quartzo desenvolva tensões tangenciais compressivas sobre a matriz e o componente formado pela mulita e o vidro de caulinita desenvolva tensões tangenciais de tração. Estimar um estado global de tensão, resultante da presença destes componentes, é algo mais complexo, pois não dependeria unicamente da fração volumétrica dos componentes mais também do tamanho de partícula e de como se encontram dispersas na matriz. De modo indireto espera-se que o estado resultante seja proporcional à diferença entre o coeficiente de expansão térmica da mistura com relação ao da matriz vítrea. Assim, para as composições C1 e C5, a tensão resultante seria de

compressão e proporcionaria incremento no valor da energia de fratura; as composições C2 e C6, ao contrário, manteria a matriz sob tração e reduziria a energia de fratura; a mistura C3, C4, C7, apresentaria uma resultante praticamente nula e corresponderia ao valor da energia de fratura de referência. Comparando as tendências apresentadas nas Figuras 7.3 ( $\gamma_i$ ) e Figura 7.4 esta consideração se verifica. Observa-se também que o estado de tensão residual microscópica não é o único mecanismo presente, já que para as composições C3 e C5 deveria ser esperados valores mais baixos de energia de fratura.

#### 7.3.4.2 Análise da Superfície de Fratura

Um dos parâmetros obtidos através da caracterização da topografia da superfície de fratura indica a rugosidade da área gerada pela fratura (área real  $A_r$ ) com relação à área da superfície perfeitamente linear (área projetada ou área medida  $A_m$ ). O parâmetro  $Sdr$  está definido de acordo com a Equação 7.5<sup>67</sup>.

$$Sdr = \frac{A_r - A_m}{A_m} \cdot 100 \quad \text{Equação 7.5}$$

O gráfico da Figura 7.5 apresenta a variação de  $Sdr$  em função da composição mineralógica. Os valores medidos são relativamente baixos, mas observa-se claramente uma tendência. A composição C2 experimentou uma fratura mais linear que as demais e a tendência é de aumento da rugosidade à medida que diminui o conteúdo de M+VC. Entretanto, a composição C3 apresentou maior rugosidade que as composições C5 e C1 respectivamente.

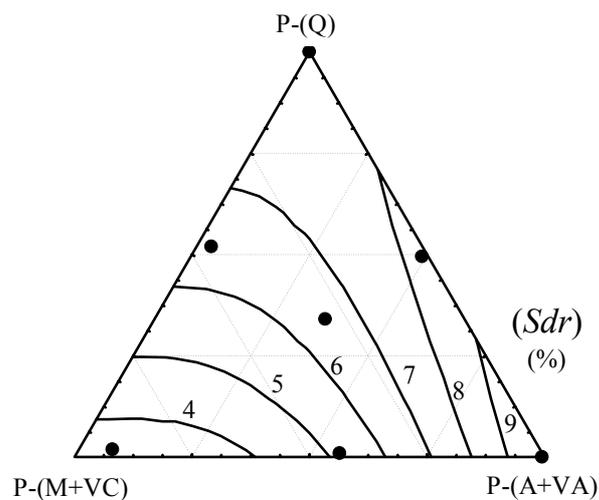


Figura 7.5. Variação da rugosidade da superfície de fratura em função da composição mineralógica.

As micrografias apresentadas na Figura 7.6 são referentes às composições C1, C2 e C3. Observa-se claramente a diferença entre a rugosidade da composição C2 com relação às composições C1 e C3. Entre C1 e C3 a diferenciação visual é mais difícil, mas a quantificação realizada pode representar bem as diferenças entre as amostras ensaiadas.

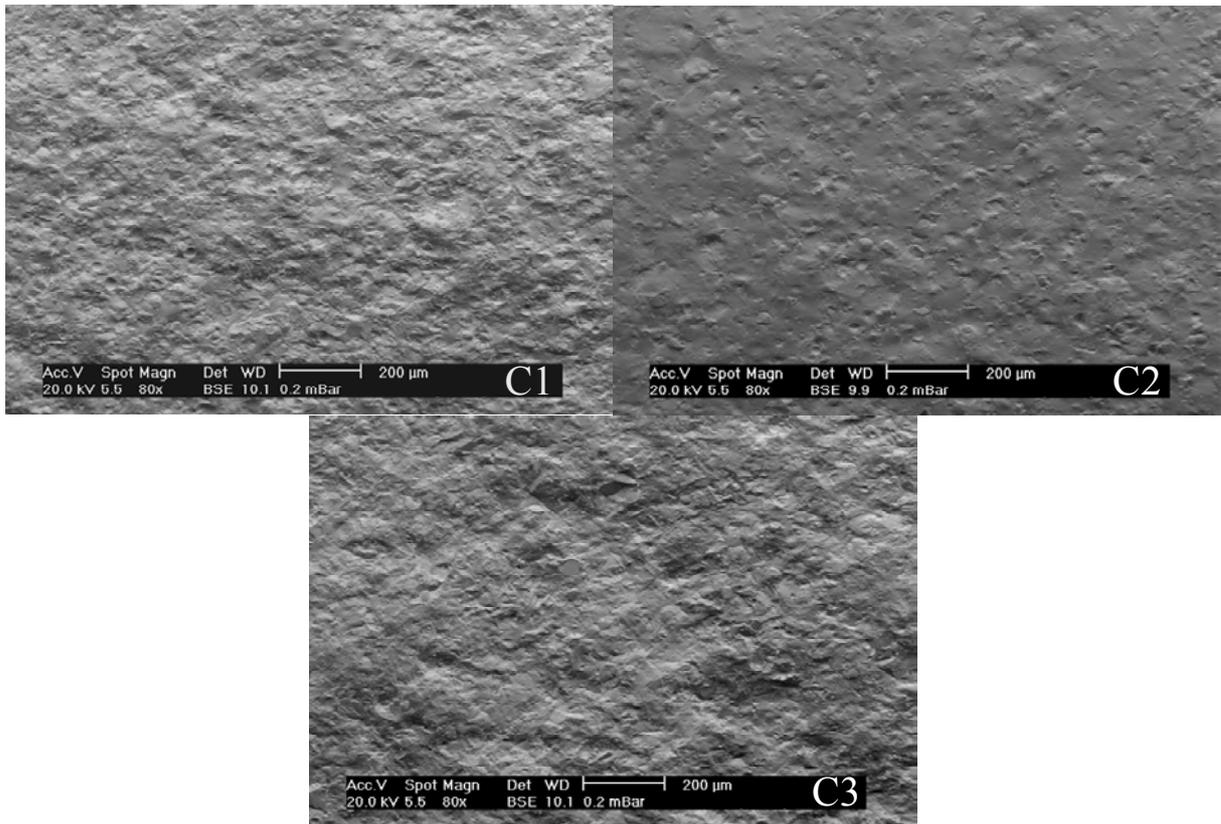


Figura 7.6. Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das composições selecionadas.

#### 7.3.4.3 Análise da Variabilidade da Energia de Fratura

Assim como se fez a análise da variabilidade da resistência mecânica nas Seções 5.4.1 e 7.3.2, pode-se fazer para a energia de fratura. Entretanto, nesse caso não existe uma equação fenomenológica, assim com a equação de Griffith, que relacione os parâmetros experimentais medidos com a propriedade de interesse. Os resultados já discutidos na Seção 7.3.4 apontam que o aumento da energia de fratura é diretamente proporcional ao incremento de  $\alpha_{100-500}$  e do Sdr. Desse modo pode-se obter uma equação por regressão linear, a partir de uma equação genérica assim como a Equação 7.6

$$\gamma_i = b \cdot \alpha_{100-500}^c \cdot Sdr^d + g \quad \text{Equação 7.6}$$

onde: b, c, d, g são parâmetros experimentais de ajuste.

O sistema de equações, estabelecido a partir dos pontos experimentais, pode apresentar muitas soluções que minimizem o critério dos mínimos quadrados e maximizem o fator de correlação,  $R^2$ . Entretanto, a relação  $c/d$  (c dividido por d) representa a importância relativa de cada incógnita e afeta marcadamente o fator de correlação. No gráfico da Figura 7.7, apresenta-se o resultado da regressão linear. Observa-se que a relação  $c/d = 2$  maximiza o fator de correlação,  $R^2 = 0,97$ . Desse modo, pode-se escolher um valor para c ou d e efetuar a regressão linear para determinar os valores de b e g. Nesse caso considerou-se, por simplicidade,  $d = 1$ . A Equação 7.7 representa a equação de ajuste aos pontos experimentais e pode-se observar na Figura 7.7 que a equação obtida reproduz muito bem os dados experimentais.

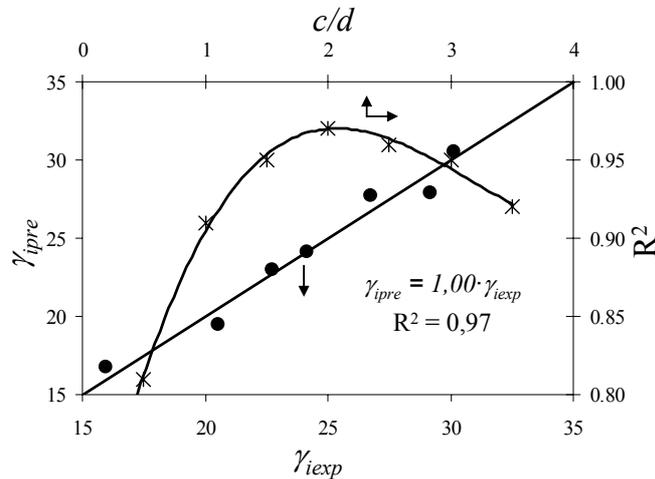


Figura 7.7. Representação do ajuste experimental da energia de fratura.

$$\gamma_i = 0,000253 \cdot \alpha_{100-500}^2 \cdot Sdr + 13,6 \quad \text{Equação 7.7}$$

Uma vez obtida a equação que descreve a energia de fratura, a variação desta propriedade de uma composição com relação a um valor de referência (composição C7) pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor, Equação 7.8.

$$\Delta\gamma_{ij} = \Delta\alpha_{(100-500)j} \cdot \left. \frac{\partial\gamma_i}{\partial\alpha} \right|_{\bar{\alpha}_j, \bar{Sdr}_j} + \Delta Sdr_j \cdot \left. \frac{\partial\gamma_i}{\partial Sdr} \right|_{\bar{\alpha}_j, \bar{Sdr}_j} \quad \text{Equação 7.8}$$

$$\Delta\gamma_{ij}, \Delta\alpha_{(100-500)j}, \Delta Sdr_j = \Delta X_j \quad \text{Equação 7.9}$$

$$\bar{\alpha}_{(100-500)j}, \bar{Sdr}_j = \bar{X}_j \quad \text{Equação 7.10}$$

O gráfico da Figura 7.8 representa a variação de cada termo da expansão (denotados por  $z\alpha_{(100-500)}$ ,  $zSdr$ ) e  $\Delta\gamma_i$ , para todas as composições ensaiadas, em função de  $\Delta\gamma_i$  experimental (denotado por  $x$ ). Tal como se espera,  $\Delta\gamma_i$  pode ser descrito por uma expansão em série de Taylor, linha cheia da Figura 7.8. Os resultados indicam que ambos fatores ( $\alpha_{100-500}$  e  $Sdr$ ) afetam praticamente de igual modo a variação da energia de fratura. Entretanto, existem dois casos limites, C1 e C3. Em C1 prevaleceu  $\alpha_{100-500}$  e em C3 prevaleceu  $Sdr$  sobre o incremento da energia de fratura. Mesmo que seja uma análise indireta sobre as contribuições do estado de tensão residual microscópica e da deflexão da frente de fratura, pode-se dizer que ambos os fatores são igualmente determinantes sobre a variação da energia de fratura para porcelanato.

