

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

Marcelo Dal Bó

**ESTUDO DE TENSÕES RESIDUAIS E DEFEITOS  
MICROESTRUTURAIS GERADOS NO RESFRIAMENTO DE  
COMPÓSITO DE MATRIZ VÍTREA COM PARTÍCULAS  
CRISTALINAS DE QUARTZO, ALUMINA E ZIRCONITA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador/UFSC: Dachamir Hotza

Coorientador/UFSCar: Anselmo O. Boschi

Supervisor/UJI: Vicente Cantavella Soler

Florianópolis  
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Dal Bó, Marcelo

Estudo de Tensões Residuais e Defeitos Microestruturais Gerados no Resfriamento de Compósito de Matriz Vítrea com Partículas Cristalinas de Quartzo, Alumina e Zircônia [tese] / Marcelo Dal Bó ; orientador, Dachamir Hotza ; co-orientador, Anselmo Ortega Boschi. - Florianópolis, SC, 2012.

171 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Materiais cerâmicos. 3. Reforço microestrutural. 4. Tensões residuais. 5. Propriedades mecânicas. I. Hotza, Dachamir. II. Ortega Boschi, Anselmo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Marcelo Dal Bó

**ESTUDO DE TENSÕES RESIDUAIS E DEFEITOS  
MICROESTRUTURAIS GERADOS NO RESFRIAMENTO DE  
COMPÓSITO DE MATRIZ VÍTREA COM PARTÍCULAS  
CRISTALINAS DE QUARTZO, ALUMINA E ZIRCONITA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 6 de junho de 2012.

---

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza,  
Orientador, UFSC (Presidente)

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi,  
Coorientador, UFSCar

---

Prof. Dr. Vicente Cantavella,  
Supervisor, ITC/UJI

---

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel,  
UFSC

---

Prof. Dr. Antonio P. N. Oliveira,  
UFSC

---

Prof. Dr. Agenor De Noni Jr.,  
UNESC

---

Prof. Dr. Adriano Bernardin,  
UNESC





Dedico este trabalho a minha família.



## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no Instituto de Tecnologia Cerâmica da Universidade Jaume I de Castellón, Espanha. Com isso, fica o meu imenso agradecimento a essa instituição e a todos os seus colaboradores. Especiais agradecimentos também aos espanhóis, por sua acolhedora hospitalidade, gentileza, simplicidade e atenção.

Meus agradecimentos pessoais são encaminhados a todos aqueles que, de alguma forma, participaram desde o início dessa jornada até seu final:

- A minha família, meu pai (Abel Antônio Dal Bó Filho), minha mãe (Ana Vani Benincá Dal Bó), meu irmão (Gustavo Dal Bó) e minha noiva (Gláucia C. de Souza);
- Ao Professor Dachamir Hotza, pela amizade, incentivo e orientação desde o mestrado até o doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais;
- Ao Professor Vicente Cantavella, por toda a sua perseverança, calma e profundo conhecimento;
- Ao Professor Anselmo O. Boschi, por ter me acolhido e me ensinado como transmitir e escrever melhor os trabalhos realizados;
- Ao Professor Enrique Sánchez, por participar de uma fase importantíssima em minha vida;
- Aos colegas de trabalho na UFSCar (Fábio Melchiades) e no ITC (Francisco Gilabert V., Juan Boix, Adriano M. Bernardin, Javier Castellano, Javier Montolio, Lilian Foucart, Monica Vicent e Maria Dolores Palacios).
- A CAPES, pelas bolsas de estudos concedidas no Brasil e no exterior (Espanha) durante o doutorado;
- Aos professores do PGMAT/UFSC;
- Ao secretário Rogério Antônio Campos, pelo auxílio na parte burocrática;
- Finalmente, agradeço a Deus, nosso pai e criador, pelo dom da vida.



## RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo estudar o comportamento das propriedades mecânicas de materiais formados por uma microestrutura composta por fases cristalinas dispersas em uma fase vítrea. Para o desenvolvimento de uma matriz vítrea foi utilizado um feldspato sódico de alta pureza. Partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita foram selecionadas e adicionadas à matriz para estudar o efeito dessas sobre as propriedades mecânicas dos materiais. Diferentes tamanhos de partículas e frações volumétricas das fases cristalinas foram incorporadas à matriz vítrea de feldspato sódico objetivando estudar o possível reforço e/ou geração de defeitos microestruturais. O presente trabalho foi dividido em três partes. Na primeira parte, o reforço microestrutural promovido pela geração de tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície do material cerâmico foi simulado teoricamente. Os modelos foram comparados com os resultados experimentais obtidos pelo método de relaxação de deformação por corte incremental. Nessa parte do trabalho, mostrou-se que a velocidade de resfriamento, em altas temperaturas, influencia fortemente a geração de tensão na superfície do material. Em contrapartida, as maiores tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície foram obtidas com uma maior fração volumétrica de fase vítrea no material. Este resultado foi vinculado à baixa difusividade térmica da fase amorfa comparada com as das fases cristalinas adicionadas. Com a simulação numérica desenvolvida foi possível determinar a faixa de temperatura na qual as tensões macroscópicas são incrementadas, faixa que foi muito próxima à temperatura de transição vítrea do vidro de albita formado pela fusão do feldspato sódico da matriz. O estudo estatístico da influência das propriedades termomecânicas do material sobre as tensões residuais macroscópicas mostrou que a variação da viscosidade da fase vítrea apresentou maior significância sobre o incremento de tensões residuais na superfície do material. Na segunda parte do trabalho, estudou-se a variação do módulo de elasticidade com a temperatura. Os resultados mostraram uma forte relação entre a curva experimental do módulo de elasticidade e a presença das partículas de quartzo na microestrutura. Para temperaturas abaixo de 573°C, nas quais o quartzo está na forma  $\alpha$ , foi obtida uma histerese entre as curvas de aquecimento e resfriamento. Os resultados mostraram uma relação entre a área da histerese e o diâmetro médio ( $D_{50}$ ) das partículas de quartzo. Por outro lado, para

temperaturas acima de 573 °C, onde o quartzo está na forma  $\beta$ , os resultados mostraram uma relação entre a variação do módulo de elasticidade do material entre 573 a 700 °C com a fração volumétrica de quartzo presente na microestrutura dos materiais cerâmicos. Essa relação entre o comportamento do módulo de elasticidade dos materiais cerâmicos com o quartzo presente na microestrutura possibilitou estimar o tamanho médio e a fração volumétrica de quartzo presente na microestrutura de um material já sinterizado. No capítulo final desse trabalho foi realizado um estudo sobre a influência das partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita sobre a resistência à flexão, a tenacidade à fratura e o tamanho do defeito microestrutural. Não foi observado nenhum tipo de reforço microestrutural provocado pelas partículas cristalinas. A maior resistência e a maior tenacidade foram obtidas com a matriz vítrea pura, obtida somente a partir de feldspato sódico. Os resultados ainda mostraram que o tamanho do defeito microestrutural não apresentou relação com a velocidade de resfriamento, não sendo observada a deterioração da microestrutura com o aumento da velocidade de resfriamento utilizada.

**Palavras-chave:** Materiais cerâmicos, reforço microestrutural, tensões residuais, módulo de elasticidade, propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

This work aims to study the mechanical behavior of ceramic materials formed by a microstructure composed by crystalline phases dispersed in amorphous glassy phase. A glass matrix was developed using high purity sodium feldspar. Crystalline particles of quartz, alumina and zircon were selected and added in matrix to study their effect on the mechanical properties. Different particle sizes and volumetric fractions were added into the glass matrix to study the microstructural reinforcement and/or deterioration. This work was divided into three parts. In the first part, the microstructural reinforcement promoted by the compressive residual stresses on surface was simulated by a mathematical model. The values predict with the model were compared to experimental results measured by deformation-relaxation method with incremental cuts. In this part, it was showed that the cooling rate, at high temperature, had influence on the stresses generation on material surface. On the other hand, the highest residual stresses were obtained with higher amounts of glass phase. This result is related with a low thermal diffusivity of the glass phase when compared to that of the crystalline phases added. The numerical simulation development allowed to determine the temperature range where the macroscopic stresses were increased. The results showed that this range was close to the transition temperature of the albite glass, formed by melting the sodium feldspar. A statistical study of the effect of thermomechanical properties on the macroscopic residual stresses showed that the viscosity variation of vitreous phase was the most significance variable for increasing the residual stresses. In the second part of this work, the dependence of elastic modulus with the temperature was studied. The results showed a strong relation between the experimental curve of elastic modulus and the presence of crystalline quartz in the microstructure. For temperatures below 573°C, where the quartz is present as  $\alpha$  phase, a hysteresis between heating and cooling was observed. The results showed that there is a relation between the hysteresis area and the quartz particle size ( $D_{50}$ ). On the other hand, for temperatures above 573°C, where the quartz is present as the  $\beta$  phase, the results showed a relation between the elastic modulus variation (573 to 700°C) to the volumetric fraction of quartz in the microstructure. This relation between the elastic modulus behavior and the quartz in the microstructure allowed estimating the mean particle

size and the volumetric fraction of quartz in a sintered ceramic material. The last part of this work was aimed to study the effect of some crystal particles as quartz, alumina and zircon on flexural strength, fracture toughness and defect size. No kind of microstructural reinforcement caused by these crystal particles was observed. Higher strength and toughness were observed for the pure glass matrix, obtained from only sodium feldspar. The results also showed that the microstructural defect size did not show any relation to the cooling rate. A microstructural deterioration by increasing the cooling rate was not observed.

**Keywords:** Ceramic materials, microestructural reinforcement, residual stresses, elastic modulus, mechanical properties.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental: Corpo de prova (P1); extensômetro (P2); disco de corte (P3) e morsa (P4). (De Noni Jr., 2007)	10
Figura 2: Fundamentos do método de relaxação de deformações por corte incremental. (De Noni Jr. et al., 2008b)	10
Figura 3: Equipamento utilizado para medir o módulo de elasticidade dos materiais em altas temperaturas (700 °C).	11
Figura 4: Teste de resistência à flexão em três pontos. (Tutluoglu et al., 2011)	12
Figura 5: SENB ( <i>Single Edge Notched Beam</i> ), geometria do corpo de prova e configuração das cargas aplicadas. (Tutluoglu et al., 2011)	13
Figura 6: Mecanismo de geração de tensões residuais, (a) resfriamento inicial da superfície, (b) retração na superfície e relaxação no centro, (c) estado rígido na superfície e retração no centro e (d) estado de tensões residuais.	16
Figura 7: Etapas do modelo teórico. (Cantavella et al., 2008)	18
Figura 8: Esquema da malha utilizada na aplicação do método das diferenças finitas.	21
Figura 9: Comparativo entre a distribuição de tamanho das partículas cristalinas utilizadas.	27
Figura 10: Equipamento utilizado para a realização da têmpera, composto por dois pirômetros (superior e inferior), um tubo para a ventilação forçada (fluxo de ar) e um computador para a coleta dos dados da temperatura de resfriamento da superfície dos corpos de prova.	30
Figura 11: Temperatura na superfície dos corpos de prova da matriz durante o RL, RM e RR.	31
Figura 12: Medidas experimentais das tensões residuais da matriz, submetida ao RL, RM e RR.	32
Figura 13: Expansão térmica linear da matriz (a), comportamento do módulo de elasticidade (b), viscosidade da matriz (c), difusividade térmica efetiva da matriz (d).	37
Figura 14: Difratoograma da matriz, onde $Ab = Albita (NaAlSi_3O_8)$ e $Q = Quartzo (SiO_2)$ .	38
Figura 15: Diferença de temperatura entre o centro e a superfície da matriz, durante o RL, RM e RR.	39
Figura 16: Comparação entre os resultados experimentais e simulados para a matriz, durante o RL, RM e RR.	40
Figura 17: Tensão normalizada para a matriz durante o resfriamento rápido, eixo da abcissa refere-se à temperatura na superfície do corpo de prova.	41
Figura 18: Deformação viscosa e diferença de temperatura para a matriz, submetida ao RR.	42
Figura 19: Temperatura na superfície dos corpos de prova $M20A_{f/g}$ e $M20Z_{f/g}$ durante o RR.	43
Figura 20: Tensões residuais na superfície dos corpos de prova $M20A_{f/g}$ e $M20Z_{f/g}$ submetida aos resfriamentos lento e rápido.	44

Figura 21: Expansão térmica linear (a), comportamento do módulo de elasticidade (b) e o coeficiente efetivo de difusividade térmica (c).	46
Figura 22: Difratoograma do material M20A, onde Ab = Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Co = Coríndon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e Dy = Diaoyudaoita ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ).	47
Figura 23: Difratoograma do material M20Z, onde Ab = Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e ZrSi = Zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ).	48
Figura 24: Diferença de temperatura entre o centro e a superfície dos materiais M20A e M20Z, durante os três resfriamentos.	49
Figura 25: Comparação entre os resultados experimentais e simulados para os materiais M20A <sub>f/g</sub> e M20Z <sub>f/g</sub> , durante o RL e RR.	50
Figura 26: Temperatura na superfície dos materiais M20Q <sub>f/g</sub> e M40Q <sub>f/g</sub> durante o RL, RM e RR.	52
Figura 27: Comparação entre as tensões residuais da matriz, M20Q <sub>f</sub> , M20Q <sub>g</sub> , M40Q <sub>f</sub> e M40Q <sub>g</sub> medidas experimentalmente para o RL, RM e RR.	53
Figura 28: Expansão térmica linear (a), comportamento do módulo de elasticidade (b) e o coeficiente efetivo de difusividade térmica (c).	55
Figura 29: Difratoograma do material com quartzo (M20Q), onde Ab = Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).	56
Figura 30: Diferença de temperatura entre o centro e a superfície dos materiais M20Q <sub>f/g</sub> e M40Q <sub>f/g</sub> , durante os três tipos de resfriamentos.	57
Figura 31: Comparação entre os resultados experimentais e simulados para a Matriz e os materiais com quartzo durante o RL, RM e RR.	58
Figura 32: Gradiente térmico da matriz durante a transformação do quartzo (a) e mecanismo de geração das tensões internas (b) e (c).	59
Figura 33: Tensão na superfície sofrida pela matriz e M20Q durante o RL, RM e RR.	60
Figura 34: Variação da tensão na superfície durante a transição do quartzo (a) e a relação entre a fração volumétrica de quartzo e a variação de tensão (b).	62
Figura 35: Tensão na superfície do material M20Q e M40Q durante o RR.	63
Figura 36: Propriedades termomecânicas da matriz variadas em $\pm 20\%$ , coeficiente de expansão térmica (a), módulo de elasticidade (b), viscosidade (c) e difusividade térmica efetiva (d).	67
Figura 37: Gráfico de Pareto da tensão residual na superfície em relação às propriedades do material.	70
Figura 38: Valores observados na simulação numérica versus os valores preditos pela regressão linear.	71
Figura 39: Curvas de níveis para a tensão residual com a variação dos níveis da viscosidade e do coeficiente de expansão térmica.	72
Figura 40: Curvas idealizadas de tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $\epsilon$ ) para diferentes classes de materiais. (Carter et al., 2007)	75
Figura 41: Comportamento do módulo de elasticidade da matriz com a temperatura.	80
Figura 42: Variação do módulo de elasticidade da matriz e dos materiais com alumina e zirconita.	82