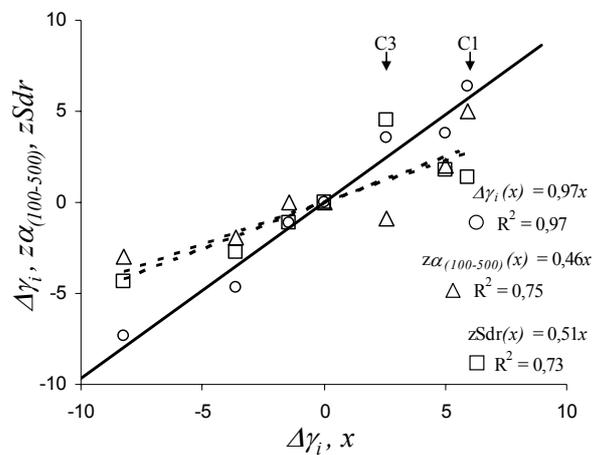


Figura 7.8. Avaliação do nível de importância dos fatores que determinam a variação da energia de fratura.

### 7.3.5 Análise da Tensão Residual sobre as Partículas de Quartzo.

O resultado da medida do coeficiente de expansão térmica linear do quartzo no porcelanato confirmou uma vez mais que, na mistura, seu coeficiente é igual àquele atribuído a seu parâmetro de rede 'c', e sustenta a hipótese do desprendimento de partícula orientado pelo comportamento anisotrópico da célula unitária, Capítulo 4. A Equação 2.4 pode ser usada para estimar a tensão residual microscópica sobre uma partícula de quartzo, assim como se apresentou no Capítulo 4. Para o sistema composto por partículas de quartzo dispersas em uma matriz infinita de vidro de albita, a tensão residual esperada é de  $\sigma_{rr} = 261$  MPa. (considerando  $E_c = 78$  GPa<sup>22</sup>,  $E_m = 70$  GPa<sup>30</sup>,  $\nu_c = \nu_m = 0,2^{22}$ ,  $\Delta T' = 730^\circ\text{C}^{22,s.4.5.3}$ ,  $\alpha_{c(20-750^\circ\text{C})} = 132,7 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (60),  $\alpha_{m(20-750^\circ\text{C})} = 74 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (28)). A Figura 7.9

mostra a variação da tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo em função da composição mineralógica.

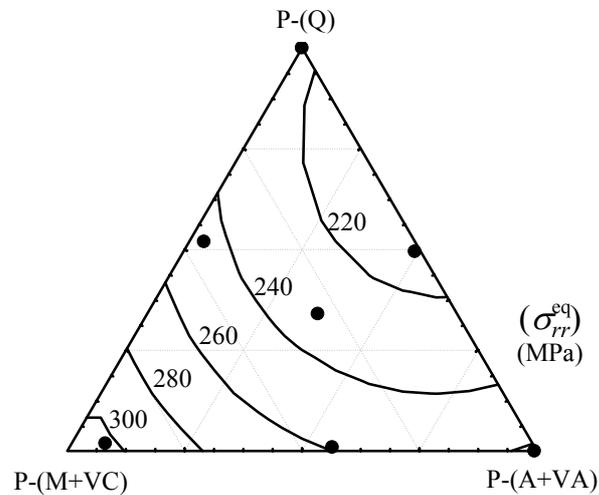


Figura 7.9 Variação da tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo em função da composição mineralógica.

Observa-se que a tensão residual microscópica muda em função da composição mineralógica devido à mudança na natureza da interface ao redor das partículas de quartzo. Desse modo não se pode estabelecer uma relação direta entre a tensão residual sobre as partículas de quartzo e as propriedades mecânicas sem se conhecer a característica da interface e como essa interface interage com a matriz vítrea. Para a composição C1 (a mais rica em quartzo,  $\phi = 0,40$ ) a tensão medida é menor que a tensão teórica por que os campos de tensão de partículas vizinhas exercem influência mútua. Para a mistura C2 (a mais rica em mulita e vidro de caulinita,  $\phi = 0,44$ ) a interface das partículas de quartzo está predominantemente formada por M+VC, menor  $\alpha$ , o que faz aumentar  $\Delta\alpha$  e como conseqüência a tensão residual sobre as partículas de quartzo. Para a composição C3 (a mais rica em albita e vidro de albita,  $\phi = 0,73$ ), o valor da tensão residual medida está bastante próximo do valor teórico esperado. Para esta composição existe uma menor quantidade de Q e M+VC sendo o critério da matriz infinita mais facilmente estabelecido, já que as partículas de albita remanescente praticamente não geram tensão residual microscópica ( $\sigma_{rr} < 5$  MPa). Por fim, os resultados confirmam uma vez mais que a Equação 2.4 pode ser empregada para a estimativa da tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo. Também se confirma que a metodologia adotada para a determinação da tensão residual microscópica equivalente, para partículas anisotrópicas, é confiável e representativa.

### 7.3.6 Análise das Microestruturas Formadas.

Na Figura 7.10, apresentam-se novamente as micrografias das composições C1, C2 e C3. Observa-se na composição C1 que há muitas partículas de quartzo (a maioria com microfissuras periféricas), e tal como se mencionou, os campos de tensões afetam a tensão residual de partículas vizinhas. Para a composição C2, existem menos partículas de quartzo e se observa que a interface ao redor delas está formada predominantemente por mulita e vidro de caulinita. Para a composição C3 observa-se uma grande quantidade de partículas dispersas devido a presença de cristais de albita remanescente, mas que não geram tensões residuais. As partículas de quartzo se encontram bastante espaçadas entre si, sendo que o critério da matriz infinita pode ser verificado.

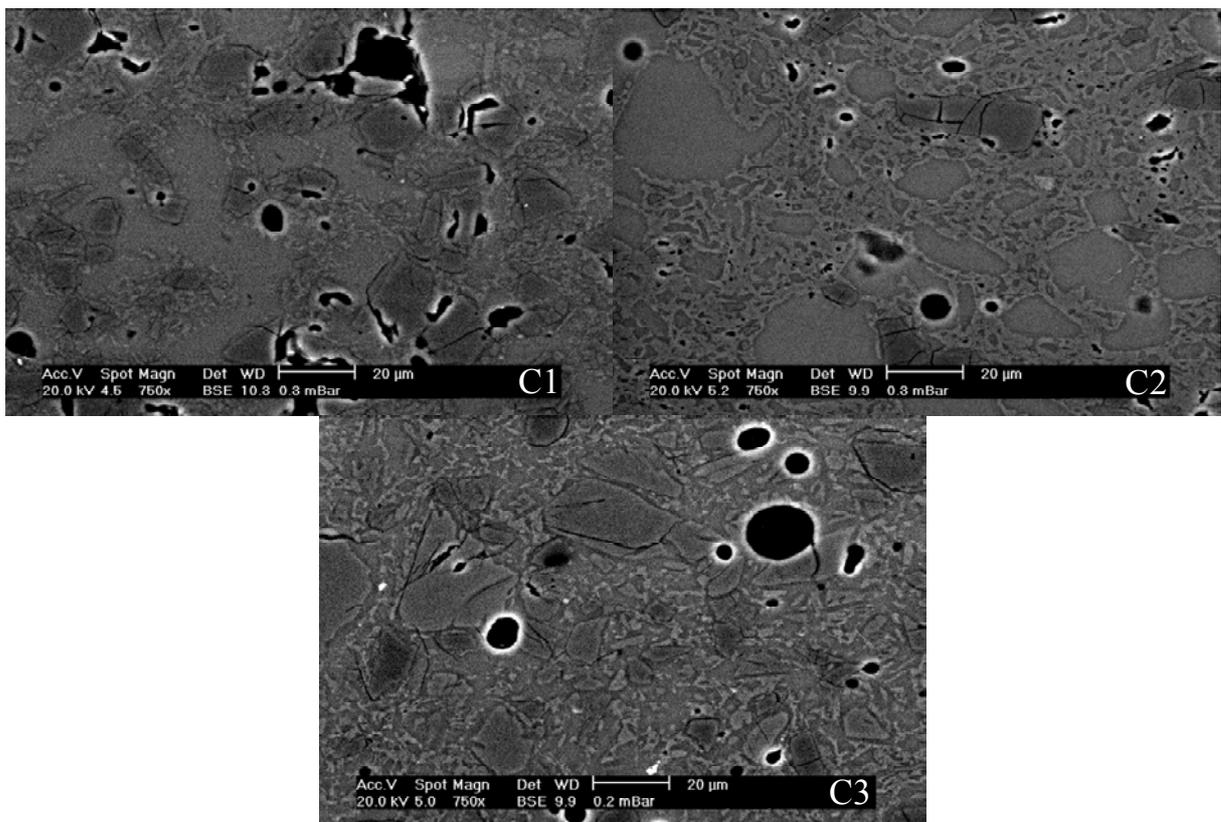


Figura 7.10 Micrografias das composições C1, C2 e C3

Com relação aos resultados da rugosidade da superfície de fratura em comparação com as microestruturas, observa-se para o caso da composição C3, o resultado de maior rugosidade está associado principalmente à grande quantidade de cristais de albita dispersados. Para a composição C1, além do efeito da dispersão das partículas de quartzo, a deflexão por efeito das microfissuras periféricas<sup>65</sup> aparentemente está presente. Para a composição C3, o estado de tensão residual de tração sobre a matriz vítrea, somado à ausência de cristais de albita e pouca quantidade de quartzo, tiveram efeito superior à interconexão dos cristais de mulita e não proporcionaram deflexão da frente de fratura.