Figura 43: Comportamento do módulo de elasticidade para os materiais com 18,5% vol. de quartzo.	84
Figura 44: Mecanismo proposto para explicar a histerese térmica do módulo de elasticidade, onde uma partícula cristalina esférica é envolvida por uma matriz vítrea homogênea. (Oliveira et al., 2012)	85
Figura 45: Relação entre a área da histerese e o diâmetro médio das partículas de quartzo.	86
Figura 46: (a) Variação do módulo de elasticidade do porcelanato comercial e (b) diâmetro médio das partículas de quartzo presentes no porcelanato.	88
Figura 47: Comportamento do módulo de elasticidade da matriz e dos materiais, M20Q <sub>r</sub> e M40Q <sub>r</sub> .	90
Figura 48: Variação do módulo de elasticidade da matriz e dos materiais com quartzo entre 573 e 700 °C.	91
Figura 49: Relação entre a variação do módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C e a fração volumétrica de quartzo dos materiais.	92
Figura 50: Variação do módulo de elasticidade e (b) fração volumétrica de quartzo presente em um porcelanato comercial segundo a Equação 35.	93
Figura 51: Comportamento do módulo de elasticidade do material M20Q <sub>g</sub> com a variação da temperatura máxima de ensaio.	95
Figura 52: Histerese do módulo de elasticidade com a variação da temperatura máxima de ensaio para o material M20Q <sub>g</sub> .	96
Figura 53: Acoplamento entre a fase vítrea e os cristais de zirconita, alumina, albita e quartzo durante o resfriamento do material cerâmico. (Ahrens, 1995)	103
Figura 54: Distribuição do tamanho de partícula do feldspato sódico após sua moagem.	106
Figura 55: Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_f$ ) da matriz, submetida ao resfriamento lento (RL), resfriamento misto (RM) e resfriamento rápido (RR).	107
Figura 56: Micrografias da matriz, (a) 250x e (b) 5000x.	110
Figura 57: Análise química das partículas cristalinas de quartzo presentes na microestrutura dos materiais.	111
Figura 58: Análise química das partículas cristalinas de albita presentes na microestrutura dos materiais.	111
Figura 59: Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_f$ ) dos materiais com alumina e zirconita, comparativamente com a matriz.	113
Figura 60: (a) Microestrutura dos materiais com cristais de alumina fina (M20A <sub>f</sub> ) e (b) microestrutura dos materiais com cristais de alumina grossa (M20A <sub>g</sub> ).	116
Figura 61: (a) Microestrutura dos materiais com cristais de zirconita fina (M20Z <sub>f</sub> ) e (b) microestrutura dos materiais com cristais de zirconita grossa (M20Z <sub>g</sub> ).	118
Figura 62: Análise química das partículas cristalinas de alumina presentes na microestrutura dos materiais.	119
Figura 63: Análise química das partículas cristalinas de zirconita presentes na microestrutura dos materiais.	119

Figura 64: Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_f$ ) dos materiais com a incorporação de quartzo.	122
Figura 65: Micrografias das composições com a adição de quartzo. (a) material M20Q <sub>f</sub> , (b) material M20Q <sub>g</sub> , (c) material M40Q <sub>f</sub> e (d) material M40Q <sub>g</sub> .	126
Figura 66: Resistência mecânica versus a tensão residual na superfície do produto de acordo com o resfriamento lento e rápido para os materiais com quartzo.	127
Figura 67: (a) Comportamento da propagação da trinca em materiais isentos de partículas de segunda fase e (b) com partículas de segunda fase. (Davidge, R., 1979)	130
Figura 68: Tenacidade da matriz submetida aos resfriamentos lento, misto e rápido.	132
Figura 69: Tenacidade à fratura dos materiais com alumina e zirconita comparados com a matriz.	133
Figura 70: Tenacidade à fratura dos materiais com quartzo, comparativamente com a matriz.	135
Figura 71: Resultados da tenacidade dos materiais submetidos ao RL.	136
Figura 72: Variação do tamanho do defeito natural ( $a$ ) com o tipo de resfriamento utilizado.	140
Figura 73: Variação do tamanho do defeito natural para os materiais com alumina e zirconita comparados com a matriz.	142
Figura 74: Tamanho do defeito natural para os materiais com quartzo comparativamente com a matriz.	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tamanho médio das partículas de quartzo.	8
Tabela 2: Análise química das matérias-primas utilizadas.	26
Tabela 3: Frações volumétricas dos constituintes e a respectiva nomenclatura de cada corpo de prova.	28
Tabela 4: Temperaturas características e sua respectiva viscosidade para a matriz.	34
Tabela 5: Quantificação das fases amorfa e cristalina presentes na matriz.	37
Tabela 6: Comparação entre as temperaturas características da matriz, M20A <sub>f/g</sub> e M20Z <sub>f/g</sub> .	46
Tabela 7: Quantificação das fases para os materiais matriz, M20A e M20Z.	47
Tabela 8: Comparação entre as temperaturas características da matriz, M20Q <sub>f/g</sub> e M40Q <sub>f/g</sub> .	55
Tabela 9: Quantificação das fases cristalinas dos materiais com quartzo.	56
Tabela 10: Planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	65
Tabela 11: Resultados das simulações de acordo com o planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .	68
Tabela 12: Tabela ANOVA dos resultados.	69
Tabela 13: Relação entre as propriedades termomecânicas do material com a tensão residual de compressão na superfície.	71
Tabela 14: Análise química quantitativa das fases cristalinas presentes no porcelanato comercial estudado.	94
Tabela 15: Densidade e porosidade para a matriz, submetida aos três tipos de resfriamento.	106
Tabela 16: Teste de Tukey aplicado sobre a resistência mecânica à flexão da matriz.	108
Tabela 17: Densidade aparente e porosidade para os materiais com alumina e zirconita, submetidos ao RL e RR.	112
Tabela 18: Teste de Tukey para a resistência mecânica à flexão dos materiais com alumina e zirconita, submetidos ao RL.	113
Tabela 19: Densidade aparente e porosidade para os materiais com quartzo, submetidos aos três tipos de resfriamento.	121
Tabela 20: Teste de Tukey para a tenacidade da matriz submetida ao RL, RM e RR.	132
Tabela 21: Teste de Tukey para os materiais com alumina e zirconita submetidos ao RL.	134
Tabela 22: Teste de Tukey para os materiais com quartzo submetidos ao RL.	136
Tabela 23: Teste de Tukey aplicado ao tamanho do defeito natural da matriz submetida aos três tipos de resfriamento.	141
Tabela 24: Teste de Tukey para os resultados do tamanho natural do defeito dos materiais com alumina e zirconita.	142
Tabela 25: Teste de Tukey para os resultados do tamanho natural do defeito (a) dos materiais com quartzo.	144

Tabela 26: Teste de Tukey do efeito do tipo de resfriamento sobre o tamanho natural do defeito ( $a$ ) para os materiais com quartzo.	145
Tabela 27: Teste de significância para o tamanho do defeito natural ( $a$ ) sem a presença do material M40Q <sub>g</sub> .	145

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ab – Cristal de albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

Co – Coríndon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

CTE – Coeficiente de expansão térmica linear

$D_{50}$  – Diâmetro médio de partícula

df – Graus de liberdade

Dy – Diaoyudaoita ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ )

EMT – Teoria do meio efetivo (*effective medium theory*)

F – Razão F, razão entre a média quadrática entre grupos pela média quadrática dentro dos grupos

M20A<sub>f</sub> – Matriz com alumina fina equivalente a fração volumétrica igual a 20% em massa de quartzo

M20A<sub>g</sub> – Matriz com alumina grossa equivalente a fração volumétrica igual a 20% em massa de quartzo

M20Q<sub>f</sub> – Matriz com 20% em massa de quartzo com granulometria fina

M20Q<sub>g</sub> – Matriz com 20% em massa de quartzo com granulometria grossa

M20Z<sub>f</sub> – Matriz com zirconita fina equivalente a fração volumétrica igual a 20% em massa de quartzo

M20Z<sub>g</sub> – Matriz com zirconita grossa equivalente a fração volumétrica igual a 20% em massa de quartzo

M40Q<sub>f</sub> – Matriz com 40% em massa de quartzo com granulometria fina

M40Q<sub>g</sub> – Matriz com 40% em massa de quartzo com granulometria grossa

MEF – Método de elementos finitos

MS – Média quadrática

p – Probabilidade estatística do teste acusar um resultado tão ou mais distante do esperado pelo valor da hipótese nula

Q – Cristal de quartzo ( $\text{SiO}_2$ )

RL – Resfriamento lento

RM – Resfriamento misto

RR – Resfriamento rápido

SS – Soma dos quadrados

ZrSi – Zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ).





## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
$a$	Tamanho do defeito natural com tensões residuais	$\mu\text{m}$
$A$	Logaritmo natural da viscosidade quando a temperatura tende ao infinito ( $\text{Ln}\eta_0$ )	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
$a_0$	Tamanho do defeito natural sem tensões residuais	$\mu\text{m}$
$a_i$	Profundidade do entalhe durante a medida das tensões residuais	$\text{mm}$
$B$	Razão entre a energia de ativação e a constante universal dos gases ideais ( $E_a/R$ )	$\text{K}$
$C_p$	Calor específico	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
$D_{\text{eff}}$	Difusividade térmica efetiva	$\text{m}^2/\text{s}$
$E$	Módulo de elasticidade	$\text{Pa}$
$E_a$	Energia de ativação	$\text{J}/\text{mol}$
$E_c$	Módulo de elasticidade do cristal	$\text{Pa}$
$E_{\text{eff}}$	Módulo de elasticidade efetivo do material	$\text{Pa}$
$E_j$	Módulo de elasticidade do componente $j$	$\text{Pa}$
$E_m$	Módulo de elasticidade da matriz	$\text{Pa}$
$E_{\text{Tg}}$	Módulo de elasticidade do material na temperatura de transição vítrea	$\text{Pa}$
$f$	Frequência natural de vibração	$\text{Hz}$
$G_E$	Geração de calor	$\text{W}/\text{m}^3$
$k$	Condutividade térmica	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
$K$	Módulo volumétrico	$\text{Pa}$
$k_{\text{eff}}$	Condutividade térmica efetiva	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
$K_{\text{IC}}$	Tenacidade à fratura do material, em modo I	$\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$
$k_j$	Condutividade térmica do componente $j$	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
$L$	Comprimento do corpo de prova	$\text{mm}$
$l$	Distância desde a superfície da partícula até um ponto na matriz	$\mu\text{m}$
$n$	Número de componentes	
$n_p$	Número de polinômios de Legendre	
$P_k$	Polinômios de Legendre	
$R$	Constante universal dos gases	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
$R$	Raio da partícula	$\mu\text{m}$
$S$	Separação entre os apoios	$\text{mm}$

T	Temperatura	°C
t	Tempo	s
$T_{1/2}$	Temperatura de meia esfera	°C
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
$U_i$	Deslocamento do elemento no eixo x	m
$V_i$	Deslocamento do elemento no eixo y	M
$v_j$	Fração volumétrica do componente j	%
$v_{\text{quartzo}}$	Fração volumétrica do quartzo	%
w	Espessura do corpo de prova	Mm
Y	Fator de calibração da mecânica da fratura	
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica linear	°C <sup>-1</sup>
$\Delta\alpha$	Diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear da partícula e da matriz	°C <sup>-1</sup>
$\Delta E_{573-700}^{\circ\text{C}}$	Varição do módulo de elasticidade entre 573 e 700°C	Pa
$\Delta T$	Intervalo de temperatura durante o resfriamento	°C
$\Delta \bar{T}$	Diferença de temperatura entre o centro e a superfície do material	°C
$\varepsilon$	Deformação elástica	
$\varepsilon_{e,x}$	Deformação elástica ao longo do eixo x	
$\varepsilon_f$	Deformação livre dentro do corpo de prova	µm/m
$\varepsilon_{gi}$	Deformação do extensômetro posicionado ao lado oposto ao entalhe	µm/m
$\varepsilon_{v,x}$	Deformação viscosa ao longo do eixo x	
$\eta$	Viscosidade	Pa·s
$\eta_0$	Fator pré-exponencial	Pa·s
$\Theta$	Constante	K
$\Theta_i$	Deslocamento de rotação do elemento no eixo z	Graus
$\lambda_k$	Coefficientes dos polinômios de Legendre	
$\nu_c$	Coefficiente de Poisson do cristal	
$\nu_m$	Coefficiente de Poisson da matriz	
$\rho$	Densidade aparente	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_R$	Resistência mecânica com tensões residuais	Pa
$\sigma_r(z)$	Tensões residuais macroscópicas em uma seção transversal do material (z)	Pa

$\sigma_{R0}$	Resistência mecânica sem tensões residuais	Pa
$\sigma_{res0}$	Tensão residual na superfície durante o resfriamento lento	Pa
$\sigma_{TR}$	Tensão radial provocada por uma partícula esférica em uma matriz vítrea infinita	Pa
$\sigma_{sfc}$	Tensão residual na superfície do material	Pa
$\sigma_t$	Resistência mecânica à flexão	Pa
$\sigma_x$	Tensão normal sobre um plano perpendicular ao eixo x	Pa
$\tau_v$	Tempo de relaxação	
$\tau_{v0}$	Valor limiar do tempo de relaxação	
$\Phi$	Relação entre o comprimento do corpo de prova ( $L$ ), a espessura ( $w$ ) e o número de Poisson	
$\phi$	Parâmetro entre 0 a 1	
$\chi$	Coordenada na direção da espessura	
$\{\varepsilon\}$	Vetor deformação	
$\{\varepsilon_e\}$	Deformação elástica	
$\{\varepsilon_{th}\}$	Deformação térmica	
$\{\varepsilon_v\}$	Deformação viscosa	
$\{F_m^e\}$	Força mássica (gravidade)	
$\{F_a^e\}$	Força nos pontos de apoio do corpo de prova	
$[K^e]$	Matriz de rigidez do elemento	
$\{U^e\}$	Deslocamentos dos nodos do elemento	



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	6
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
<b>2 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GENÉRICOS</b> .....	<b>7</b>
2.1 MATERIAIS.....	7
2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	8
<b>2.2.1 Equipamentos</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2.2 Medida experimental das tensões residuais</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2.3 Medida do módulo de elasticidade</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2.4 Medida da resistência mecânica e tenacidade</b> .....	<b>12</b>
<b>3 TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS</b> .....	<b>15</b>
3.1 INTRODUÇÃO.....	15
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
<b>3.2.1 Modelo matemático</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.2 Resolução das equações</b> .....	<b>20</b>
3.2.2.1 Problema térmico.....	20
3.2.2.2 Problema mecânico.....	22
3.2.2.3 A implementação do algoritmo .....	25
<b>3.2.3 Materiais</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2.4 Processamento e caracterização</b> .....	<b>28</b>
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
<b>3.3.1 Caracterização do comportamento da matriz</b> .....	<b>30</b>
<b>3.3.2 Simulação do comportamento da matriz</b> .....	<b>38</b>
<b>3.3.3 Efeito das partículas de alumina e zirconita</b> .....	<b>42</b>
<b>3.3.4 Simulação do comportamento de compósitos com alumina e zirconita</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3.5 Efeito das partículas de quartzo</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3.6 Simulação do comportamento de compósitos com quartzo</b> .....	<b>56</b>
<b>3.3.7 Influência das propriedades termomecânicas do material</b> .....	<b>63</b>
3.4 CONCLUSÕES .....	73

<b>4 COMPORTAMENTO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE COM A TEMPERATURA.....</b>	<b>75</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	75
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	78
<b>4.2.1 Materiais.....</b>	<b>78</b>
<b>4.2.2 Processamento e caracterização .....</b>	<b>78</b>
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
<b>4.3.1 Comportamento da matriz.....</b>	<b>79</b>
<b>4.3.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita.....</b>	<b>81</b>
<b>4.3.3 Efeito do tamanho das partículas de quartzo.....</b>	<b>83</b>
<b>4.3.4 Efeito da quantidade de quartzo .....</b>	<b>89</b>
<b>4.3.5 Efeito da temperatura máxima sobre a histerese.....</b>	<b>94</b>
4.4 CONCLUSÕES.....	97
<b>5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS À TEMPERATURA AMBIENTE.....</b>	<b>99</b>
5.1 INTRODUÇÃO.....	99
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	102
<b>5.2.1 Materiais.....</b>	<b>102</b>
<b>5.2.2 Processamento e caracterização .....</b>	<b>103</b>
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	104
<b>5.3.1 Efeito das partículas cristalinas e tipo de resfriamento sobre a resistência mecânica .....</b>	<b>104</b>
5.3.1.1 Resistência mecânica da matriz.....	105
5.3.1.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita.....	112
5.3.1.3 Efeito das partículas de quartzo.....	120
<b>5.3.2 Efeito das partículas cristalinas e tipo de resfriamento sobre a tenacidade.....</b>	<b>128</b>
5.3.2.1 Tenacidade à fratura da matriz.....	131
5.3.2.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita.....	133
5.3.2.3 Efeito das partículas de quartzo.....	134
<b>5.3.3 Efeito das partículas cristalinas e tipo de resfriamento sobre o tamanho do defeito .....</b>	<b>137</b>
5.3.3.1 Tamanho do defeito microestrutural da matriz.....	139

5.3.3.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita.....	141
5.3.3.3 Efeito das partículas de quartzo .....	143
5.4 CONCLUSÕES .....	145
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>149</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>153</b>





## 1 INTRODUÇÃO

Existe uma variedade de produtos cerâmicos cuja microestrutura é formada por partículas cristalinas dispersas em uma fase vítrea. Como exemplo podem-se citar porcelanatos, porcelanas, e diversos tipos de materiais vitrocerâmicos.

O porcelanato, muitas vezes também citado na bibliografia como grés porcelanato ou grés porcelânico, é uma placa cerâmica destinada à construção civil, podendo revestir pisos e paredes, tanto em ambientes internos quanto externos. De acordo com normas técnicas nacionais (ABNT, 2007) e internacionais (ISO, 2012), uma placa cerâmica é considerada um porcelanato quando a sua absorção de água é menor ou igual a 0,5%, segundo ensaios normatizados.

Em termos técnicos, o porcelanato é um produto vitrificado, formado por uma mistura de materiais plásticos, fundentes e inertes. O termo “cerâmica triaxial” se refere a um material cerâmico que pode ser produzido a partir de uma combinação de três tipos de matérias-primas com propriedades distintas. Assim, na produção de porcelanatos, as matérias-primas triaxiais correspondem a argilominerais (plásticos), feldspatos ou feldspatóides (fundentes) e quartzo (inerte) (Sánchez et al., 2010).

As porcelanas são materiais cerâmicos com uma microestrutura muito similar ao porcelanato. A principal diferença está no seu processamento, mais precisamente durante a sinterização, que no caso das porcelanas é realizada de forma muito mais lenta. Ciclos térmicos de sinterização em porcelanas podem variar entre 12 a 24 h e temperaturas entre 1300-1400 °C (Iqbal et al., 1999). Por outro lado, ciclos térmicos de porcelanatos geralmente têm duração menor que 1 h, com temperatura máxima em torno de 1200 °C (Sánchez et al., 2010).

Por sua vez, porcelanas dentárias são usadas como materiais de restauração dentária, com o objetivo de melhorar a estética facial. Geralmente são formadas por feldspatos com a adição de partículas cristalinas. A adição de partículas cristalinas às porcelanas dentárias tem como objetivo melhorar suas propriedades mecânicas, sem sacrificar a parte estética do material (Hondrum, 1992).

Os materiais vitrocerâmicos são produzidos por uma cristalização controlada, através de uma nucleação e crescimento dos cristais. A grande variedade de composição dos materiais vitrocerâmicos proporciona uma vasta gama microestrutural com respectivas propriedades técnicas, possibilitando aos materiais vitrocerâmicos serem

usados em uma grande variedade de aplicações (De Oliveira et al., 1998; Hausöl et al., 2010; Casasola et al., 2011).

Devido à interação entre as matérias-primas e o processamento, os materiais cerâmicos tradicionais se caracterizam por apresentar uma microestrutura extremamente complexa. A microestrutura final da cerâmica, bem como suas propriedades mecânicas apresentam forte relação com as matérias-primas e os parâmetros do processamento, como a conformação e a sinterização. (Pyda, 1997; Lee et al., 2005; Martín-Márquez et al., 2010; Lodins et al., 2011).

Em virtude das excelentes propriedades tecnológicas dos materiais cerâmicos como porcelanatos, porcelanas, vitrocerâmicos e compósitos, a produção industrial desses materiais vem aumentando nos últimos anos. No entanto, o interesse comercial por esses produtos geralmente não é acompanhado por um crescente número de trabalhos de pesquisa de qualidade relacionados com o aperfeiçoamento das suas propriedades técnicas.

O presente trabalho está dividido em três partes. Na primeira parte, estudam-se as tensões residuais macroscópicas. Na segunda parte, discute-se o comportamento do módulo de elasticidade de materiais cerâmicos com a temperatura. Na parte final, sobre propriedades mecânicas, apresenta-se o efeito da adição de partículas cristalinas sobre a resistência à flexão, tenacidade à fratura e sobre o tamanho do defeito.

No intuito de compreender melhor a relação entre as matérias-primas, a microestrutura e as propriedades finais de um material cerâmico, Correia et al. (2006, 2008) aplicaram conceitos de estatística nos estudos de materiais cerâmicos. Foram analisadas propriedades como absorção de água, porosidade aberta e fechada e resistência mecânica de porcelanas triaxiais (Correia et al., 2006). Foi possível prever a porosidade fechada como função das matérias-primas utilizadas (Correia et al., 2008).

Dehoff et al. introduziram conceitos sobre o estudo das tensões residuais em porcelanas feldspáticas (Dehoff et al., 1989). Posteriormente, De Noni et al. estudaram o efeito das tensões macroscópicas e microscópicas sobre resistência mecânica de materiais porcelânicos (De Noni Jr et al., 2007). Foi comprovado que o porcelanato quando submetido à têmpera, comumente aplicada em vidros, tem sua resistência mecânica incrementada com a geração de tensão de compressão na superfície do material, conceito fundamental do processo de têmpera (Narayanaswamy et al., 1969).

Apesar da ampla bibliografia referente aos trabalhos sobre tensões residuais, não foram encontrados trabalhos referentes à

simulação numérica das tensões residuais em materiais cerâmicos formados por fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea, microestrutura essa muito similar a porcelanato, porcelanas e vitrocerâmicos.

Nesse sentido, a primeira parte desse trabalho estuda mais profundamente o processo de têmpera em materiais cerâmicos formados por partículas cristalinas dispersas em uma matriz vítrea. O processo de têmpera, que gera tensões de compressão na superfície do material, foi simulado teoricamente e seus resultados foram comparados com resultados experimentais obtidos com o método de relaxação de deformação por corte incremental.

Com o estudo das tensões residuais macroscópicas objetiva-se desenvolver uma ferramenta matemática que possibilite a predição do incremento de resistência mecânica de um material, de acordo com suas propriedades termomecânicas e a velocidade de resfriamento utilizada. O desenvolvimento de tal ferramenta matemática possibilita o estudo da influência de partículas cristalinas como o quartzo, alumina e zirconita sobre o incremento de resistência mecânica vinculada às tensões residuais macroscópicas. Por outro lado, a ferramenta viabiliza o estudo da influência de cada propriedade termomecânica do material sobre as tensões residuais, possibilitando predizer quais propriedades do material têm maior efeito sobre o incremento das tensões residuais.

Devido a escassez de trabalhos sobre as tensões residuais macroscópicas algumas perguntas ainda persistem, como:

- Qual é o efeito da velocidade de resfriamento sobre a geração das tensões residuais?
- Qual a faixa de temperatura na qual as tensões residuais são efetivamente geradas?
- A adição de partículas cristalinas em uma matriz vítrea causa um incremento ou uma diminuição das tensões residuais macroscópicas na superfície do material?
- A transformação alotrópica do quartzo apresenta efeito sobre as tensões residuais?
- Qual a influência das propriedades termomecânicas do material sobre a tensão residual macroscópica?

O capítulo sobre tensões residuais macroscópicas objetiva responder tais questões, melhorando o conhecimento sobre esse mecanismo de reforço mecânico de materiais cerâmicos.

Outra importante propriedade mecânica de materiais cerâmicos é o módulo de elasticidade ou de Young, cujo conhecimento é fundamental para o projeto e o processamento de um material cerâmico.

Existem muitos trabalhos sobre o módulo de elasticidade de materiais cerâmicos. Schilling et al. estudaram a dependência do módulo de Young com a composição química de vidros do sistema anortita–diopsídio–forsterita, mostrando que essa propriedade mecânica foi fortemente influenciada pela composição química do vidro (Schilling et al., 2001). Por sua vez, Rouxel estudou o comportamento do módulo de Young de vidros com a variação da temperatura, encontrando uma redução linear do módulo de elasticidade acima da temperatura de transição vítrea (Rouxel, 2007). Outros trabalhos também mostraram a relação entre o módulo de elasticidade e a microestrutura do material (Hashin, 1962; Budiansky et al., 1976; Boccaccini et al., 1997).

Trabalhos relacionados com o módulo de elasticidade de materiais porcelânicos mostraram que o comportamento dessa propriedade mecânica pode estar relacionado com o quartzo presente na microestrutura do material (Štubňa et al., 1992; Štubňa et al., 2007; Oliveira et al., 2012).

No entanto, trabalhos sobre o efeito das partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita e também do tipo de resfriamento sobre o comportamento do módulo de elasticidade com a variação da temperatura não foram encontrados na bibliografia.

Nesse sentido, a segunda parte desse trabalho objetiva estudar o comportamento do módulo de elasticidade com a variação da temperatura para materiais cerâmicos formados por uma matriz vítrea com partículas cristalinas dispersas. Com isso, objetiva-se responder algumas perguntas como:

- A composição química desses materiais afeta o módulo de elasticidade?
- O tipo de resfriamento utilizado tem influência sobre o módulo de elasticidade?
- Qual o papel do quartzo sobre o comportamento do módulo de elasticidade com a variação da temperatura?

Por outro lado, muitos materiais cerâmicos são submetidos a esforços mecânicos durante sua aplicação. Portanto, o incremento das propriedades mecânicas como a resistência mecânica à flexão e a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos é de suma importância para prolongar a vida útil desses materiais.

É clara a relação entre a microestrutura do material e suas propriedades mecânicas. No entanto, o efeito das partículas cristalinas sobre o reforço e/ou deterioração da microestrutura é tema de discordância em muitos trabalhos. Em alguns deles, encontrou-se um reforço microestrutural provocado pelas partículas de quartzo, incrementando assim a resistência mecânica do material (Bragança et al., 2006; De Noni Jr. et al., 2009). Outro trabalho mostrou que pode existir um tamanho e uma fração volumétrica ideal de quartzo na qual as propriedades mecânicas são incrementadas (Stathis et al., 2004). Em contrapartida, outros trabalhos mostraram que a adição de partículas cristalinas de quartzo deteriorou a microestrutura do material, provocando trincas periféricas e/ou interiores às partículas de quartzo, com conseqüente redução da resistência mecânica (Warshaw et al., 1967; Cavalcante et al., 2004; Martín-Márquez et al., 2010).

Existem muitos estudos sobre o reforço ou deterioração microestrutural provocado pelas partículas cristalinas de quartzo e alumina a uma matriz vítrea. No entanto, o presente trabalho utiliza uma matriz vítrea com uma microestrutura mais simples (homogênea), possibilitando dessa forma estudar a influência dessas partículas cristalinas sobre as propriedades mecânicas de forma mais isolada.

Nesse sentido, a última parte deste trabalho objetiva estudar o efeito da adição de partículas cristalinas (quartzo, alumina e zirconita) sobre propriedades mecânicas de materiais cerâmicos como a resistência mecânica à flexão, a tenacidade à fratura e também sobre o tamanho do defeito encontrado na microestrutura desses materiais.

Esse capítulo objetiva também responder algumas dúvidas sobre:

- A adição de partículas de quartzo, alumina e zirconita pode reforçar a microestrutura desses materiais cerâmicos, aumentando assim sua resistência mecânica?
- Qual o efeito da adição dessas partículas cristalinas sobre a tenacidade à fratura dos materiais?
- O tamanho do defeito microestrutural tem relação com a diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e a partícula cristalina?
- O tamanho do defeito microestrutural possui relação com a velocidade de resfriamento utilizado?

Para cada capítulo será apresentada previamente uma introdução dos conceitos básicos sobre o tema exposto, bem como os materiais utilizados para cada estudo.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é o estudo das propriedades mecânicas de compósitos cerâmicos com matriz vítrea através do controle de parâmetros do processo que levem a uma microestrutura adequada.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular teoricamente o processo de têmpera;
- Estudar o efeito das partículas cristalinas sobre o processo de têmpera;
- Estudar o efeito das partículas cristalinas sobre o módulo de elasticidade;
- Estudar o efeito das partículas cristalinas sobre a resistência mecânica à flexão, tenacidade à fratura e o tamanho do defeito de Griffith.

## 2 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GENÉRICOS

### 2.1 MATERIAIS

O material em estudo é formado por uma fase vítrea (matriz) com partículas cristalinas dispersas.

Com o objetivo principal de tornar a microestrutura dos materiais em estudo o mais homogênea possível, selecionou-se um feldspato sódico de alta pureza, com pouco quartzo residual, rico em óxido de sódio e pobre em óxido de potássio (Mario Pilato, Espanha). Acredita-se que uma microestrutura mais homogênea da matriz possa evidenciar melhor o efeito de cada partícula cristalina adicionada sobre as propriedades mecânicas.

Como partículas cristalinas, selecionaram-se o quartzo, alumina e zirconita. Dois motivos estão vinculados a essa escolha: (i) disponibilidade – as partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita são muito utilizadas para a fabricação de materiais cerâmicos; (ii) compatibilidade – a diferença entre o coeficiente de expansão térmica (CTE) da matriz e das partículas cristalinas pode afetar as propriedades técnicas do produto final (Ohya et al., 1999; Iqbal et al., 2000; Chmelík et al., 2011). Nesse sentido, selecionou-se uma partícula cristalina com um CTE menor que o da matriz, zirconita; outra partícula cristalina com um CTE próximo ao da matriz, alumina; e por fim, uma partícula cristalina com um CTE maior que o da matriz, quartzo.

O quartzo selecionado (Sibelco, Espanha) teve quatro tamanhos de partículas: SE-500, SE-100, SE -12 e o SE-8. A alumina (Fepa-Abrasives, Alemanha) teve dois tamanhos de partículas selecionados: F-500 e a F-320, com tamanho médio de partículas ( $D_{50}$ ) muito próximo do quartzo SE-100 e SE-8, respectivamente. A zirconita, ou silicato de zircônio (Guzman Global SL, Espanha) também teve dois tamanhos de partículas selecionados: Armil 500 e Armil 100. A zirconita Armil 500 possui tamanho médio de partícula próximo ao do quartzo SE-100 e a zirconita Armil 100 foi moída para aproximar-se do  $D_{50}$  do quartzo SE-8. A Tabela 1 mostra o diâmetro médio das partículas de quartzo utilizadas.

**Tabela 1: Tamanho médio das partículas de quartzo.**

<b>Quartzo</b>	<b>D<sub>50</sub> (µm)</b>
SE-500	3,4 ± 0,5
SE-100	13,4 ± 0,6
SE-12	20,4 ± 1,1
SE-8	31 ± 4

## 2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 2.2.1 Equipamentos

Para a determinação do tamanho de partículas dos materiais, utilizou-se um equipamento de difração a laser (Mastersizer 2000, Malvern), com faixa de medição entre 0,02 a 2000 µm.

Para a determinação das fases cristalinas foi utilizado um difratômetro (Bruker Theta-Theta, modelo D8 Advance). Os parâmetros de medida dependeram de cada amostra, a voltagem variou entre 30 e 40 kV, a intensidade entre 40 e 45 mA, a constante de tempo entre 0,5 e 1,2 s, o tamanho do passo variou entre 0,015 e 0,02° e o ângulo desde  $2\theta = 5^\circ$  até  $2\theta = 90^\circ$ .