## 7.4 Considerações Finais do Capítulo

As propriedades mecânicas do porcelanato foram estudadas empregando-se planejamento de misturas triaxiais e expansão em série de Taylor. Com estas duas ferramentas, foi possível caracterizar os mecanismos de reforço microestrutural predominante e o papel de cada componente do sistema.

O aumento da resistência mecânica em função da composição mineralógica do porcelanato é predominantemente afetado pelo incremento da energia de fratura. O módulo de elasticidade e o tamanho do defeito natural são importantes fatores, mas em menor magnitude. Entretanto, variações descontroladas do defeito natural podem causar variações tão importantes na resistência mecânica como o efeito da energia de fratura. A energia de fratura, por sua vez, é igualmente afetada tanto pelo estado de tensão microscópica sobre a matriz como pela deflexão da frente de propagação da fratura.

Quanto às contribuições dos componentes mineralógicos, observa-se que a mulita e o vidro de caulinita juntos prejudicam decisivamente a energia de fratura, de modo que a hipótese da mulita não é válida como mecanismo de reforço por incremento da energia de fratura do porcelanato resfriado lentamente, nas composições onde a matriz vítrea apresenta um coeficiente de expansão térmica maior que este componente. A composição C3 apresenta maior quantidade de albita remanescente o que aumenta a deflexão da frente de fratura, isso confirma a hipótese da dispersão de fases cristalinas, já que a albita não altera o estado de tensão residual sobre a matriz vítrea, mesmo que não tenha limitado o tamanho do defeito natural. O quartzo, por sua vez, contribui decisivamente sobre o incremento da energia de fratura tanto por aumentar o estado de tensão residual de compressão sobre a matriz vítrea quanto por incrementar a deflexão da fratura por efeito da dispersão de partículas ajudado pela presença das microfissuras periféricas.

A tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo pode ser estimada teoricamente com grande nível de precisão de acordo com a equação de Selsing. O cálculo é válido desde que o coeficiente de expansão térmica do quartzo corresponda àquele relacionado ao seu parâmetro de rede 'c' e as propriedades da matriz sejam bem conhecidas. Entretanto, a tensão microscópica sobre as partículas de quartzo não pode ser relacionada diretamente com as propriedades mecânicas sem se conhecer adequadamente a natureza da interface predominante, e como os demais componentes interagem com a matriz vítrea.

## **8 Estudo das Propriedades Mecânicas do Porcelanato, Parte III: Caracterização da Resistência Mecânica à Flexão de Composições Submetidas a Resfriamento Rápido.**

### **8.1 Introdução**

Nos Capítulos 1 e 2 demonstrou-se que o porcelanato é um material que desenvolve tensão residual macroscópica similar ao processo de têmpera em vidros. As Equações 2.1 e 2.2 relacionam o valor da tensão residual na superfície de um corpo-de-prova em função de parâmetros de resfriamento e de propriedades intrínsecas do material. Estas equações podem ser combinadas, resultando na Equação 8.1

$$\sigma_s = \frac{-\alpha \cdot E \cdot h^2 \cdot \nu}{12 \cdot (1-\nu) \cdot D_v} \quad \text{Equação 8.1}$$

A tensão residual macroscópica devido à têmpera assume valor máximo de compressão na superfície. Por esta razão, se espera um aumento nos valores de resistência mecânica equivalentes à tensão residual. Entretanto, este aumento não se verifica por que ocorre paralelamente ao processo de têmpera um aumento do tamanho do defeito natural atribuído a presença das partículas de quartzo. A equação que descreve a resistência mecânica de um material com tensão residual macroscópica foi proposta no Capítulo 3, Equação 3.11. Foi igualmente demonstrado que o maior incremento no tamanho do defeito natural se observa quanto maior a velocidade de resfriamento (Figura 3.6), maior o tamanho das partículas de quartzo e menor a energia de fratura do material (Tabela 5.2). No presente Capítulo, foram caracterizadas as propriedades mecânicas de diferentes composições de porcelanato resfriados rapidamente. Estas composições são as mesmas apresentadas nos Capítulos 6 e 7. O objetivo principal é avaliar como a composição do material interfere no desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície e no aumento do tamanho do defeito natural, conseqüentemente nas propriedades mecânicas.

### **8.2 Procedimento Experimental**

As composições estudadas são as mesmas apresentadas e caracterizadas nos Capítulos 6 e 7. Os corpos-de-prova foram obtidos conforme procedimento descrito nestes Capítulos. Foi realizado um tipo de resfriamento rápido (E6), utilizando a montagem experimental e procedimento detalhado nos Capítulos 2 e 5.

Foram realizados ensaios de resistência mecânica por flexão entre três pontos com 12 corpos-de-prova de cada composição. Com um corpo-de-prova determinou-se a tensão residual macroscópica na superfície. O tamanho do defeito natural foi determinado conforme a Equação 3.5, os valores de tenacidade à fratura utilizados correspondem àqueles obtidos para os corpos-de-prova submetidos à resfriamento lento.

Com 2 corpos-de-prova de cada composição, foram determinados os coeficientes de expansão térmica linear entre 625 °C e 750 °C, conforme apresentado no Capítulo 7. A tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo foi determinada por difração de raios X conforme procedimento apresentado no Capítulo 4.

### 8.3 Resultados e Discussão

#### 8.3.1 Tensão Residual Macroscópica na Superfície

Na Tabela 8.1 são apresentados os dados de tensão residual macroscópica na superfície,  $\sigma_s$ , do coeficiente de expansão térmica linear entre 625 °C e 750 °C,  $\alpha_{625-750^\circ\text{C}}$ , e do módulo de elasticidade,  $E$ . Estes valores juntamente com os valores da velocidade de resfriamento ( $v = 9,5^\circ\text{C/s}$ ) a espessura dos corpos-de-prova ( $h = 7,00$  mm) e a difusividade térmica ( $D_v = (3,4 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ ) podem ser utilizados para comparar os valores experimentais com os previstos teoricamente. Por simplificação, a difusividade térmica foi considerada constante e com valor igual ao do porcelanato industrial apresentado no Capítulo 3.

Tabela 8.1. Tensão residual macroscópica na superfície, coeficiente de expansão térmica linear e módulo de elasticidade.

composição	$\sigma_s$ (MPa)	$\alpha_{625-750}$ ( $\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$E$ (GPa)
C1	-18	36	50
C2	-33	48	60
C3	-34	62	53
C4	-20	44	56
C5	-24	48	51
C6	-34	54	57
C7	-24	47	55

No diagrama triaxial da Figura 8.1a está representada a tensão residual macroscópica na superfície em função da composição mineralógica. As composições com menor conteúdo de quartzo desenvolveram maiores níveis de tensão residual. No gráfico cartesiano da Figura 8.1b, apresenta-se o valor experimental da tensão residual na superfície em comparação com o valor estimado através da Equação 8.1. Observa-se que o desenvolvimento da tensão residual macroscópica pode ser descrito tipicamente como um processo de têmpera em vidro, confirmando uma vez mais o apresentado nos Capítulos 2 e 3. As misturas com maior conteúdo em quartzo apresentam tanto menor expansão térmica como menor módulo de elasticidade o que resultou em valores de tensão residual mais baixos.

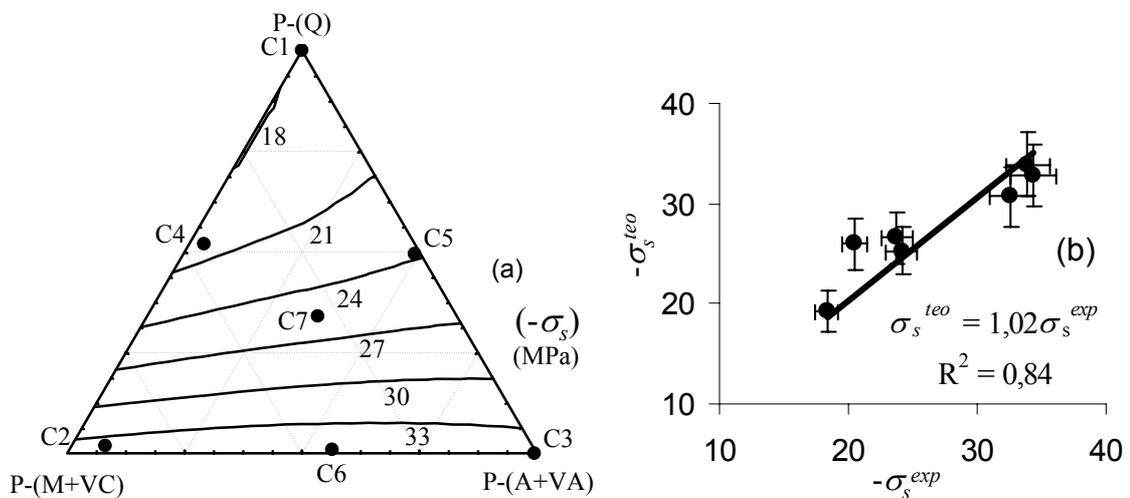


Figura 8.1. Diagrama de variação da tensão residual macroscópica na superfície em função da composição mineralógica (a); comparação entre os valores experimentais e os teoricamente obtidos pela Equação 8.1 (b).

O fato das composições com maior conteúdo em quartzo terem apresentado tensão residual menor (função do coeficiente de expansão térmica linear entre 625 °C e 750 °C), comprova que a têmpera ocorre antes da transformação alotrópica do quartzo, já que o quartzo- $\beta$  apresenta  $\alpha_{\beta-Q(625-750)} \sim 0$ . Os outros componentes do sistema, M+VC e A+VA, apresentam respectivamente  $\alpha_{M+VC(625-750)} \sim 32 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $\alpha_{A+VA(625-750)} \sim 74 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . A Figura 8.2 mostra a relação entre os resultados experimentais e os estimados teoricamente para o coeficiente de expansão térmica entre 635 e 750°C. Comprova-se uma vez mais que: (a) esta é uma característica aditiva para este sistema, conforme havia sido considerado nos Capítulos 4 e 7; (b) o agrupamento dos componentes mineralógicos e o estado na microestrutura considerados nos Capítulos 4 e 7 são consistentes.