Para o estudo da microestrutura dos corpos de prova, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 200 ESEM FEG), com uma microsonda acoplada (EDAX Genesis 7000 SUTW EDX) para a análise química das amostras.

Para a determinação da temperatura de transição vítrea, da temperatura de meia esfera e do coeficiente de expansão térmica a altas temperaturas foi utilizado um dilatômetro sem contato (Misura HSM, model M3M1600.80.2).

Para a medição do coeficiente de expansão térmica a baixas temperaturas ( $T < 800^\circ\text{C}$ ) foi utilizado um dilatômetro de contato (Adamel-Lhomargy, modelo DI-24).

A variação do módulo de elasticidade com a temperatura foi determinado utilizando uma técnica que mede a frequência natural de vibração do material (Grindosonic J.W. Lemmens, modelo MK5I).

Para a determinação da tensão de ruptura dos materiais foi utilizado uma máquina de ensaio universal (Instron, modelo 6027).

A tenacidade do material, em modo I ( $K_{Ic}$ ), foi medida utilizando a técnica SENB (*Single Edge Notched Beam*). Para a medição do



tamanho do defeito provocado artificialmente (entalhe), um microscópio ótico (Nikon SMZ-U) foi empregado.

### 2.2.2 Medida experimental das tensões residuais

A técnica de relaxação de deformações por corte incremental (Lu, 1996; Prime, 1999; Aydiner et al., 2003) consiste na adesão de um extensômetro no corpo-de-prova com posteriores cortes incrementais de tamanho conhecido ( $a_i$ ), medindo a deformação do extensômetro posicionado ao lado oposto ao entalhe ( $\varepsilon_{gi}$ ). A deformação livre ( $\varepsilon_f$ ) do extensômetro pode-se decompor em uma combinação linear de Polinômios de Legendre ( $P_k$ ), segundo a Equação 1.

$$\text{Equação 1} \quad \varepsilon_f = \sum_{k=0}^{n_p-1} \lambda_k P_k(\chi)$$

onde:  $n_p$  é o número de polinômios de Legendre;  $\chi$  é a coordenada na direção da espessura, ( $\chi = -1$ ) para a superfície inferior e ( $\chi = 1$ ) para a superfície superior e  $\lambda_k$  os coeficientes dos Polinômios de Legendre (não conhecidos).

As constantes  $\lambda_k$  se calculam a partir dos valores de  $a_i$  e  $\varepsilon_{gi}$  com auxílio de “funções de calibração” determinadas previamente mediante cálculos por elementos finitos de acordo com a geometria do corpo-de-prova e a posição relativa do entalhe/extensômetro. Assim, a partir de  $\lambda_k$  pode-se calcular o perfil de tensões residuais macroscópicas em uma seção transversal do material  $\sigma_r(z)$  estabelecendo uma relação simples entre a deformação e o módulo de elasticidade ( $E$ ) do material. Além disso, em materiais cerâmicos as tensões residuais podem ser descritas geralmente utilizando o termo de segundo grau, como mostrado na Equação 2.

$$\text{Equação 2} \quad \sigma_r = -E \sum_{k=2}^{\infty} \lambda_k P_k(\chi) \cong -E \lambda_2 P_2(\chi) = \sigma_{sfc} P_2(\chi) = \sigma_{sfc} \frac{3\chi^2 - 1}{2}$$

A tensão residual na superfície do material é  $\sigma_{sfc} = -E \lambda_2$ . Portanto, o perfil completo das tensões residuais na seção transversal do

material pode ser descrito unicamente como função da tensão na superfície ( $\sigma_{sf}$ ).

Na Figura 1 e Figura 2 são ilustrados, respectivamente, o método de corte incremental e a deformação do corpo-de-prova devido à relaxação de tensões.

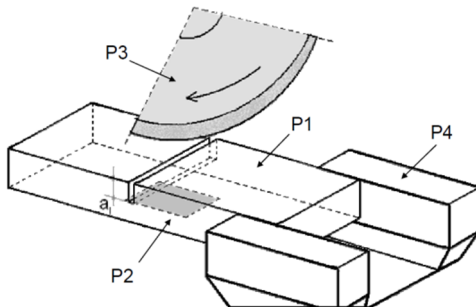


Figura 1: Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental: Corpo de prova (P1); extensômetro (P2); disco de corte (P3) e morsa (P4). (De Noni Jr., 2007)

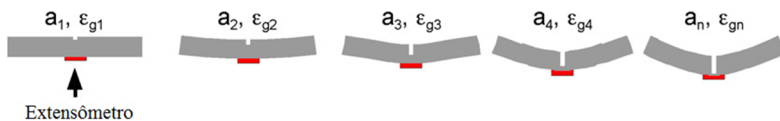


Figura 2: Fundamentos do método de relaxação de deformações por corte incremental. (De Noni Jr. et al., 2008b)

### 2.2.3 Medida do módulo de elasticidade

Para medir o comportamento do módulo de elasticidade com a temperatura foi utilizada a técnica de excitação por impulso (Roebben et al., 1997). Essa técnica é baseada em submeter o material a uma excitação mecânica. Imediatamente, quando o material tem um comportamento elástico, esse responderá à excitação produzindo uma vibração mecânica transitória. A frequência dessa vibração depende da massa, geometria e do módulo de elasticidade do material.

O aparelho capta a frequência de vibração natural do material, e juntamente com a massa e a geometria do corpo de prova pode-se medir o módulo de elasticidade do material. Um forno foi acoplado ao aparelho possibilitando a medição do módulo de elasticidade com a variação da temperatura.

Esta técnica possui algumas vantagens como ser um ensaio não destrutivo, com alta resolução e com excelente reprodutibilidade dos ensaios, possibilitando medir materiais com módulo de elasticidade entre 50 MPa a 1000 GPa, amostras entre 0,1 g a 1 ton e temperaturas entre -265 a 1200 °C.

A Figura 3 mostra o equipamento (Grindosonic) utilizado para medir o módulo de elasticidade dos materiais em altas temperaturas.

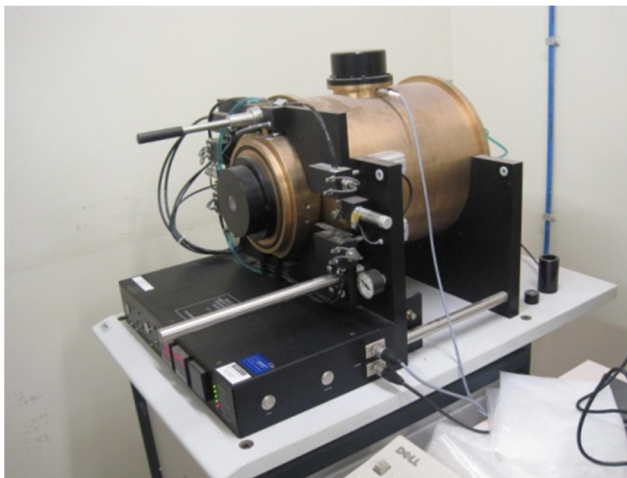


Figura 3: Equipamento utilizado para medir o módulo de elasticidade dos materiais em altas temperaturas (700 °C).

De acordo com a norma internacional (Astm, 2009), o módulo de elasticidade pode ser calculado segundo a Equação 3.

Equação 3

$$E = \frac{0,94642\Phi\rho L^4 f^2}{w^2}$$

onde:

E: módulo de elasticidade (GPa)

$\Phi$ : relação entre o comprimento do corpo de prova ( $L$ ), a espessura ( $w$ ) e o número de poisson do material

$L$ : comprimento do corpo de prova (mm);

$w$ : espessura (mm);

$\rho$ : densidade aparente ( $\text{g}/\text{mm}^3$ );

$f$ : frequência natural de vibração (kHz).

## 2.2.4 Medida da resistência mecânica e tenacidade

Para medir a resistência mecânica dos materiais em estudo foi utilizado o método de flexão em três pontos. Esta técnica consiste em submeter à superfície do corpo de prova a um estado de tração provocando consequentemente seu rompimento. A Figura 4 mostra o teste de flexão em três pontos.

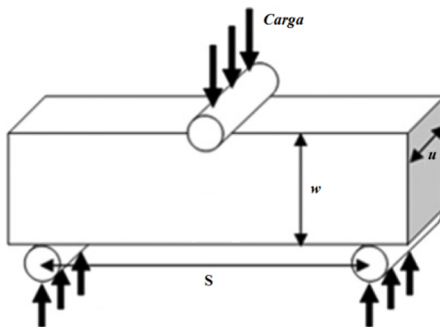


Figura 4: Teste de resistência à flexão em três pontos. (Tutluoglu et al., 2011)

Para o cálculo da resistência mecânica à flexão utiliza-se a Equação 4.

Equação 4

$$\sigma_t = \frac{3 \cdot F_m \cdot S}{2 \cdot u \cdot w^2}$$

onde:

$\sigma_t$ : resistência mecânica à flexão (MPa)

$F_m$ : força máxima (N)

$S$ : distância entre os pinos inferiores (mm)

$u$ : largura do corpo de prova (mm)

$w$ : espessura do corpo de prova (mm)

O fator crítico de intensidade de tensões, em modo I ( $K_{Ic}$ ), também chamado de tenacidade à fratura, foi medido com a técnica SENB (*Single Edge Notched Beam*). Essa técnica consiste em provocar um defeito artificial no material para posteriormente medir sua resistência mecânica de acordo com o defeito de tamanho conhecido.

A equação de Griffith, Equação 5, relaciona a tenacidade do material com sua resistência mecânica. A Figura 5 mostra o ensaio de flexão em três pontos com o respectivo defeito ( $a$ ) provocado artificialmente no corpo de prova.

Equação 5 
$$K_{Ic} = \sigma_t \cdot Y \cdot a_0^{1/2}$$

onde:

$K_{Ic}$ : tenacidade à fratura ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )

$Y$ : fator de calibração da mecânica da fratura

$a_0$ : tamanho do defeito natural de Griffith ( $\mu\text{m}$ )

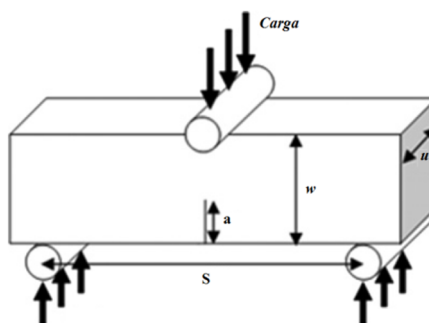


Figura 5: SENB (*Single Edge Notched Beam*), geometria do corpo de prova e configuração das cargas aplicadas. (Tutluoglu et al., 2011)



### 3 TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Entende-se por tensões residuais, as tensões existentes em um corpo sem que sobre ele estejam agindo quaisquer forças externas. As tensões residuais podem ser benéficas ou deletérias às estruturas e equipamentos, dependendo de sua magnitude, sinal e distribuição (Lu, 1996).

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 (Lu, 1996).

As tensões residuais em materiais cerâmicos podem ser geradas durante o processo de sinterização. A sinterização de materiais cerâmicos é um tratamento térmico que consiste em um aquecimento inicial, seguido de um tempo de permanência a máxima temperatura e finalmente um resfriamento, o qual pode ser lento ou rápido. O resfriamento rápido é comumente chamado de têmpera (*quenching*). Por um lado a têmpera apresenta a vantagem de acelerar significativamente o processo de produção; por outro lado, pode melhorar a resistência mecânica devido à geração de uma tensão de compressão permanente aplicada à superfície do material. Essa tensão permanente presente no material é chamada de tensão residual.

A tensão residual na superfície do material pode assumir tanto valores positivos (tração) quanto negativos (compressão). Tensões de tração na superfície deterioram o material, reduzindo sua resistência mecânica à tração; enquanto que tensões de compressão na superfície reforçam o material, aumentando sua resistência mecânica à tração.

O processo de têmpera, frequentemente aplicado em vidros (Navarro, 2003; McMaster, 2008), tem o objetivo de aumentar a resistência mecânica gerando tensões de compressão na superfície. Esse processo envolve um resfriamento rápido desde altas temperaturas até a temperatura ambiente.

A Figura 6 mostra a sequência de geração das tensões residuais em uma seção transversal de um vidro homogêneo.

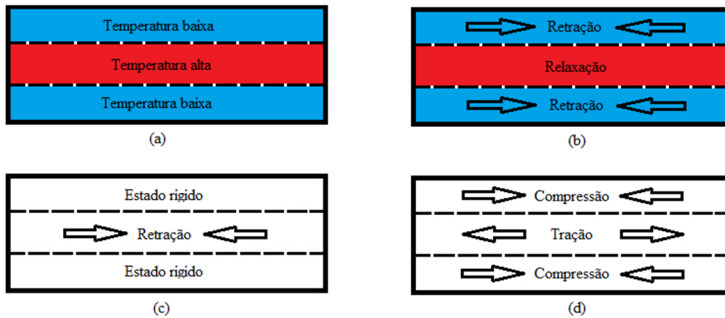


Figura 6: Mecanismo de geração de tensões residuais, (a) resfriamento inicial da superfície, (b) retração na superfície e relaxação no centro, (c) estado rígido na superfície e retração no centro e (d) estado de tensões residuais.

Durante o estágio inicial da têmpera, a superfície do material resfria mais rapidamente que seu interior, e em poucos segundos a diferença de temperatura entre o centro e a superfície atinge um máximo. Então, o interior resfria mais rapidamente que a superfície, até o equilíbrio térmico ser estabelecido a temperatura ambiente. Inicialmente, portanto, a retração na superfície é maior que a do centro do material. Essa diferença de retração tende a provocar tensões de tração na superfície e compressivas no centro. Porém, materiais com alto percentual de fase vítrea não apresentam um comportamento elástico: em altas temperaturas as tensões são relaxadas, quanto maior a temperatura, maior a velocidade de relaxação. Assim, grande parte das tensões induzidas em altas temperaturas é relaxada, enquanto que a maioria das tensões induzidas em estágios posteriores do resfriamento permanece quando o material está à temperatura ambiente (Narayanaswamy et al., 1969).

Trabalhos anteriores mostraram que em materiais cerâmicos como porcelanatos (De Noni Jr et al., 2007; De Noni Jr. et al., 2008b) submetidos a resfriamentos rápidos apresentam tensões residuais macroscópicas na superfície. Este comportamento foi evidenciado devido a um notável aumento da força de ruptura do material. A geração de tensões residuais macroscópicas também foi encontrada em outros tipos de estruturas e materiais, como as porcelanas dentárias (Dehoff et al., 1989; Asaoka et al., 1992; Dehoff et al., 1992), compósitos laminados cerâmicos (Chartier et al., 1995; Shaw, 1998), termoplásticos (Hahn et al., 1989; Chapman et al., 1990) e metais (Horn, 1953; Jang et al., 1996).



A otimização das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos tem sido objetivo de muitos trabalhos (Warshaw et al., 1967; Carty et al., 1998; De Noni Jr., 2007). Uma forma, muito utilizada, de melhorar a resistência mecânica de materiais cerâmicos é a geração de tensões residuais de compressão na sua superfície. O presente capítulo objetiva estudar a geração de tensões residuais em materiais cerâmicos, compostos por uma matriz vítrea e partículas cristalinas de diferentes naturezas, como o quartzo, alumina e a zirconita. Para isso, foi desenvolvida uma ferramenta matemática a qual possibilita a predição das tensões residuais de acordo com a taxa de resfriamento empregada e as propriedades termomecânicas do material.

O estudo das tensões residuais macroscópicas visa uma melhor compreensão da influência do tipo de resfriamento e do efeito das propriedades termomecânicas do material sobre as tensões residuais. Por outro lado, com a adição de quartzo, objetiva-se estudar o efeito da transformação alotrópica dessa fase cristalina sobre as tensões durante essa etapa do resfriamento. Os resultados de tensões residuais encontrados com a simulação numérica foram comparados com os resultados experimentais obtidos com a metodologia de relaxação de tensões por corte incremental.

Ferramentas matemáticas foram desenvolvidas em trabalhos anteriores para o estudo das tensões residuais em materiais cerâmicos como vidros (Narayanaswamy et al., 1969; Daudeville et al., 1998) e vidros metálicos (Aydiner et al., 2005). No entanto, trabalhos teóricos com uma comprovação experimental relativos a um material heterogêneo formado por uma matriz vítrea com partículas cristalinas dispersas não foram encontrados na bibliografia.

Na seção 3.2.1 deste capítulo, descreve-se o modelo matemático usado para simular as tensões residuais, na seção 3.2.2 relacionam-se os materiais utilizados, a seção 3.2.3 descreve a preparação dos corpos de prova e sua respectiva caracterização. Nas seções 3.3.1 e 3.3.2 são apresentados os resultados relativos às tensões residuais da matriz vítrea pura. Já nas seções 3.3.3 e 3.3.4 estuda-se o efeito da incorporação de partículas de alumina e zirconita sobre as tensões residuais. Nas seções 3.3.5 e 3.3.6 estuda-se o efeito da incorporação de partículas cristalinas de quartzo sobre as tensões residuais. A seção 3.3.7 estuda a influência das propriedades termomecânicas do material sobre as tensões residuais. Finalmente, na seção 3.4 são apresentadas as conclusões desse capítulo.

## 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.2.1 Modelo matemático

Para o estudo do comportamento termomecânico de materiais cerâmicos heterogêneos durante o processo de resfriamento após sua sinterização, utiliza-se um modelo matemático composto por duas etapas: (i) problema térmico e (ii) problema mecânico.

Para a resolução do problema térmico, utiliza-se a equação de transferência de calor em estado não estacionário, a qual usando as propriedades térmicas e geométricas do corpo de prova calcula-se o perfil de temperatura em uma seção transversal do material durante todo o processo de resfriamento.

Para a resolução do problema mecânico, utiliza-se o perfil de temperaturas no interior do material juntamente com as leis de comportamento mecânico, que estabelecem uma relação entre as tensões e deformações do material. A partir desses dados, e levando em consideração as equações de equilíbrio mecânico, podem-se calcular os deslocamentos e finalmente, com a lei de Hooke, calcula-se a tensão residual no interior do material ao longo de todo o resfriamento.

A Figura 7 mostra as etapas do modelo para o cálculo das tensões residuais.

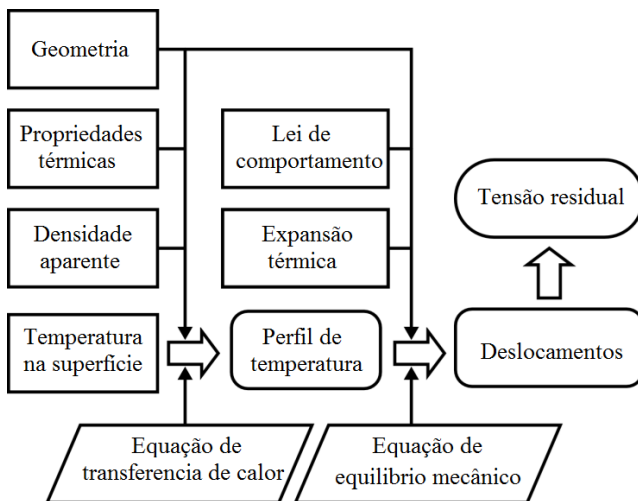


Figura 7: Etapas do modelo teórico. (Cantavella et al., 2008)

A transferência de calor em estado não estacionário é descrita na Equação 6 (Incropera et al., 1990):

$$\text{Equação 6} \quad \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + G_E$$

onde:

T: temperatura em um ponto do material em um dado instante (K)

t: tempo (s)

$\rho$ : densidade (kg/m<sup>3</sup>)

$C_p$ : calor específico (J/(kg·K))

k: condutividade térmica (W/(m·K))

$G_E$ : geração de calor (W/m<sup>3</sup>)

O termo correspondente à geração de calor está relacionado com a geração e/ou liberação de calor por reações químicas. Durante a fase de resfriamento da sinterização todas as reações químicas importantes já ocorreram, portanto o termo  $G_E$  apresenta valor zero.

Para a resolução da Equação 6 é necessário conhecer as propriedades térmicas do material, a sua geometria e também a temperatura na superfície, essa última usada como condição de contorno para os cálculos numéricos.

Durante a segunda etapa é resolvido o problema mecânico, determinando o deslocamento sofrido por cada ponto do material segundo suas propriedades mecânicas (lei de comportamento), curva dilatométrica, equação de equilíbrio e o perfil de temperatura.

As equações de equilíbrio mecânico são provenientes do balanço de forças e momentos aplicados ao corpo de prova (Quiroga, 1990), e não depende do tipo do material e suas propriedades. A lei de comportamento estabelece uma relação entre a tensão e deformação para um material e é função do tipo de material. Uma lei de comportamento simples é a lei de Hooke (elasticidade linear), no entanto, esta lei é incapaz de descrever a geração de tensões durante o resfriamento de materiais vítreos com partículas cristalinas. Torna-se necessária uma componente não-elástica, por exemplo, a viscoelasticidade linear. Esta relação é encontrada na Equação 7 e Equação 8.

$$\text{Equação 7} \quad \varepsilon_{e,x} = \frac{1}{E} \sigma_x$$

Equação 8 
$$\frac{d\varepsilon_{v,x}}{dt} = \frac{1}{3\eta} \sigma_x$$

onde:

$\varepsilon_{e,x}$ : deformação elástica ao longo do eixo x

E: módulo de elasticidade (Pa)

$\sigma_x$ : tensão normal sobre um plano perpendicular ao eixo x (Pa)

$\varepsilon_{v,x}$ : deformação viscosa ao longo do eixo x

$\eta$ : viscosidade (Pa·s)

Existem muitas equações que descrevem a viscosidade de materiais vítreos com a temperatura. A equação de Arrhenius, por exemplo, é adequada para descrever a viscosidade de vidros de albita (Scarfe et al., 1986; Russell et al., 2003), mostrada na Equação 9.

Equação 9 
$$\eta = \eta_0 e^{\frac{\Theta}{T}}$$

onde:

$\eta_0$ : fator pré-exponencial (Pa·s)

$\Theta$ : constante (K)

### 3.2.2 Resolução das equações

#### 3.2.2.1 Problema térmico

Para a resolução do problema térmico em duas dimensões foi aplicado o método de diferenças finitas. Esse método se baseia na divisão de um sólido bidimensional em uma série de células, como mostrado na Figura 8.

Existem diferentes variantes do método de diferenças finitas, dentre essas foi escolhida a *implícita de direção alternante*. O ponto de partida é a Equação 6 que em duas dimensões se escreve:

Equação 10 
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right]$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de difusividade térmica ( $\alpha = k / (\rho C_p)$ ).

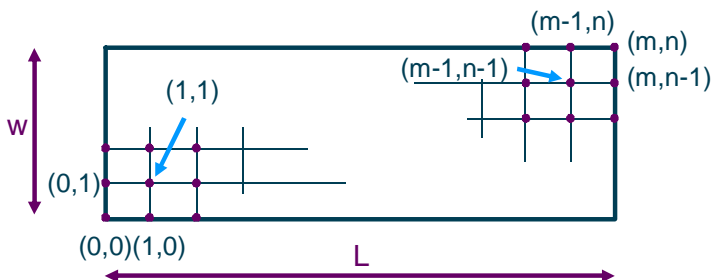


Figura 8: Esquema da malha utilizada na aplicação do método das diferenças finitas.

Posteriormente se define a diferença central  $\delta_x T_{ij}$  como:

$$\text{Equação 11} \quad \delta_x T_{ij} = \frac{T_{i+1/2,j} - T_{i-1/2,j}}{\Delta x}$$

$$\text{Equação 12} \quad \delta_x^2 T_{ij} = \frac{T_{i-1,j} - 2T_{ij} + T_{i+1,j}}{(\Delta x)^2}$$

com similares equações para  $\delta_y T_{ij}$ .

O método implícito de direção alternante permite calcular a temperatura no instante  $t_n + \Delta t_n$  ( $T'_{ij}$ ) a partir da temperatura no instante  $t_n$  ( $T_{ij}$ ) operando em dois passos:

$$\begin{aligned} \text{Equação 13} \quad \frac{T_{ij}^{\#} - T_{ij}}{\Delta t / 2} &= \alpha_{ij} \delta_x^2 T_{ij}^{\#} + \alpha_{ij} \delta_y^2 T_{ij}^{\#} \\ \frac{T'_{ij} - T_{ij}^{\#}}{\Delta t / 2} &= \alpha_{ij}^{\#} \delta_x^2 T_{ij}^{\#} + \alpha_{ij}^{\#} \delta_y^2 T_{ij}^{\#} \end{aligned}$$

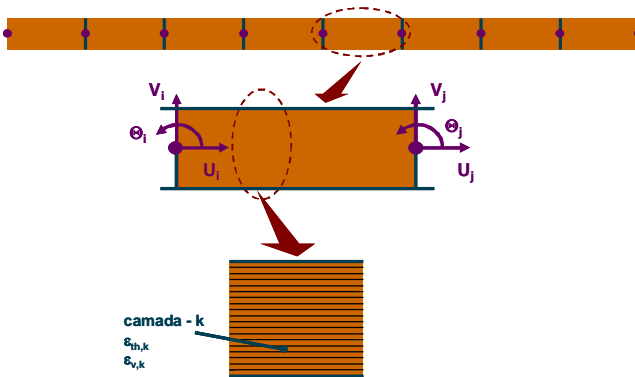
O primeiro passo é calcular  $T_{ij}^{\#}$  a partir de  $T_{ij}$ , enquanto que no segundo passo se determina  $T'_{ij}$  a partir de  $T_{ij}^{\#}$ . O símbolo # em  $\alpha_{ij}^{\#}$  indica que a difusividade térmica ( $\alpha$ ) foi calculada a temperatura intermediária  $T_{ij}^{\#}$ .

Para a resolução do problema realizou-se 50 divisões tanto em x como em y, e um incremento de tempo fixo de 2 s.

### 3.2.2.2 Problema mecânico

A resolução do problema mecânico em duas dimensões foi feita utilizando-se o método de elementos finitos (MEF). O MEF se baseia em dividir o sólido em uma série de elementos; nesse caso utilizou-se um elemento tipo viga, que tem dois nós e cada um dos nós pode sofrer deslocamentos nas direções  $x$  ( $U_i$ ) e  $y$  ( $V_i$ ), e uma rotação no eixo  $z$  ( $\Theta_i$ ).

Além desses graus de liberdade, os elementos utilizados apresentam a possibilidade de definir uma temperatura variável ao longo do eixo  $y$ , em uma série de camadas. Isso permite relacionar o cálculo térmico com o mecânico, pois somente é necessário definir como temperaturas internas aquelas obtidas na resolução do problema térmico. A incorporação de camadas ao elemento é também necessária para introduzir a deformação viscosa, que pode adotar uma distribuição arbitrária dentro do elemento.



Equação 14: Esquema de elementos utilizado no cálculo mecânico.

Em cada elemento pode-se definir o vetor deformação  $\{\varepsilon\}$ , que contém as deformações de cada uma das camadas:

$$\text{Equação 15:} \quad \{\varepsilon\} = \{\varepsilon_e\} + \{\varepsilon_{th}\} + \{\varepsilon_v\}$$

Onde  $\{\varepsilon_e\}$  é a deformação elástica,  $\{\varepsilon_{th}\}$  a térmica e  $\{\varepsilon_v\}$  a viscosa. A deformação se pode expressar em função dos deslocamentos dos nós do elemento  $\{U^e\}$ :

Equação 16  $\{\varepsilon\} = [\mathbf{B}]\{\mathbf{U}^e\}$

onde:

Equação 17

$$[\mathbf{B}] = \begin{bmatrix} \frac{-1}{L_e} & \frac{6(L_e - 2x)y}{L_e^3} & \frac{2(2L_e - 3x)y}{L_e^2} \\ \frac{1}{L_e} & \frac{-6(L_e - 2x)y}{L_e^3} & \frac{2(2L_e - 3x)y}{L_e^2} \end{bmatrix} \quad \{\mathbf{U}^e\} = \begin{bmatrix} \mathbf{U}_i^e \\ \mathbf{V}_i^e \\ \Theta_i^e \\ \mathbf{U}_j^e \\ \mathbf{V}_j^e \\ \Theta_j^e \end{bmatrix}$$

As equações de equilíbrio podem ser escritas como:

Equação 18  $\int_V [\mathbf{B}]^T \{\sigma\} dV = \{\mathbf{F}_m^e\} + \{\mathbf{F}_a^e\}$

onde  $\{\mathbf{F}_m^e\}$  é a força mássica (gravidade) e  $\{\mathbf{F}_a^e\}$  é a força nos pontos de apoio do corpo de prova.

As equações de elasticidade permitem calcular as tensões dentro de cada elemento:

Equação 19  $\{\sigma\} = [\mathbf{C}]\{\varepsilon_e\} \rightarrow \{\sigma\} = \mathbf{E}(\{\varepsilon\} - \{\varepsilon_{th}\} - \{\varepsilon_v\})$

Substituindo a equação anterior na Equação 18 chega-se a:

Equação 20

$$\begin{aligned} \int_V [\mathbf{B}]^T \mathbf{E}(\{\varepsilon\} - \{\varepsilon_{th}\} - \{\varepsilon_v\}) dV &= \{\mathbf{F}_m^e\} + \{\mathbf{F}_a^e\} \\ \int_V [\mathbf{B}]^T \mathbf{E} \{\varepsilon\} dV &= \{\mathbf{F}_m^e\} + \{\mathbf{F}_a^e\} + \int_V [\mathbf{B}]^T \mathbf{E} \{\varepsilon_{th}\} dV + \int_V [\mathbf{B}]^T \mathbf{E} \{\varepsilon_v\} dV \\ \int_V [\mathbf{B}]^T \mathbf{E} \{\varepsilon\} dV &= \{\mathbf{F}_m^e\} + \{\mathbf{F}_a^e\} + \{\mathbf{F}_{th}^e\} + \{\mathbf{F}_v^e\} \\ \int_V [\mathbf{B}]^T \mathbf{E} [\mathbf{B}]\{\mathbf{U}^e\} dV &= \{\mathbf{F}_m^e\} + \{\mathbf{F}_a^e\} + \{\mathbf{F}_{th}^e\} + \{\mathbf{F}_v^e\} \end{aligned}$$

Definindo a matriz de rigidez do elemento  $[K^e]$ , temos:

$$\text{Equação 21} \quad [K^e] = \int_V [B]^T E [B] dV$$

$$\text{Equação 22} \quad [K^e] \{U^e\} = \{F^e\} \quad \{F^e\} = \{F_m^e\} + \{F_{th}^e\} + \{F_v^e\} + \{F_a^e\}$$

Finalmente integrando para todos os elementos:

$$\text{Equação 23} \quad [K] \{U\} = \{F\}$$

A Equação 23 contém a deformação viscosa  $\{\varepsilon_v\}$ . Essa deformação deve ser calculada mediante integração da Equação 8. Existem diferentes métodos de integração, foi aplicado o método implícito por apresentar maior estabilidade. Para cada instante de tempo, o método implícito supõe realizar o seguinte cálculo iterativo:

A partir do vetor de deformação viscosa no instante  $t_n$  ( $\{\varepsilon_v^0\}$ ), e a partir dele se calcula  $\{\varepsilon_v^1\}$ :

$$\begin{aligned} \text{Equação 24} \quad \{\dot{\varepsilon}_v^0\} &= \dot{\varepsilon}(\{\varepsilon_v^0\}, t_n) \\ \{\varepsilon_v^1\} &= \{\varepsilon_v^0\} + \{\dot{\varepsilon}_v^0\} \Delta t_n \end{aligned}$$

Nas equações anteriores o ponto representa derivada em função do tempo. Posteriormente descreve-se o método iterativo propriamente dito:

$$\begin{aligned} \text{Equação 25} \quad \{\dot{\varepsilon}_v^j\} &= \dot{\varepsilon}(\{\varepsilon_v^j\}, t_{n+1}) \\ \{\varepsilon_v^{j+1}\} &= \{\varepsilon_v^0\} + [\varphi \{\dot{\varepsilon}_v^0\} + (1-\varphi) \{\dot{\varepsilon}_v^j\}] \Delta t_n \end{aligned}$$

Onde  $\varphi$  é um parâmetro compreendido entre 0 (método explícito) e 1 (método totalmente implícito); para os cálculos foi utilizado  $\varphi=0,5$ . Esse procedimento se interrompe quando se alcança a convergência.