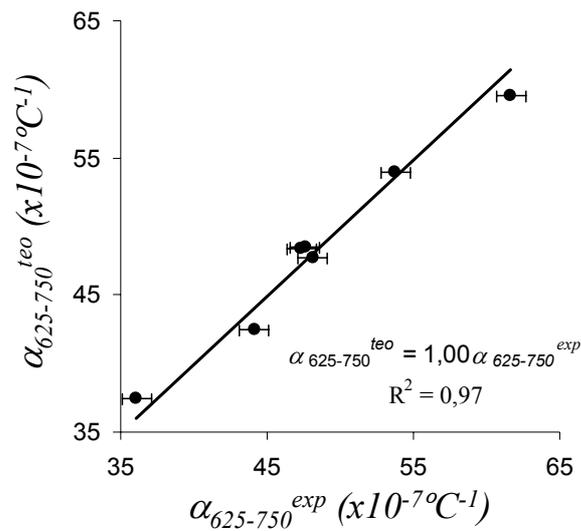


Figura 8.2. Comparação entre os valores do coeficiente de expansão térmica linear experimental e do previsto teoricamente.

### 8.3.2 Caracterização das Propriedades Mecânicas

Na Tabela 8.1, foram apresentados os resultados da tensão residual macroscópica na superfície. Na Tabela 8.2, apresentam-se os dados que completam a caracterização das propriedades mecânicas ( $\sigma_{ta}$ ,  $K_{IC}$ ,  $a$ ,  $Wm$ ). Também se apresentam os valores do incremento da resistência mecânica  $\Delta\sigma_{ta-f}$  e do incremento do tamanho do defeito natural  $\Delta a$ , com relação aos corpos-de-prova submetidos ao resfriamento lento, Capítulo 7. Observa-se que em praticamente todas as composições houve um incremento da resistência mecânica por conta da tensão residual na superfície produzida pela têmpera. Entretanto, observa-se que o tamanho do defeito natural também foi incrementado, o que limitou em parte o efeito da têmpera. Existem dois casos extremos: um para a composição C5, na qual não se observou incremento da resistência mecânica, mesmo com tensão na superfície de -24 MPa, Tabela 8.1; outro para a composição C4, em que não se observou incremento do tamanho do defeito natural e experimentou o máximo incremento da resistência mecânica  $\Delta\sigma_{ta-f} = 20,7$  MPa, equiparável ao valor da tensão residual na superfície  $\sigma_s = -20$  MPa.

Tabela 8.2 Caracterização das propriedades mecânicas das composições submetidas a resfriamento rápido

Composição	$\sigma_{ta}$ (MPa)	$\Delta\sigma_{ta-f}$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	$a$ ( $\mu$ m)	$\Delta a$ ( $\mu$ m)	$W_m^*$
C1	78,3	5,2	1,74	201	55	8
C2	73,9	12,2	1,38	235	107	7
C3	71,8	9,9	1,68	361	174	6
C4	90,8	20,7	1,59	125	-6	30
C5	72,2	-0,7	1,72	280	138	8
C6	84,3	17,6	1,53	205	71	18
C7	87,5	17,1	1,62	154	19	27

\* $W_m$  – módulo de Weibull

### 8.3.3 Análise da Variabilidade da Resistência Mecânica.

Tomando como referência o valor de resistência mecânica da composição C7,  $\sigma_{ta7}$ , a diferença entre a resistência mecânica de cada composição,  $\sigma_{taj}$ , com relação a composição C7, pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor, Equação 8.2, expressa em função de  $K_{IC}$ ,  $\sigma_s$  e  $a$ , como segue:

$$\Delta\sigma_{taj} = \Delta K_{ICj} \cdot \left. \frac{\partial \sigma_{ta}}{\partial K_{IC}} \right|_{\bar{K}_{ICj}, \bar{\sigma}_{sj}, \bar{a}_j} + \Delta\sigma_{sj} \cdot \left. \frac{\partial \sigma_{ta}}{\partial \sigma_s} \right|_{\bar{K}_{ICj}, \bar{\sigma}_{sj}, \bar{a}_j} + \Delta a_j \cdot \left. \frac{\partial \sigma_{ta}}{\partial a} \right|_{\bar{K}_{ICj}, \bar{\sigma}_{sj}, \bar{a}_j} \quad \text{Equação 8.2}$$

$$\Delta\sigma_{taj}, \Delta K_{ICj}, \Delta\sigma_{sj}, \Delta a_j = \Delta X_j = X_j - X_7 \quad \text{Equação 8.3}$$

$$\bar{K}_{ICj}, \bar{\sigma}_{sj}, \bar{a}_j = \bar{X}_j = \frac{X_j + X_7}{2} \quad \text{Equação 8.4}$$

$$zX_j = \Delta X_j \frac{\partial \sigma_{ta}}{\partial X}, \Delta\sigma_{ff} = \sum zX_j \quad \text{Equação 8.5}$$

Sendo:  $j$ , uma dada referida composição,  $j = 1 \rightarrow$  composição C1.

Cada termo da equação 8.5 ( $zK_{ICj}$ ,  $z\sigma_{sj}$  y  $za_j$ ) representa a parcela de contribuição da respectiva propriedade sobre a variação da resistência mecânica de uma composição em relação ao valor de referência. Na Figura 8.3 apresenta-se a variação dos valores de  $zX_j$  e  $\Delta\sigma_{taj}$ , em função do valor experimental de  $\Delta\sigma_{taj}$ , denotado por  $x$ . A linha cheia corresponde à regressão linear dos valores teóricos estimados de  $\Delta\sigma_{taj}$  e que se enquadra bem com a bissetriz do gráfico. Analisando os valores

absolutos de  $zK_{ICj}$ ,  $z\sigma_{sj}$  e  $za_j$ , para cada composição isoladamente, observa-se que  $K_{IC}$ ,  $\sigma_s$  e  $a$  contribuem de forma importante para a determinação da resistência mecânica. Entretanto, analisando os valores das inclinações e dos coeficientes de correlação, obtidos para cada termo, em função de  $\Delta\sigma_{taj}$ , observa-se que a variação do tamanho do defeito natural é a principal propriedade que determinou a variação da resistência mecânica entre as composições submetidas a resfriamento rápido.

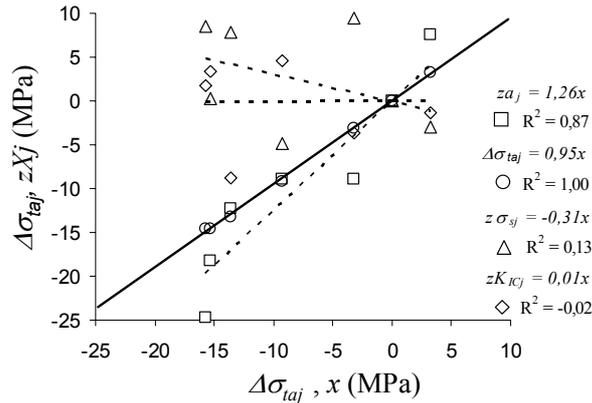


Figura 8.3. Avaliação do grau de importância dos fatores de determinam a variação da resistência mecânica à flexão.

### 8.3.4 Análise do Crescimento do Tamanho do Defeito Natural

#### 8.3.4.1 Resultados Experimentais

De acordo com os resultados apresentados no Capítulo 7, a variação do tamanho do defeito natural em função da composição mineralógica foi praticamente desprezível, para as composições submetidas a resfriamento lento. Entretanto, apresenta fundamental relevância para aquelas submetidas a resfriamento rápido. Como conseqüência, o incremento do tamanho do defeito natural é o principal fator que diferencia o comportamento das diferentes composições. Nos diagramas triaxiais da Figura 8.4 observa-se claramente a semelhança entre a variação da resistência mecânica e a variação do incremento do tamanho do defeito natural em função da composição mineralógica. Observa-se ainda a existência de uma região de máxima resistência mecânica e mínimo incremento do tamanho do defeito natural, representado pela composição C4, seguido pelas composições C7 e C6.

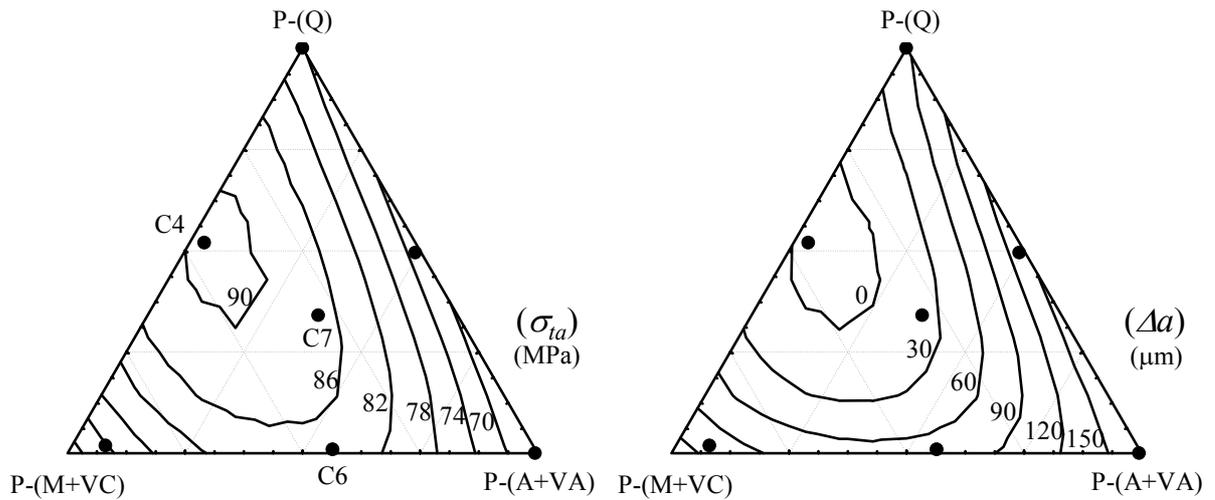


Figura 8.4. Variação da resistência mecânica e incremento no tamanho do defeito natural em função da composição mineralógica.