O esquema anterior resolve problemas quando a viscosidade é muito baixa, já que nesses casos o fator que multiplica  $\sigma_x$  na Equação 8 é muito grande. Portanto, pequenas variações em  $\sigma_x$  conduzem a grandes variações na derivada de  $\varepsilon_v$ .



Para resolver o problema anterior se definiu um tempo de relaxação  $\tau_v$  como:

Equação 26 
$$\tau_v = \frac{\eta}{E}$$

Onde  $\tau_v$  está relacionado com o tempo que demora para ocorrer a relaxação das tensões durante o resfriamento. Considerou-se que se  $\tau_v$  é inferior a certo valor limiar ( $\tau_{v0}$ ), em torno a 1-5 s, as tensões se dissipavam de forma instantânea. Em todo caso, se comprovou que para os valores selecionados de  $\tau_{v0}$  o resultado numérico não era modificado.

### 3.2.2.3 A implementação do algoritmo

Para a resolução das equações indicadas anteriormente se desenvolveu um programa em C++, utilizando o compilador *Microsoft Visual Studio 2010*, o framework *wxWidgets* e as bibliotecas *Boost*.

Todos os direitos autorais são reservados ao Professor Vicente Cantavella Soler da Universidade Jaume I, Espanha.

### 3.2.3 Materiais

Feldspato sódico (Mario Pilato) foi utilizado para o desenvolvimento de uma matriz vítrea, de vidro de albita, com baixa porosidade e pouca fase cristalina residual após sua sinterização.

Partículas cristalinas de quartzo (Sibelco), alumina (Fepa Abrasives) e zirconita (Guzman Global) foram selecionadas para o estudo da influência das suas propriedades sobre as tensões residuais macroscópicas. As respectivas análises químicas são mostradas na Tabela 2, a partir de dados dos fornecedores.

**Tabela 2: Análise química das matérias-primas utilizadas.**

<b>Óxidos</b>	<b>Feldspato (% em massa)</b>	<b>Quartzo (% em massa)</b>	<b>Alumina (% em massa)</b>	<b>Zirconita (% em massa)</b>
SiO <sub>2</sub>	69,90	98,9	<0,1	32,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,70	0,51	99,2	0,25
ZrO <sub>2</sub>	---	---	---	66,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,05	0,04	0,06
TiO <sub>2</sub>	0,12	---	<0,01	0,11
CaO	0,50	0,03	0,02	0,04
MgO	0,10	---	<0,01	---
Na <sub>2</sub> O	10,00	0,01	0,48	---
K <sub>2</sub> O	0,30	0,06	<0,01	---
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	---	---	<0,01	0,11
Outros	0,02	0,17	0,01	0,20
Perda ao fogo	0,30	0,27	0,11	0,23

Utilizaram-se dois tipos de quartzos: SE-100 e SE-8 (de mesma composição química), tornando-se esses os tamanhos de partículas padrões. A partir da definição do tamanho de partícula do quartzo foram selecionadas as aluminas e as zirconitas com tamanho de partícula semelhante. A alumina F500 e a alumina F320, de mesma composição química, foram selecionadas para o trabalho. O silicato de zircônio Armil 500 e o silicato de zircônio Armil 100, também de mesma composição química, foram selecionados. O silicato de zircônio Armil 100, cujo diâmetro médio de partículas é próximo a 100 µm foi moído até que sua granulometria se aproximasse do quartzo SE-8. A Figura 9 mostra as distribuições granulométricas de todas as fases cristalinas utilizadas no trabalho.

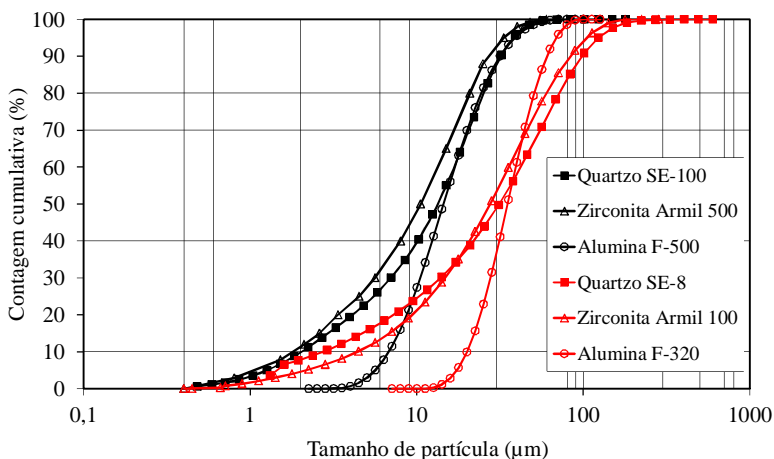


Figura 9: Comparativo entre a distribuição de tamanho das partículas cristalinas utilizadas.

Dois frações volumétricas de partículas cristalinas de quartzo foram usadas para o estudo da sua influência sobre as tensões residuais. Para a alumina e a zircônia, somente uma fração volumétrica foi estudada. A Tabela 3 mostra as frações volumétricas de cada fase cristalina, o tamanho das partículas utilizadas juntamente com a respectiva nomenclatura de cada corpo de prova.

**Tabela 3: Frações volumétricas dos constituintes e a respectiva nomenclatura de cada corpo de prova.**

Nomenclatura	Feldspato Sódico (% vol.)	Fase cristalina adicionada					
		Quartzo (% vol.)		Alumina (% vol.)		Zirconita (% vol.)	
		SE100	SE8	F500	F320	A500	A100*
Matriz	100,0						
M20Q <sub>f</sub>	81,5	18,5					
M20Q <sub>g</sub>	81,5		18,5				
M20A <sub>f</sub>	81,5			18,5			
M20A <sub>g</sub>	81,5				18,5		
M20Z <sub>f</sub>	81,5					18,5	
M20Z <sub>g</sub>	81,5						18,5
M40Q <sub>f</sub>	62,4	37,6					
M40Q <sub>g</sub>	62,4		37,6				

\*A zirconita A100 foi moída.

### 3.2.4 Processamento e caracterização

O tamanho inicial das partículas de feldspato sódico foi reduzido em moinho planetário de alumina, utilizando água e carga de bolas também de alumina. O tempo de moagem foi de 30 min com uma velocidade de rotação de 260 rpm, resultando em um diâmetro médio de partículas de aproximadamente 6 µm. Então, o feldspato moído foi seco e posteriormente granulado com 8% em massa de uma solução aquosa com 5% em massa de PVA (álcool polivinílico, Mowiol 4-88, peso molecular 31000 g/mol, SIGMA-ALDRICH ). O material resultante foi conformado por prensagem usando uma prensa uniaxial com pressão de 35 MPa, resultando em corpos de prova com dimensão de 67 x 16,5 x 5,5 mm.

Para a incorporação das partículas cristalinas à matriz, estas foram homogeneizadas com o feldspato previamente moído durante 10 min, utilizando água e três bolas grandes de alumina, implicando em uma carga não energética de bolas. Após a homogeneização o material foi seco, granulado e prensado da mesma forma citada anteriormente.

A sinterização dos materiais foi realizada em forno elétrico (Pirometrol R-series, Espanha), com uma primeira taxa de aquecimento de 210°C/min entre a temperatura ambiente e 500°C, seguido de uma segunda taxa de aquecimento de 25°C/min até 1200°C. A temperatura máxima de sinterização foi ajustada para cada fase cristalina estudada,

coincidindo com a máxima densificação do material cerâmico. Essa temperatura máxima foi mantida por 6 min, seguida de três tipos diferentes de resfriamentos, relacionados abaixo:

- Resfriamento lento (RL): Resfriamento dentro do forno, obtendo uma velocidade baixa de resfriamento do material;
- Resfriamento misto (RM): Este resfriamento é dividido em duas etapas: (i) Resfriamento lento desde a temperatura máxima ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ) até  $650^{\circ}\text{C}$ , (ii) seguido de uma t $\text{ê}$ mpera até a temperatura ambiente, usando um fluxo de ar comprimido a 1 bar de pressão;
- Resfriamento rápido (RR): Este resfriamento consiste da extração do corpo de prova do forno a máxima temperatura submetendo-o a uma t $\text{ê}$ mpera até a temperatura ambiente, usando também um fluxo de ar comprimido a 1 bar de pressão.

Os três tipos de resfriamento objetivaram o estudo da mudança da velocidade de resfriamento, promovendo (ou não) a geração de tensão residual. O fluxo de ar comprimido durante o resfriamento rápido foi incrementado até um nível que os corpos de prova não apresentassem fratura espontânea devido ao choque térmico, esse valor é respectivo a pressão de 1 bar.

A temperatura na superfície dos corpos de prova do RL foi medida com dois termopares tipo K, situados próximos à superfície dos corpos de prova durante esse resfriamento. A Figura 10 mostra o equipamento utilizado para a realização do resfriamento rápido (RR) e resfriamento misto (RM). Para a medição da temperatura da superfície dos corpos de prova durante esses resfriamentos foi acoplado, a esse equipamento, um pirômetro ótico (Raytek, modelo MI320LTS).

As temperaturas da superfície dos corpos de prova medidas durante os resfriamentos são as condições de contorno para o cálculo do perfil de temperatura no interior do material durante todo o resfriamento.

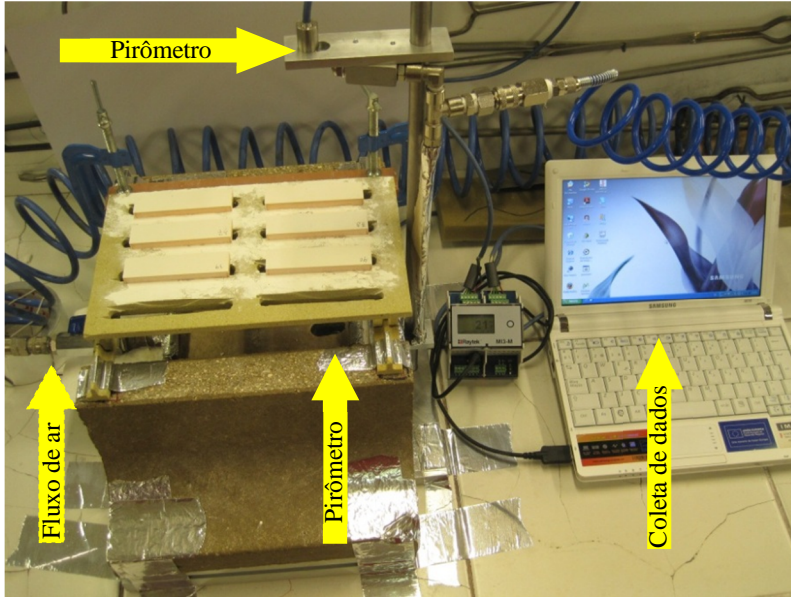


Figura 10: Equipamento utilizado para a realização da têmpera, composto por dois pirômetros (superior e inferior), um tubo para a ventilação forçada (fluxo de ar) e um computador para a coleta dos dados da temperatura de resfriamento da superfície dos corpos de prova.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Caracterização do comportamento da matriz

A Figura 11 mostra os resultados da temperatura na superfície dos corpos de prova da matriz durante os três tipos de resfriamentos. Comprovou-se a grande diferença entre os três tipos de resfriamentos utilizados. Para o RL, a temperatura na superfície alcançou a temperatura ambiente em mais de 50 min; enquanto que para o RR e o RM, este tempo foi de 10 e 15 min, respectivamente.

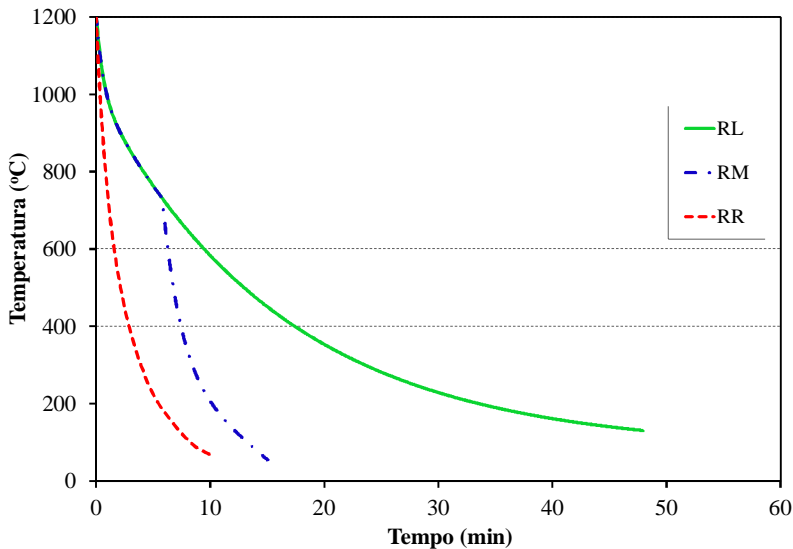


Figura 11: Temperatura na superfície dos corpos de prova da matriz durante o RL, RM e RR.

Para a medida experimental das tensões residuais foi utilizado o procedimento descrito na seção 2.2.2 deste trabalho.

A Figura 12 mostra o perfil de tensões residuais para a matriz submetida aos resfriamentos lento, misto e rápido. O eixo da abscissa (x) refere-se à espessura do corpo de prova de forma normalizada, ou seja, 0,0 para a superfície inferior e 1,0 para a superfície superior. De acordo com os resultados experimentais, o resfriamento lento e o resfriamento misto causaram pouca tensão residual de compressão na superfície do material. Em contrapartida, o resfriamento rápido levou a uma tensão de compressão de 16,4 MPa na superfície do material.

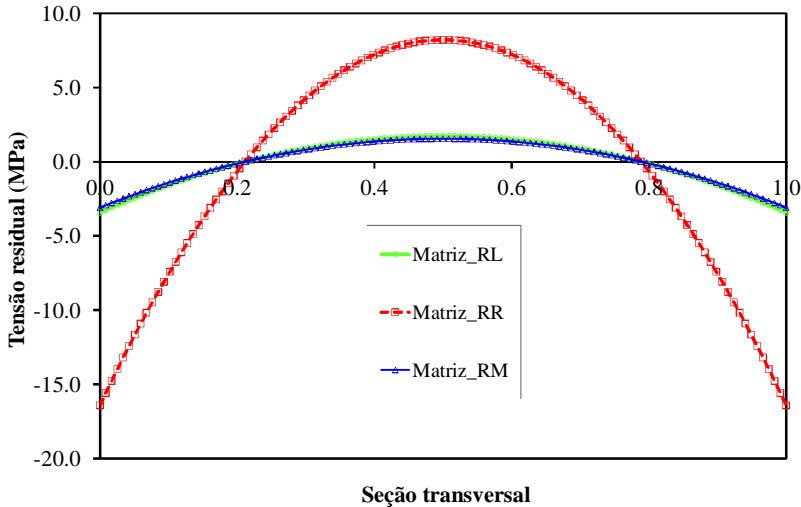


Figura 12: Medidas experimentais das tensões residuais da matriz, submetida ao RL, RM e RR.