Foi observado no Capítulo 5 que quanto maior o incremento do tamanho do defeito natural, o qual ocorre em ciclos de resfriamento rápidos, maior é a variação na população de defeitos do corpo-de-prova e, portanto, menor o valor do módulo de Weibull. A Figura 8.5 apresenta a variação do módulo de Weibull em função da composição mineralógica, onde se verifica essa mesma tendência. Para  $\Delta a > 55 \mu\text{m}$  (exceto para composição C6),  $Wm$  sofreu uma acentuada redução, mas mantendo-se constante entre  $\sim 6$  e  $8$ .

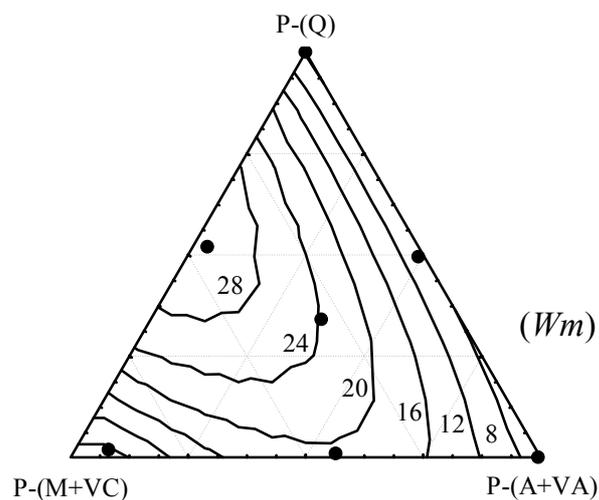


Figura 8.5. Variação do módulo de Weibull em função da composição mineralógica.

A redução de  $Wm$  para as composições C1, C2, C3 e C5 é atribuída ao crescimento acentuado do defeito natural que alguns corpos-de-prova destas composições. A Tabela 8.3 apresenta os valores

máximos e mínimos de resistência mecânica e tamanho do defeito natural para as composições estudadas. Observa-se que os valores máximos de resistência mecânica praticamente não sofreram grandes alterações em função da composição. Por outro lado, os valores mínimos sofreram grandes mudanças. Com relação ao tamanho máximo do defeito natural observa-se que as composições C4, C6 e C7 apresentaram resultados entre 150-250  $\mu\text{m}$ , enquanto que as composições C1, C2 e C5 resultaram em valores entre  $\sim 450$ -550  $\mu\text{m}$ . A composição C3 apresentou valor máximo de  $\sim 800$   $\mu\text{m}$ , que é muito grande quando comparado ao valor mínimo da própria composição.

Tabela 8.3. Valores máximos e mínimos de resistência mecânica e tamanho do defeito natural para as composições estudadas, submetidas a resfriamento rápido.

	$\sigma_{TA}^{MAX}$ (MPa)	$\sigma_{TA}^{MIN}$ (MPa)	$a^{MIN}$ ( $\mu\text{m}$ )	$a^{MAX}$ ( $\mu\text{m}$ )
C1	91,0	55,9	140	437
C2	89,9	52,0	136	562
C3	89,6	49,0	202	801
C4	94,9	85,6	112	144
C5	86,5	57,5	179	476
C6	92,2	76,4	160	267
C7	92,7	82,7	134	178

Para a composição C3, inesperadamente  $\sim 20\%$  dos corpos-de-prova resfriados rapidamente sofreram fratura espontânea a partir de 24h da saída do forno. Provavelmente para estes casos particulares o tamanho do defeito natural foi superior aos 800  $\mu\text{m}$ , e aliado à presença das tensões residuais macroscópicas, teve condições para o processo de fratura completa. A Figura 8.6 mostra uma foto de um dos corpos-de-prova fraturados. Além da fratura catastrófica, (F1), observam-se regiões onde a fratura catastrófica não chegou a ser completada (F2) e (F3), mas está bastante evoluída. Estas regiões coincidem com aquelas que não eram pontos de apoio na placa refratária e, portanto, receberam maior corrente de ar durante o resfriamento de 1200 à 650°C.

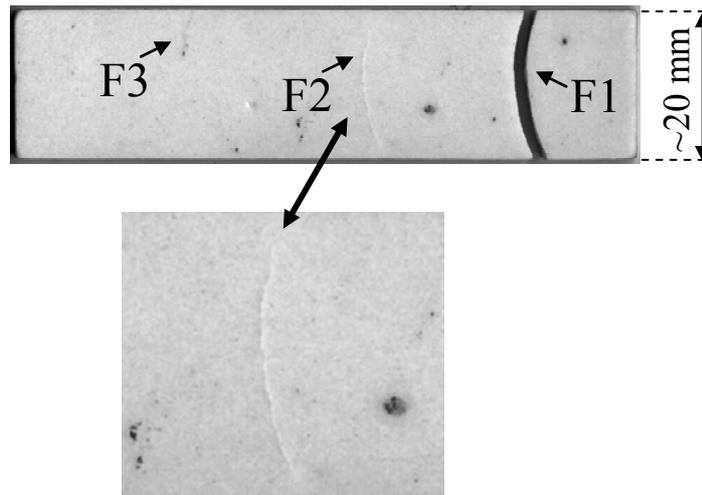


Figura 8.6. Fotografia de um corpo-de-prova da composição C3 que se rompeu espontaneamente após 24 h da saída do forno.

Comparando de modo geral os valores de módulo de Weibull entre os materiais submetidos a resfriamento lento e rápido (Tabelas 5.1, 5.2, 7.2, 8.2) observa-se tendências de redução de  $Wm$  para os materiais submetidos a resfriamento rápido. No entanto aquelas microestruturas aparentemente mais protegidas  $C4 > C7$  ( $PQ2 = C7$ )  $> C6 > PQ1 > PQ3$  resultaram em menor redução de  $Wm$ . Para C4 inclusive ocorreu o efeito contrário, aumentou  $Wm$  de 16 para 30 com o resfriamento rápido.

#### 8.3.4.2 Mecanismo de Crescimento do Tamanho do Defeito Natural

Nos Capítulos 2, 3 e 5 foi apresentado que o incremento no tamanho do defeito natural para ciclos de resfriamento rápido é favorecido por três fatores: (a) a presença de fissuras periféricas ao redor das partículas de quartzo, principalmente as de maior diâmetro, as quais se desprendem a temperaturas mais elevadas, (b) a presença de tensões térmicas de tração na superfície, maiores à medida que aumenta a velocidade de resfriamento; (c) a energia de fratura do material, para menor energia de fratura mais facilmente se incrementa o tamanho do defeito.

Para as composições apresentadas nesse capítulo, o tamanho das partículas de quartzo não foi alterado, de modo que para todas as composições os primeiros desprendimentos ocorrem na mesma faixa de temperatura. A velocidade de resfriamento também não mudou, de modo que as diferenças entre as tensões térmicas, que se manifestam após a transformação do quartzo, são oriundas unicamente das diferenças nos coeficientes de expansão térmica e do módulo de elasticidade das misturas. A energia de fratura, por sua vez, muda com a composição, tanto por efeito das tensões residuais microscópicas como por efeito da dispersão de partículas cristalinas

Os resfriamentos foram realizados isolando-se os corpos-de-prova a partir de aproximadamente 650°C, os gradientes térmicos se reduzem acentuadamente à medida que ocorre o resfriamento. Devido a isso, espera-se que o processo de incremento do tamanho do defeito natural seja muito mais intenso em temperaturas elevadas, entre 573 e 500°C, dada a maior presença das tensões térmicas nesse intervalo do que para temperaturas inferiores a 500°C.

Os resultados apresentados para  $\Delta a$  na Figura 8.4 podem ser interpretados comparando-se as composições C4, C7 e C6 com as composições C1, C5 e C3. As primeiras apresentam menor energia de fratura que as segundas, entretanto, o incremento do tamanho do defeito natural foi maior em C1, C5 e C3. Desse modo os mecanismos de aumento da energia de fratura identificados para os corpos-de-prova resfriados lentamente (tensão residual microscópica e dispersão de cristais de albita) não foram suficientemente capazes de impedir o incremento do tamanho do defeito natural daquelas resfriadas rapidamente. A menor tensão térmica esperada para a composição C2 também não foi capaz de impedir o aumento do tamanho do defeito natural, porém é certo que esta composição apresenta menor energia de fratura.

O fator que justifica os resultados obtidos está relacionado com a interconexão dos cristais de mulita. Para as composições C4, C7 e C6 os cristais já criam uma rede contínua, o que provavelmente impediu o crescimento do defeito natural. Para as composições C1, C5 e C3, a mulita não se encontra interconectada. Os cristais de mulita e o vidro de caulinita juntos diminuem a energia de fratura do material, por submeter a matriz a tensão residual microscópica de tração; porém, este efeito não é muito pronunciado a temperaturas elevadas, não superando o efeito de proteção da microestrutura devido a interconexão dos cristais de mulita. As tensões microscópicas de compressão provocadas pelas partículas de quartzo, por outro lado, são mais intensas, e mesmo a temperaturas elevadas são significativas, o que também justifica a diferença observada para as composições:  $\Delta a$  para C4 < C7 < C6 e C1 < C5 < C6. Para a composição C2, a pouca quantidade de quartzo adicionado ao excesso de M+VC provavelmente resultaram em uma matriz muito mais tracionada, mesmo a elevada temperatura, que superou o efeito da interconexão dos cristais de mulita.

Na Figura 8.7, repetem-se as micrografias das composições C2, C4, C5 e C7, apresentadas no Capítulo 6. Todos os constituintes do material estão indicados na micrografia da composição C7. Observa-se claramente que para a composição C5 a região caracterizada pela presença dos cristais de mulita e vidro de caulinita não estão propriamente interconectados; o mesmo se observa para as composições C1 e C3, Figura 6.8. A partir da composição C7, já se observa uma interconexão mais pronunciada, o que se intensifica para a composição C4; o mesmo se observa para a composição C6, Figura 6.8. Para a mistura C2, observa-se um excesso de mulita e vidro de caulinita interconectados, mas que não impediu o crescimento do defeito natural.

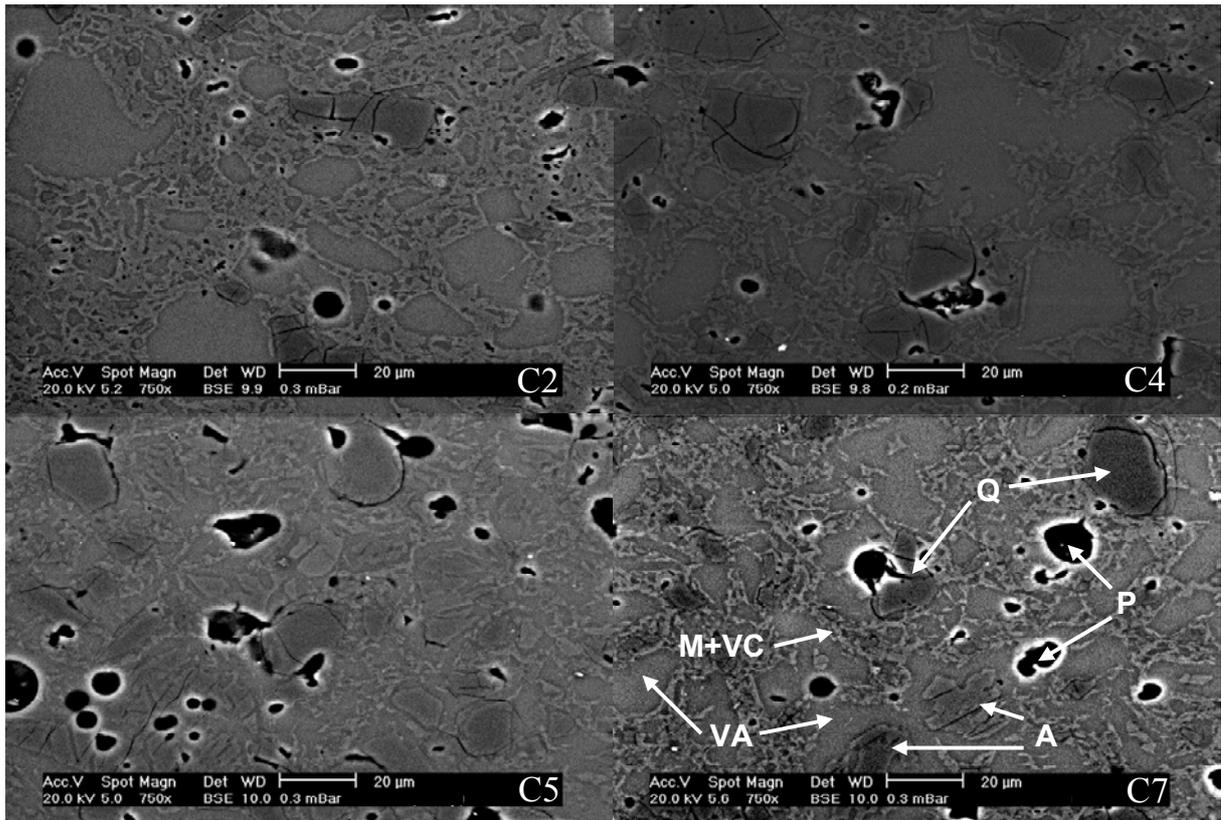


Figura 8.7. Microestruturas das composições C2, C4, C5 e C7.

### 8.3.5 Análise da Tensão Residual Microscópica sobre as Partículas de Quartzo.

A presença de fissuras periféricas ao redor das partículas de quartzo favorece o crescimento do tamanho do defeito natural. Este processo depende principalmente das partículas de maior tamanho já que são as que se desprendem da matriz a temperaturas mais elevadas. A tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo é medida para todas as partículas, independentemente de seu diâmetro e a priori não deveria mudar mesmo que os corpos-de-prova tenham sido resfriados rapidamente, conforme o exposto no Capítulo 2. A Figura 8.8 mostra graficamente, em função da composição mineralógica, a diferença entre a tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo das peças resfriadas lentamente (Capítulo 7) e aquelas resfriadas rapidamente. Os valores negativos representam que a tensão residual microscópica é menor para os corpos-de-prova resfriados rapidamente. Mesmo que a presença de tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície (resfriamento rápido) possa interferir nos valores medidos para as tensões microscópicas, esta contribuição não seria superior a  $\pm 30$  MPa. Os resultados mostram que para uma dada região de composições a tensão microscópica praticamente não muda (onde existe mulita interconectada). Entretanto, para aquelas composições cujos cristais de mulita não estão interconectados, observa-se uma redução significativa da tensão sobre as partículas de quartzo. Estes resultados evidenciam uma vez mais o papel da mulita como uma fase protetora, quando os corpos-de-prova são resfriados rapidamente.

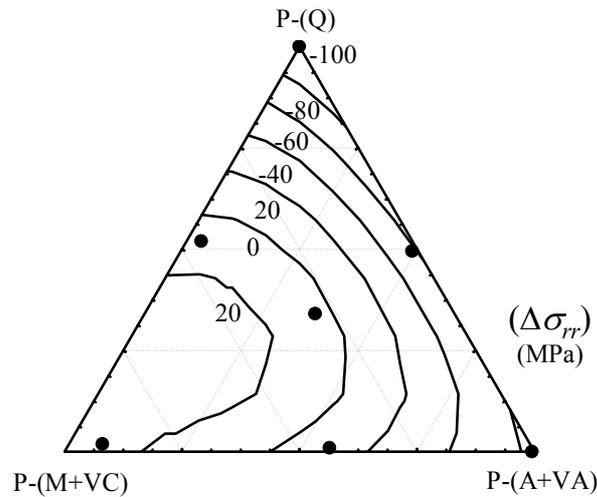


Figura 8.8. Diferença entre a tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo para os corpos-de-prova submetidos ao resfriamento lento e rápido.

#### 8.4 Considerações Finais do Capítulo

O porcelanato é um produto que desenvolve tensão residual macroscópica quando submetido a resfriamento rápido, assim como a têmpera em vidros. Esse processo ocorre antes da transformação alotrópica do quartzo e é determinado pelos mesmos parâmetros que determinam a têmpera de vidros.

As tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície produzidas, em geral, incrementam os valores de resistência mecânica dos corpos-de-prova. Entretanto, o aumento do tamanho do defeito natural limita em parte este efeito.

Quando os corpos-de-prova são submetidos a resfriamento rápido, o tamanho do defeito natural é o principal fator que determina a variação da resistência mecânica entre diferentes composições mineralógicas. Os aumentos do tamanho do defeito natural mais deletérios às propriedades mecânicas, normalmente conduzem a baixos módulo de Weibull, resultando em valores entre 6 e 8.

A hipótese da interconexão dos cristais de mulita (neste caso, mulita primária) como mecanismo de reforço de porcelanas triaxiais se manifesta claramente para porcelanato quando os corpos-de-prova são resfriados rapidamente. Este efeito é o principal responsável pela proteção da microestrutura contra o incremento do tamanho do defeito natural. Aquelas microestruturas protegidas em comparação às não protegidas resultaram em maior módulo de Weibull ( $W_m > 20$ ) e a tensão residual sobre as partículas de quartzo não sofreu alteração em função da velocidade de resfriamento.

O estado de tensão microscópica de compressão, provocado pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica das fases, também atua como mecanismo de proteção, mas de modo secundário.

## 9 Conclusão

As propriedades mecânicas do porcelanato foram estudadas através da análise do desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e microscópicas, aplicando os fundamentos a mecânica da fratura linear elástica.

Sobre o desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas conclui-se que o porcelanato, quando submetido a processo de resfriamento rápido, desenvolve um perfil de tensão residual tipicamente associado à têmpera. As variáveis que determinam a magnitude das tensões produzidas atuam de modo semelhante às relações conhecidas e associadas à têmpera de vidros planos. Devido às características da matriz vítrea proveniente da albita a têmpera foi estabelecida antes da temperatura de transformação alotrópica do quartzo  $\beta \rightarrow \alpha$ .

A técnica utilizada para medir as tensões residuais macroscópicas, relaxação de deformações por corte incremental, mostrou-se adequada e reproduzível, possibilitando o desenvolvimento do estudo.

Quanto ao incremento das propriedades mecânicas em função do aumento das tensões de compressão na superfície, observou-se que, em paralelo ao processo de têmpera, ocorre um aumento da deterioração microestrutural. A modelagem matemática proposta permitiu quantificar satisfatoriamente esse aumento da deterioração através da estimativa do tamanho do defeito natural de Griffith.

O tamanho do defeito natural de Griffith aumenta à medida que aumenta a tensão térmica de tração na superfície do corpo-de-prova durante o resfriamento, o que favorece o crescimento das microfissuras geradas ao redor das partículas de quartzo. Essas tensões são maiores à medida que aumenta a taxa de resfriamento, principalmente durante a transformação alotrópica do quartzo que se constitui numa fonte adicional de intensificação de tensão de tração na superfície. As partículas de quartzo de maior tamanho são as que mais cedo se desprendem da matriz e as principais responsáveis pelo aumento no tamanho defeito natural. Em geral quanto maior a energia de fratura do material, menos vulnerável estará a microestrutura perante estes fenômenos que ocorrem à elevada temperatura.

A medida das tensões residuais microscópicas sobre as partículas de quartzo por difração de raios X também demonstrou muita utilidade na análise do desenvolvimento das propriedades mecânicas do porcelanato. A metodologia proposta para a determinação de uma tensão residual equivalente a partículas esféricas de material isotrópico, demonstrou muita coerência com os valores teoricamente esperados, que puderam ser diretamente comparados.

Destaca-se que as tensões sobre as partículas de quartzo são influenciadas pela natureza da interface. Quanto maior o estado de dissolução das partículas de quartzo e maior a quantidade de

mulita e de vidro de caulinita, maiores as tensões microscópicas desenvolvidas. Isso não significa que a microestrutura esteja mais reforçada, pois nesses casos a matriz vítrea também estará mais tracionada. Portanto, a informação das tensões sobre as partículas de quartzo não pode ser correlacionada indistintamente com o reforço microestrutural.