Para a determinação do perfil de tensões residuais em materiais cerâmicos heterogêneos é necessário conhecer o comportamento de algumas propriedades termomecânicas do material:

- Coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ )
- Módulo de elasticidade com a temperatura (E)
- Viscosidade ( $\eta$ )
- Difusividade térmica efetiva ( $D_{\text{eff}}$ )

O coeficiente de expansão térmica da matriz foi obtido com um ensaio dilatométrico. Uma extrapolação linear acima da temperatura de transição vítrea foi feita até a temperatura de 1200 °C. O resultado encontrado está de acordo com a curva dilatométrica obtida com o equipamento Misura (microscópio óptico de calefação), o qual possibilita a medida da expansão térmica a altas temperaturas.

A variação do módulo de elasticidade desde a temperatura ambiente até a temperatura de transição vítrea foi determinada com a técnica de excitação por impulso, descrita no item 2.2.3. Acima da temperatura de transição vítrea do vidro de albita (816 °C) (Ahrens, 1995; Navarro, 2003) o comportamento do módulo de elasticidade do



vidro de albita foi descrito usando a relação encontrada por Rouxel (Rouxel, 2007) e mostrada na Equação 27.

$$\text{Equação 27} \quad E = E_{T_g} \frac{T_g}{T}$$

onde:

$T_g$ : temperatura de transição vítrea (K)

$E_{T_g}$ : módulo de elasticidade do material na temperatura de transição vítrea (Pa)

Finalmente foi usada uma lei aditiva (Oliveira et al., 2012) e dados bibliográficos (Ahrens, 1995; Lakshtanov et al., 2007), para calcular o módulo de elasticidade efetivo do material acima da  $T_g$ , de acordo com a Equação 28.

$$\text{Equação 28} \quad E_{\text{eff}} = \sum_j^n v_j E_j$$

onde:

$E_{\text{eff}}$ : módulo de elasticidade efetivo do material (GPa)

$v_j$ : fração volumétrica do componente  $j$

$n$ : número de componentes

$E_j$ : módulo de elasticidade do componente  $j$  na determinada temperatura (GPa)

A viscosidade do vidro de albita apresenta um comportamento segundo Arrhenius, indicando que a energia de ativação não varia com a temperatura (Scarfe et al., 1986). Portanto, a viscosidade do vidro de albita pode ser expressa por:

$$\text{Equação 29} \quad \ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{E_a}{RT}$$

onde:

$E_a$ : energia de ativação (J/mol)

$R$ : constante universal dos gases (J/(mol·K))

Com isso, a viscosidade do vidro de albita pode ser descrita conhecendo somente a viscosidade em duas temperaturas características

(Magrini et al., 1979; Neves et al., 1998). A Tabela 4 mostra as temperaturas características de transformação vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de meia esfera ( $T_{1/2}$ ), relacionadas com as respectivas viscosidades usadas para a determinação da curva completa da viscosidade da matriz. A temperatura de transição vítrea foi obtida com um ensaio de dilatométrica de contato e a temperatura de meia esfera foi obtida com o microscópio óptico de calefação (Misura).

**Tabela 4: Temperaturas características e sua respectiva viscosidade para a matriz.**

Temperatura característica (°C)	$\eta$ (Pa.s)	Temperatura (°C)
$T_g$	$10^{12}$	816
$T_{1/2}$	$10^{3,5}$	1465

Um material composto por uma matriz vítrea e fases cristalinas dispersas é considerado um material com uma microestrutura heterogênea. Assim, a consideração de uma difusividade térmica de um componente isolado se torna errônea. Portanto, o método EMT (*Effective medium theory*) (Landauer, 1952; Davis et al., 1975; Carson et al., 2005; Wang et al., 2008) foi utilizado para determinar a condutividade térmica efetiva do material composto pela matriz vítrea, partículas cristalinas e poros. Este método assume uma distribuição randômica dos componentes na mistura e pode ser expresso de acordo com a Equação 30:

Equação 30 
$$\sum_j^n v_j \frac{k_j - k_{\text{eff}}}{k_j + 2k_{\text{eff}}} = 0$$

onde:

$k_j$ : condutividade térmica do componente  $j$  (W/(m·K))

$k_{\text{eff}}$ : condutividade térmica efetiva (W/(m·K))

Dados bibliográficos da condutividade térmica do vidro de albita, cristal de albita (Hofmeister et al., 2009), cristal de quartzo (Gibert et al., 2009) e do ar (Weast, 1974), foram usados para calcular a condutividade térmica efetiva da matriz.

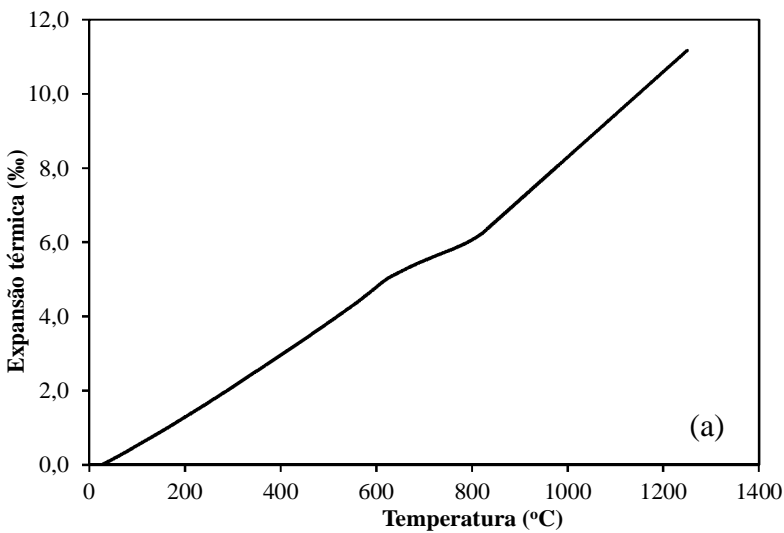
O modelo EMT relaciona a condutividade térmica de cada componente com a condutividade térmica efetiva do material. De acordo com a bibliografia (Gibert et al., 2009), a difusividade térmica efetiva

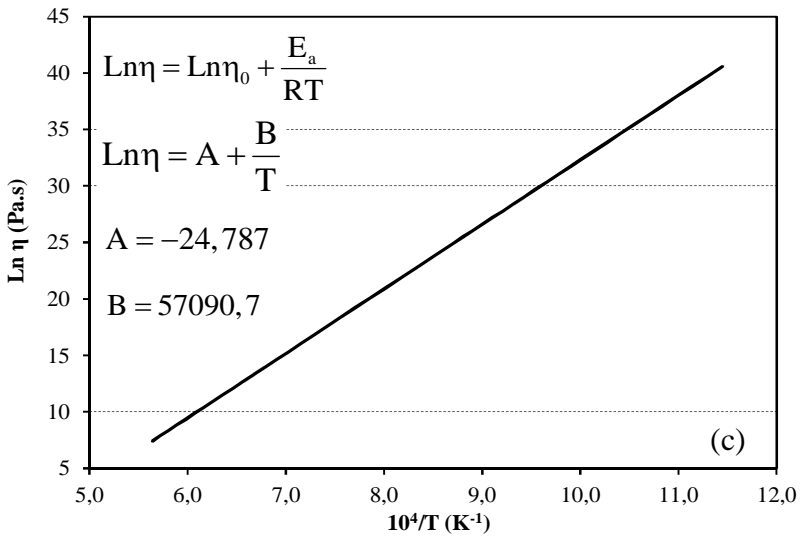
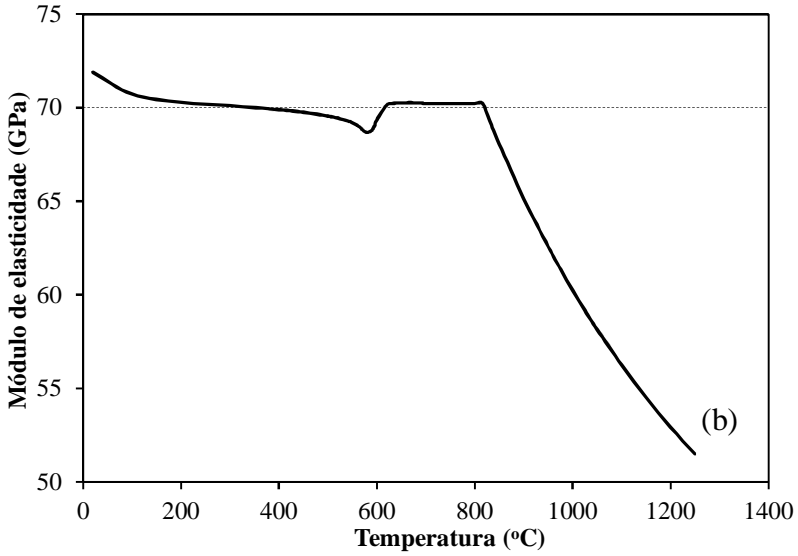
pode ser calculada pela Equação 31. A densidade de cada componente foi considerada dependente da temperatura, segundo (Ohno et al., 2006; Hofmeister et al., 2009). A capacidade calorífica também foi considerada dependente da temperatura, de acordo com os trabalhos de (Hemingway, 1987; Hofmeister et al., 2009).

Equação 31

$$D_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{eff}}}{\rho C_p}$$

A Figura 13(a) mostra a curva de expansão térmica linear da matriz. A Figura 13(b) mostra o comportamento do módulo de elasticidade da matriz durante o resfriamento. A Figura 13(c) mostra o comportamento da viscosidade e a Figura 13(d) mostra o coeficiente efetivo de difusividade térmica da matriz.





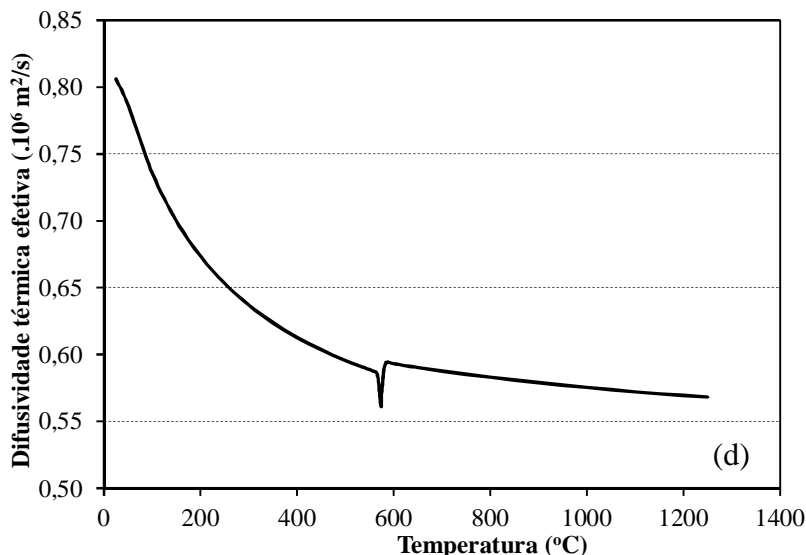


Figura 13: Expansão térmica linear da matriz (a), comportamento do módulo de elasticidade (b), viscosidade da matriz (c), difusividade térmica efetiva da matriz (d).

A Tabela 5 e a Figura 14 mostram, respectivamente, os resultados quantitativos e qualitativos das fases cristalinas e amorfa presentes na matriz. A matriz, após a sinterização do feldspato sódico segundo a curva de queima apresentada no item 3.3.1, apresentou um alto percentual de fase amorfa (vidro de albita). No entanto, houve a presença de fases cristalinas residuais, sendo estas de albita e quartzo.

**Tabela 5: Quantificação das fases amorfa e cristalina presentes na matriz.**

Material	Fase amorfa (% em massa)	Fases Cristalinas	
		Quartzo (% em massa)	Albita (% em massa)
Matriz	77,6±2,0	6,8±1,0	15,6±1,0

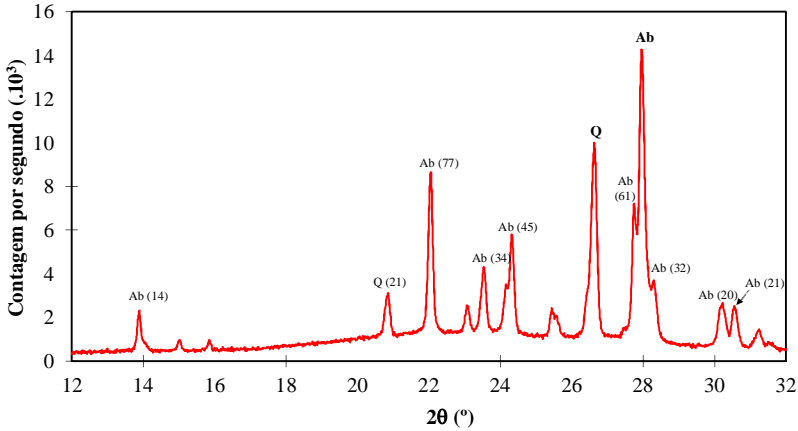


Figura 14: Difratograma da matriz, onde Ab = Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

### 3.3.2 Simulação do comportamento da matriz

A Figura 15 mostra os resultados da parte térmica do modelo matemático, mostrando a diferença de temperatura entre o centro e a superfície do material (matriz). De acordo com resultados anteriores (Narayanaswamy et al., 1969), a diferença de temperatura entre o centro e a superfície do material conduz à geração das tensões residuais macroscópicas. A máxima diferença de temperatura foi obtida nos instantes iniciais do resfriamento rápido, entre 8 e 20 s, apresentando uma diferença de temperatura de aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ . Em contrapartida, para os resfriamentos misto e o resfriamento lento foram encontradas diferenças similares de temperatura de aproximadamente  $30^\circ\text{C}$ .

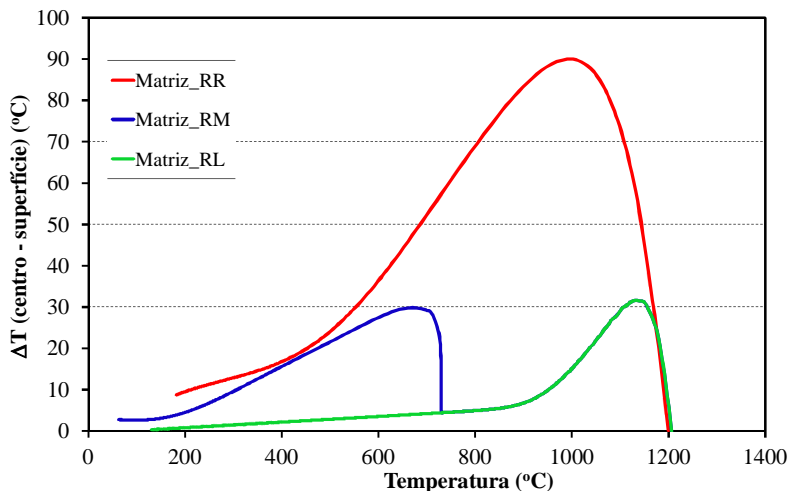


Figura 15: Diferença de temperatura entre o centro e a superfície da matriz, durante o RL, RM e RR.

A Figura 16 mostra comparativamente os resultados das tensões residuais medidas experimentalmente e obtidas pela simulação numérica. O perfil parabólico durante a seção transversal do material está de acordo com resultados obtidos em trabalhos (Narayanaswamy et al., 1969; Dehoff et al., 1989; Asaoka et al., 1992; Webb et al., 1996) anteriores. O perfil de tensão residual encontrado pela simulação numérica está de acordo com os medidos experimentalmente, para todos os tipos de resfriamentos utilizados.