O quartzo, uma vez em composições de porcelanato, tende a estar parcialmente relaxado, pois as tensões microscópicas superam a energia de fratura da interface com a matriz. Foi demonstrado que este processo é controlado pelo comportamento anisotrópico da célula unitária desse cristal quanto ao coeficiente de expansão térmica linear. As evidências experimentais mais importantes desta constatação são que: (a) em todas as composições estudadas, o coeficiente de expansão térmica associado ao quartzo é aquele associado unicamente ao parâmetro de rede 'c', e não ao quartzo policristalino; (b) a tensão residual microscópica medida sobre as partículas de quartzo coincide com a estimada teoricamente de acordo com o modelo de Selsing, quando corrigido o valor do coeficiente de expansão térmica do quartzo. Desse modo, sugere-se que uma partícula de quartzo apresente dois diâmetros críticos distintos; um deles relacionado ao parâmetro de rede 'a',  $d_{c,crit} \approx 6 \mu\text{m}$ , e o outro relacionado ao parâmetro de rede 'c',  $d_{c,crit} \approx 44 \mu\text{m}$  (os valores dependem da energia de fratura da matriz vítrea).

Em função do tamanho das partículas de quartzo variam as propriedades mecânicas do porcelanato: energia de fratura, módulo de elasticidade e tamanho do defeito natural. Observou-se que estes fatores influenciam o desenvolvimento da resistência mecânica à flexão em mesma ordem de magnitude. O tamanho do defeito natural diminui e o módulo de elasticidade aumenta à medida que diminui o tamanho de partícula. A energia de fratura, por sua vez, apresenta um valor máximo para tamanho de partícula médio entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ . Distribuições de tamanhos de partícula com valores médios menores reduzem a energia de fratura devido à dissolução parcial das partículas. Distribuições com tamanhos médios maiores reduzem a energia de fratura por apresentarem maior quantidade de partícula totalmente desconectada da matriz.

As propriedades mecânicas do porcelanato também variam em função da composição de quartzo, caulinita e albita, para as composições sem a presença de tensões residuais macroscópicas, com resfriamento lento. O principal fator que determina a resistência mecânica é a variação da energia de fratura. Esta, por sua vez, aumenta devido a: (a) aumento do estado de tensão residual microscópica de compressão sobre a matriz, provocado pelas partículas de quartzo; (b) pela deflexão da frente de propagação da fratura, atribuída tanto às microfissuras ao redor das partículas de quartzo quanto ao efeito de dispersão das partículas de albita remanescentes. A presença de mulita causa diminuição da energia de fratura por submeter a matriz vítrea à tração e não provocar deflexão da frente de fratura, portanto não reforça o material.

A resistência mecânica das composições submetidas a resfriamento rápido é maior em comparação àquelas resfriadas lentamente, sendo que a têmpera caracterizada como um mecanismo de reforço adicional em porcelanato. Quanto maior a quantidade de albita e caulinita, maiores são os valores das tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície. No entanto, o principal fator que diferencia as propriedades mecânicas entre as composições resfriadas rapidamente é o fenômeno de incremento do tamanho do defeito natural. Nesse caso, a presença de mulita interconectada é o principal fator de proteção microestrutural à elevada temperatura, conjugado com uma pequena contribuição provocada pelo efeito das partículas de quartzo. As microestruturas mais deterioradas, devido aos resfriamentos rápidos, também resultam em menor valor de módulo de Weibull.

Naquelas microestruturas onde o efeito de proteção microestrutura é maior, a tensão residual microscópica sobre as partículas de quartzo não sofre grandes alterações em função da velocidade de resfriamento. Em contrapartida, naqueles casos onde a proteção microestrutural é mais débil, a tensão sobre as partículas de quartzo é reduzida como resultado de maior deterioração.

A interconexão dos cristais de mulita primária é plenamente observada nas micrografias a partir de frações equivalentes a 0,30 de caulinita na composição de partida. Esse comportamento se manifesta principalmente pelo efeito de empacotamento de partículas finas e grossas, detectados pelo aumento da densidade aparente a seco dos corpos-de-prova.

Os efeitos das variações de porosidade em função da composição de partida foram praticamente irrelevantes em relação aos efeitos das tensões residuais sobre o comportamento mecânico do porcelanato. Esse fato contribuiu para explicitar a contribuição das fases cristalinas no reforço do sistema estudado.

Industrialmente, a têmpera de porcelanato tem que ser analisada com cautela. Por um lado representa um importante mecanismo de reforço, desde que a microestrutura esteja protegida, e permite que os resfriamentos sejam mais rápidos. Por outro, pode dificultar operações de usinagem (polimento e retífica) que ocorrem após a queima.

Apenas a título ilustrativo, a Tabela 9.1 resume de modo qualitativo as principais correlações entre as propriedades mecânicas de porcelanato, tensões residuais e microestrutura que puderam ser determinadas e explicitadas pela presente tese.

Tabela 9.1 Resumo Qualitativo das Correlações entre Propriedades Mecânicas, Tensões Residuais e Microestrutura de Porcelanato.

1	$\nu$ ↑	$-\sigma_s$ ↑	$\Delta a$ ↑	$\sigma_{ta}$ ↑					
2	$\eta_Q$ ↓	$X_{(M+VC)}$ ↑	$\sigma_{rr}^{eq}$ ↑	$\gamma_i$ ↓					
3	$D_{50}(Q)$ ↓	E ↑	A ↓	Sdr ↓	$\sigma_f$ ↑	$\sigma_{rr}^{eq}$ ↑	$\gamma_i$ ↑↓		
4	$\nu$ ↑	$D_{99}(Q)$ ↑	$\Delta a$ ↑	$Wm$ ↓					
5	$-\sigma_s$ 0	$X_Q$ ↑	E ↓	A ↑	$\gamma_i$ ↑	Sdr ↑	$\sigma_f$ ↑		
6	$\nu$ ↑	$X_Q$ ↑	E ↓	A ↑	$-\sigma_s$ ↓	$\Delta a$ ↑	$\sigma_f$ ↓	$Wm$ ↓	
7	$\nu$ ↑	$X_{MU}$ *	$X_Q$ ↑	E ↓	a ↓	$-\sigma_s$ ↓	$\Delta a$ ↓↓	$\sigma_{ta}$ ↑	$Wm$ ↑

\* Teor ótimo de mulita para que ocorra interconexão dos cristais ao longo da matriz;

Células sombreadas correspondem a variáveis independentes.

## 10 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Explorar o processo de têmpera como forma de desenvolver propriedades especiais em porcelanato;
- Estudar o efeito das tensões residuais macroscópicas sobre a dureza ao risco e sobre a resistência ao impacto de porcelanato;
- Estudar o efeito das tensões residuais macroscópicas sobre os processos de retífica e polimento de porcelanato;
- Empregar preferencialmente atomizador piloto para a granulação de composições de porcelanato para estudos em escala de laboratório;
- Utilizar as metodologias empregadas nesse estudo para a caracterização das propriedades mecânicas de porcelanato e também de outras classes de revestimentos cerâmicos;
- Estudar o efeito de matrizes vítreas com diferentes coeficientes de expansão térmica;
- Estudar em escala industrial os efeitos das microestruturas de porcelanato contendo muita interconectada;
- Estudar composições de porcelanato sem partículas de quartzo com tamanho superior a 45  $\mu\text{m}$ .

## 11 Referências Bibliográficas

- 1- ABNT NBR 15463:2007. Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato. 2007.
- 2- ISO 13006:1998(E). Ceramic Tiles – Definitions, Classification, Characteristics and Marking. 1998.
- 3- ISO 10545-3:1995. Determination of Water Absorption, Apparent Porosity, Apparent Relative Density and Bulk Density. 1995.
- 4- Biffi, G., Il Gres Porcellanato: Manuale di Fabricazione e Tecniche di Impegno. Faenza editrice, Faenza, 1997.
- 5- Oliveira, A.P.N. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos, Cerâmica Industrial, v. 3, n. 3, p. 34-41, 1998.
- 6- Kingery, W.D. Bowen, H.K. Uhlmann, D.R. Introduction to Ceramics, Wiley-Interscience, 2º ed, New York, 1976.
- 7- Heck, C. Grês Porcelanato, Cerâmica. Industrial, v. 1, n. 4/5, p. 21-24, 1996..
- 8- Serralheiro, W.A.O. O Processo de Adaptação Estratégica das Empresas Eliane sob a Ótica da Teoria Institucional Baseada em Recursos (RBV). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, (2004).
- 9- ASSOPIASTRELLE. <http://www.assopiastrelle.it>. Acesso em 04/06/2007
- 10- SPAIN TILES. <http://www.spaintiles.info/documentos/inf2004.pdf>: acesso em 04/06/2007
- 11- ANFACER. <http://www.anfacer.org.br>: Acesso em 04/06/2007.
- 12- Sánchez, E. Consideraciones Técnicas Sobre el Producto y el Proceso de Fabricación del gres porcelánico. Cerámica. Información, n. 285, p. 73-91, 2002.
- 13- Manfredini, T.; Pellacani, G.C.; Romagnoli, M. Porcelainized Stoneware Tile. American Ceramic Society Bulletin, v. 74, p. 76-79, 1995.
- 14- Norton, F.H. Elements of Ceramics. Ed. Addison-Wesley, Massachusetts,UK, 1975.
- 15- Viola, C.; Tabakovic, B. Porcelanico o Porcelana? Evolución y Optimización en la Tecnología Cerámica del Pavimento de Alta Sinterización. Cerámica Información, v. 20, n. 202, p. 14-19, 1994.
- 16- Carty, W.M.; Senapati, U. Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.
- 17- Cavalcante, P.M.T.; Dondi, M.; Ercolani, G.; Guarini, G.; Melandri, C.; Raimondo, M.; Almendra, E.R. The Influence of Microstructure on the Performace of White Porcelain Stoneware. Ceramics International, v. 30, p. 953-963, 2004.

- 18- Hutchings, I.M.; Xu, Y.; Sánchez, E.; Ibáñez, M.J.; Quereda, M.F. Porcelain Tile Microstructure: Implications for Polishability. *Journal of the European Ceramic Society*, v., 26, p. 1035-1042, 2006.
- 19- Sánchez, E.; Ibáñez, M.J.; García-Ten, J.; Quereda, M.F.; Hutchings, I.M.; Xu, Y.M. Porcelain Tile Microstructure: Implication for Polished Tile Properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 13, p. 2533-2540, 2006.
- 20- Tucci, A.; Esposito, L.; Malmusi, L.; Rambaldi, E. New Body Mixes for Porcelain Stoneware Tiles with Improved Mechanical Characteristics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 2-3, p. 1875-1881, 2007..
- 21- Stathis, G.; Ekonomakou, A.; Stournaras, C.J.; Ftikos, C. Effect of Firing Conditions, Filler Grain Size and Quartz Content on Bending Strength and Physical Properties of Sanitaryware Porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2357-2366, 2004.
- 22- Bragança, S.R.; Bergmann, C.P.; Hübner, H. Effect of Quartz Particle Size on the Strength of Triaxial Porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 3761-3768, 2006.
- 23- Hamano, K.; Wu, Y.H.; Nakagawa, Z.; Hasegawa, M. Effect of Coarse Quartz Grain on Mechanical Strength of Porcelain Body. *Journal of the Ceramic Society of Japan – International Edition*, v. 99, p. 1070-1073, 1991.
- 24- Hamano, K.; Wu, Y.H.; Nakagawa, Z.; Hasegawa, M. Effect of Grain Size of Quartz on Mechanical Strength of Porcelain Bodies. *Journal of the Ceramic Society of Japan – International Edition*, v. 99, p. 149-153, 1991.
- 25- Warshaw, S.I.; Seider, R.J., Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 50, p. 337-342. 1967
- 26- De Noni Jr., A.; Hotza, D.; Cantavella, V.; Sanchez, E. Influencia del Enfriamiento de la Etapa de Cocción sobre las Propiedades Mecánicas del Gres Porcelánico. Accepted by *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2007
- 27- Lu, J. *Handbook of Measurement of Residual Stress*. Society for Experimental Mechanics, Fairmont Press, Lilburn, USA, 1996.
- 28- Vergano, P.J.; Hill, D.C.; Uhlmann D.R. Thermal Expansion of Feldspar Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 50, p. 59-60, 1967.
- 29- McMaster, R.A. *Fundamentals of Tempered Glass*. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 10, n. 3-4, p. 193-206, 1989.
- 30- Navarro, J.M.F. *El Vidrio – Constitución, Fabricación y Propiedades*. 3. ed.. CSIC, Madrid, España, 2003.
- 31- Sglavo, V.M.; Prezzi, A.; Alessandrini, M. Processing Glasses with Engineered Stress Profiles. *Journal of Non Crystalline Solids*, n. 344, p. 73-78, 2004.

- 32- Selsing, J. Internal Stresses in Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 44, p.419, 1961.
- 33- David, R.W. *Mechanical Behaviour of Ceramics*. Cambridge University Press, Oxford, 1979.
- 34- Mastelaro, V.R.; Zanutto, E.D. Anisotropic Residual Stress in Partially Crystallized Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics. *Journal of Non Crystalline Solids*, n. 247, p. 79-86, 1999.
- 35- Carty, W.M.; Pinto, B.M. Effect of Filler Size on the Strength of Porcelain Bodies, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 23, n. 2, p. 95-105, 2002.
- 36- Takahashi, Y.; Ohya, Y. Acoustic Emission from a Porcelain Body During Cooling. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 2, p. 445-48, 1999.
- 37- Kato, E.; Satoh, T.; Ohira, O.; Kobayashi, Y. Effect of Quartz on the Sintering and Bending Strength of the Porcelain Bodies in Quartz-Feldspar-Kaolin System, *Journal of the Ceramic Society of Japan – International Edition*, v. 102, n.1, p.99-104, 1994.
- 38- Kobayashi, Y.; Ohira, O.; Ohashi, Y.; Kato, E. Effect of Firing Temperature on Bending Strength of Porcelain for Tableware. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 7, p. 1801-1806, 1992.
- 39- Prime, M. B. Residual Stress Measurement by Successive Extension of a Slot: The Crack Compliance Method. *Applied Mechanics Review*, n. 52, p.75-96, 1999.
- 40- Aydiner, C.C.; Üstündag, E.; Prime, M.B.; Peker, A. Modeling and Measurement of Residual Stress in a Bulk Metallic Glass Plate. *Journal of Non Crystalline Solids*, n. 316, p. 82-95, 2003.
- 41- Stock, S.R.; Cullity, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3. ed. Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001.
- 42- Ohira, H.; Bradt, R., Strength Distributions of a Quench-strengthened Aluminosilicate Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 71, p. 35-41, 1988.
- 43- Philips, C.J.; DiVita, S. Thermal Conditioning of Polycrystalline Alumina Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 47, p. 1-4, 1964.
- 44- Gruver, R.M.; Kirchner, H.P. Residual Stress and Flexural Strength of Thermally Conditioned 96% Alumina Rods, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 51, p. 232-233, 1968.
- 45- Green. D.J. *Introduction to Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- 46- Slavo, V.M.; Larentis. L.; Green. D.J. Flaw-insensitive Ion-exchanged Glass: I, Theoretical Aspects, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, p. 1827-1831, 2001.

- 47- Slavo, V.M.; Green, D.J. Flaw-insensitive Ion-exchanged Glass: II, Production and Mechanical Performance. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, p. 1832-1838, 2001.
- 48- Sglavo, V.M.; Prezzi, A.; Alessandrini, M. Processing Glasses with Engineered Stress Profiles, *Journal of Non Crystalline Solids*, n. 344, p. 73-78, 2004.
- 49- Arfken, G., *Mathematical Methods for Physicists*, F.L. Academic Press, Orlando, 1985.
- 50- Perry, R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O.H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. ed. McGraw Hill, New York, 1999.
- 51- Borom, M.P. Dispersion-strengthened Glass Matrices-Glass-Ceramics, a Case in Point, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 60, p. 17-21, 1977.
- 52- Warshaw, S.I.; Seider, R.J. Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 50, p. 337-342, 1967.
- 53- Bragança, S.R.; Bergmann, C.P. A View of Whitewares Mechanical Strength and Microstructure. *Ceramics International*, v. 29, p. 801-806, 2003.
- 54- Ito, Y.M.; Rosenblatt, M.; Cheng, L.Y.; Lange, F.F.; Evans, A.G. Cracking in Particulate Composite due to Thermalmechanical Stress. *International Journal of Fracture*, v. 17, p. 483-491, 1981.
- 55- Iqbal, Y.; Lee, W.E., Fired Porcelain Microstructures Revisited. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 3584-3590, 1999.
- 56- Zsolnay, L.M. Mechanical Strength of Porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 40, p. 299-306, 1957.
- 57- Cullity, B.D.; Stock, S.R. *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice-Hall, New Jersey, USA, 2001.
- 58- Cucka, P.; Oliva, R.F. X-ray Measurement of Strain in Quartz Particles of Whiteware Bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 51, p. 458-464, 1968.
- 59- Young, R.A. *The Rietveld Method*. University Press, Oxford, 1996.
- 60- Kihara, K. An X-ray Study of the Temperature Dependence of the Quartz Structure. *European Journal of Mineralogy*, v. 2, 63-77, 1990.
- 61- Ahrens, T.J. *Mineral Physics and Crystallography: a Handbook of Physical Constants*. Washington D.C., 1995.
- 62- Ohya, Y.; Takahashi, Y.; Murata, M.; Nakagawa, Z.; Hamano, K., Acoustic Emission from a Porcelain Body during Cooling. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 445-448, 1999.
- 63- Stubna, I.; Trník, A.; Vozár, L., Thermomechanical Analysis of Quartz Porcelain in Temperature Cycles, *Ceramics International*, doi:10.1016/j.ceramint.2006.04.024, 2006.

- 64- Marshall, D.B.; Evans, A.G. The Influence of Residual Stress on the Toughness of Reinforced Brittle Materials. *Materials Forum*, v. 11, p. 304-312, 1988.
- 65- Evans, A.G. Perspective on the Development of High-toughness Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, p. 187-206, 1990.
- 66- Callister, W.D. Jr, *Materials Science and Engineering: an Introduction*. 6. ed. Wiley, New York, 2005.
- 67- Blunt, L.; Jiang, X. *Advanced Techniques for Assessment Surface Topography*. Kogan, London, 2003.
- 68- Torrecillas, R.; Moya. J.S. Mecánica de Fractura en Materiales Cerámicos Frágiles: Principios Fundamentales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 27, n. 3, p. 123-134, 1988.
- 69- Barros Neto, B.; Scarminio, I. E.; Bruns, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos”. 2 ed. Campinas: Unicamp, 1996.
- 70- Correia, S.L.; Oliveira, A.P.N.; Hotza, D.; Segadães, A.M. Properties of Triaxial Porcelain Bodies: Interpretation of Statistical Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 11, p. 3356-3365, 2006.
- 71- Cornell, J.A. *Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data*. Wiley, New York, 2002.
- 72- Oliveira, I.R.; Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandofelli, V.C. Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico. *Fazendo Arte*, São Paulo, 2000.
- 73- Romero, M.; Marquez, J.M.; Rincón, J.M.; Kinetic of Mullite Formation from Porcelain Stoneware Body for Tiles Production. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 1647-1652, 2006.
- 74- Restrepo, J.J.; Dinger, D.R.; Funk, J.E. Study of the Reaction during the Firing of a Whiteware. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 14, p. 116-125, 1993.
- 75- Seymour, D.I.; Misture, S.T.; Carty, W.M. Development of Fast Firing Schedules for Porcelain from the Study of Mullite Formation in Porcelain. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 22, 161-166, 2001.
- 76- McConville, C.J.; Shah, A.; Carty, W. Quartz Dissolution into Porcelain Glasses. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 25, p. 51-57, 2004.
- 77- Carbajal, L. Rubio-Marcos, F. Bengochea, M.A. Fernandez, J.F. Properties Related Phase Evolution in Porcelain Ceramics, *Journal of European Ceramic Society*, v. 27, 13-15, p. 4065-4069, 2007.

- 78- Maity, S. Sarkar, B.K. Development of High-Strength Whiteware Bodies, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 16, p. 1083-1088, 1996.
- 79- Lee, W.E. Souza, G.P. McConville, C.J. Tarvornpanich, T. Iqbal, Y. Mullite Formation in Clays and Clay-Derived Vitreous Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009, 2007.
- 80- Schneider, H. Schreuer, J. Hildmann, B. Structure and Properties of Mullite: A Review, *Journal of the European Ceramic Society*, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017, 2007.
- 81- Menegazzo, A.P.M. Paschoal, J.O.A, Andrade, A.M. Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. *Cerâmica Industrial*, v. 4 nº 1, p. 24-32, 2002.
- 82- Amorós, J.L. Orts, M.J. García-Tem, J. Gozalbo, A. Sánchez, E. Effect of Green Porous Texture on Porcelain Tile Properties. *Journal of European Ceramic Society*, doi:10.1016/j.eur.ceramsoc.2006.07.005, 2006.