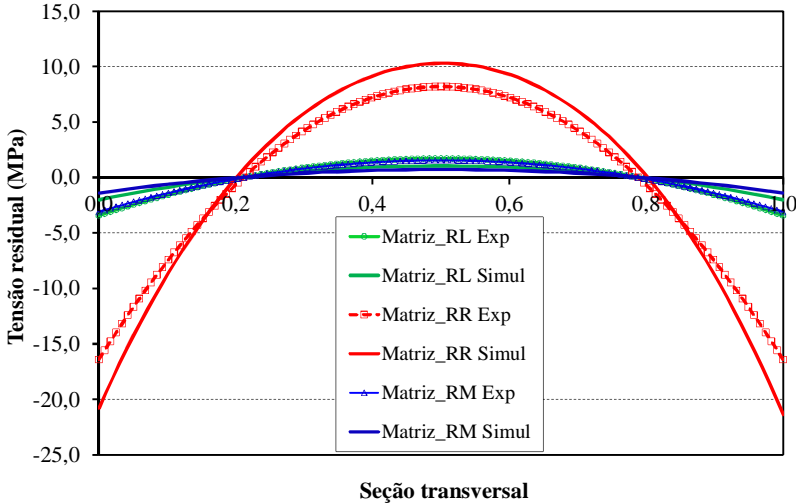


Figura 16: Comparação entre os resultados experimentais e simulados para a matriz, durante o RL, RM e RR.

Quando existiu uma pequena diferença de temperatura entre o centro e a superfície do material (RL e RM), pouca tensão residual foi gerada. Em contrapartida, durante o resfriamento rápido, onde ocorreu uma grande diferença de temperatura entre o centro e a superfície, existiu uma grande geração de tensão residual ao longo da seção transversal do material.

Ambos os resultados, experimentais e teóricos, mostraram que a compressão na superfície do material está concentrada a 20% de sua espessura total, esta tensão de compressão auxilia no aumento da resistência mecânica do material, como reportado em trabalhos anteriores (De Noni Jr et al., 2007; De Noni Jr. et al., 2008b). Portanto, a matriz quando submetida ao resfriamento rápido, apresentou um incremento na resistência mecânica de 19 MPa quando comparada ao mesmo material submetido ao resfriamento lento ou ao resfriamento misto.

Quando não existiu um grande gradiente térmico na seção transversal do material a altas temperaturas, não foram geradas elevadas tensões residuais. Resultados similares também foram encontrados em trabalhos anteriores (De Noni Jr., 2007), nos quais as tensões residuais foram geradas com altas taxas de resfriamento em um intervalo de temperatura entre 1200 e 650 °C.



A Figura 17 mostra a tensão normalizada para a matriz, quando submetida ao resfriamento rápido. De acordo com os resultados, aproximadamente 70% da tensão residual do material foi gerada em um intervalo estreito de temperatura, compreendido entre 850 e 700 °C. Este intervalo de temperatura coincide com a temperatura de transformação vítrea do vidro de albita, equivalente a 816 °C (Webb et al., 1996), onde ocorreu um incremento significativo das tensões residuais.

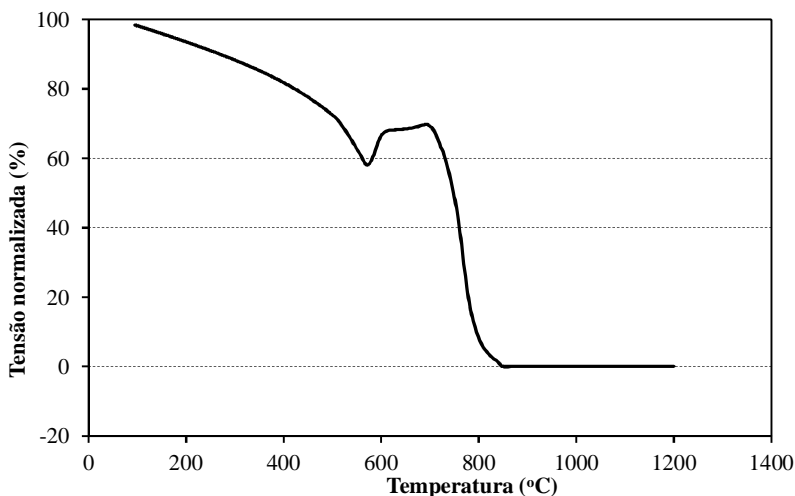


Figura 17: Tensão normalizada para a matriz durante o resfriamento rápido, eixo da abcissa refere-se à temperatura na superfície do corpo de prova.

Durante o resfriamento, o material suporta diferentes tipos de tensões, como as tensões geradas por um gradiente térmico e as tensões viscosas. A deformação viscoelástica é responsável pela tensão residual à temperatura ambiente, pois as tensões térmicas desaparecem quando o estado isotérmico é alcançado na seção transversal do material.

A Figura 18 mostra a deformação viscosa em função da temperatura de resfriamento, juntamente com a diferença de temperatura entre o centro e a superfície do material. Quando se iniciou o resfriamento rápido a deformação viscosa sofreu um grande incremento enquanto a diferença de temperatura entre o centro e a superfície estava aumentando. Este comportamento foi observado até a diferença de temperatura começar a se estabilizar e logo diminuir. Neste momento, a deformação viscosa atingiu seu máximo, em torno de 980 °C. Assim que a diferença de temperatura começou a diminuir, a deformação viscosa

sofreu uma pequena redução, a qual pode ser explicada devido a baixa viscosidade do material nessa temperatura, possibilitando a relaxação das deformações sofridas anteriormente. Quando a temperatura diminuiu de 850 °C, acarretando em um incremento de viscosidade, a deformação viscosa permaneceu estável até a temperatura ambiente. A faixa de temperatura onde a deformação viscosa tornou-se estável foi muito próxima à temperatura de transição vítrea do vidro de albita (816 °C).

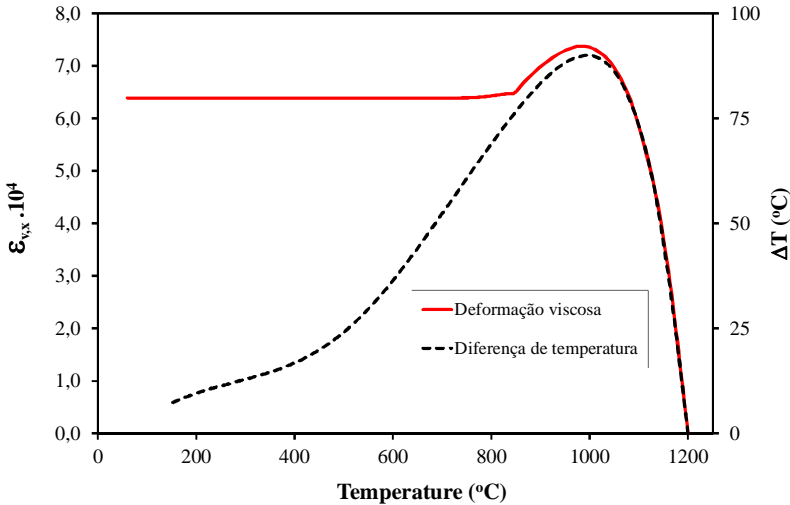


Figura 18: Deformação viscosa e diferença de temperatura para a matriz, submetida ao RR.

### 3.3.3 Efeito das partículas de alumina e zirconita

No item 3.3.2 estudou-se a geração de tensões residuais na matriz vítrea pura. No presente subcapítulo objetiva-se estudar a influência da incorporação de partículas cristalinas de alumina e zirconita sobre as tensões residuais macroscópicas, comparando os resultados experimentais com os teóricos, obtidos com o modelo matemático apresentado.

Partículas cristalinas de alumina e também de zirconita estão presentes em diversos materiais cerâmicos compostos por uma matriz vítrea e partículas cristalinas, como porcelanatos (Carty et al., 1998), esmaltes cerâmicos (Schabbach et al., 2002) e porcelanas dentárias

(Valerie, 1989). Apesar do grande número de trabalhos relacionados com o estudo do reforço microestrutural causado por partículas cristalinas (Warshaw et al., 1967; Harada et al., 1996; Todd et al., 1999), não foram encontrados na bibliografia trabalhos sobre o efeito dessas partículas sobre a geração de tensões residuais macroscópicas.

A Figura 19 mostra um comparativo entre os resultados da medição da temperatura na superfície da matriz juntamente com a temperatura na superfície dos materiais M20A<sub>f/g</sub> e M20Z<sub>f/g</sub>, durante o resfriamento rápido. Para os cálculos teóricos, o resfriamento lento dos materiais M20A<sub>f/g</sub> e M20Z<sub>f/g</sub>, foi considerado igual ao da matriz. O resfriamento misto não foi estudado para estes dois materiais, pois não existe transição alotrópica dessas fases cristalinas, durante o resfriamento, que modifiquem fortemente as suas propriedades termomecânicas (Ahrens, 1995).

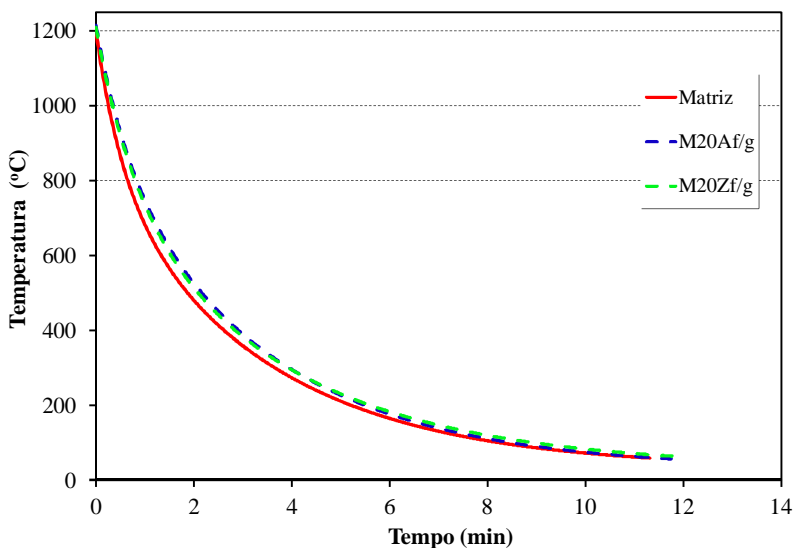


Figura 19: Temperatura na superfície dos corpos de prova M20A<sub>f/g</sub> e M20Z<sub>f/g</sub> durante o RR.

De acordo com a Equação 2, a tensão residual na superfície do material é dada por  $\sigma_{sfc} = -E\lambda_2$ . Portanto, o perfil completo das tensões residuais pode ser expresso somente em função da tensão na superfície do material. A Figura 20 mostra os resultados experimentais das tensões

residuais para os materiais  $M20A_{f/g}$  e  $M20Z_{f/g}$  submetidos ao resfriamento lento e rápido.

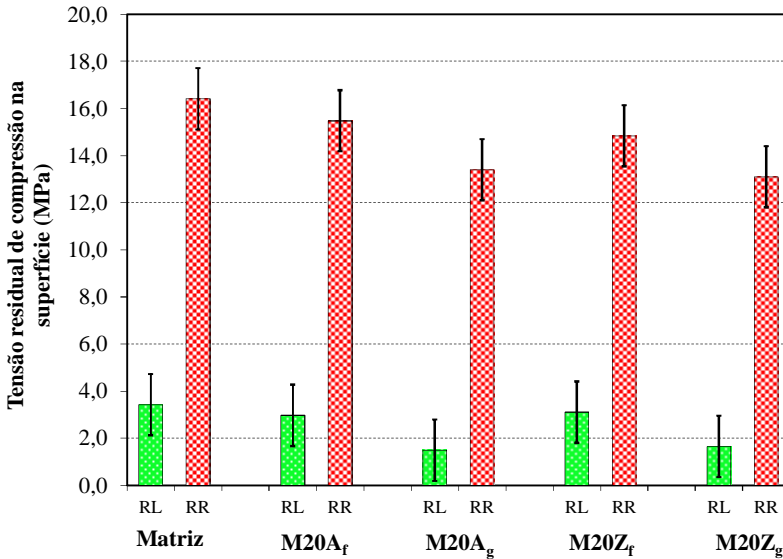
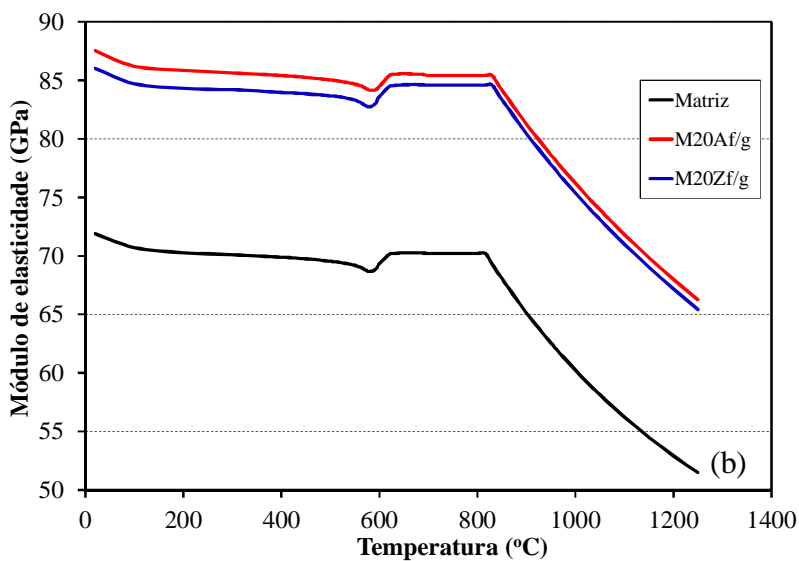
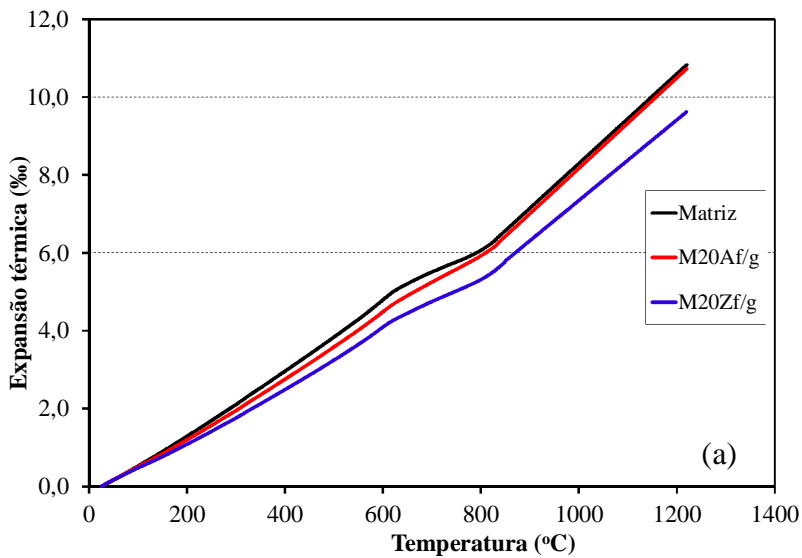


Figura 20: Tensões residuais na superfície dos corpos de prova  $M20A_{f/g}$  e  $M20Z_{f/g}$  submetida aos resfriamentos lento e rápido.

Para a obtenção de todas as propriedades termomecânicas dos materiais  $M20A_{f/g}$  e  $M20Z_{f/g}$  foram seguidas as mesmas metodologias utilizadas na seção 3.3.1 deste trabalho.

As propriedades termomecânicas dos cristais de alumina e zirconita para os cálculos do módulo de elasticidade e a difusividade térmica efetiva, foram encontradas em trabalhos anteriores (Weast, 1974; Kanno, 1989; Ahrens, 1995; Clauser et al., 1995; Munro, 1997; Hakan, 2008).

A Figura 21 mostra a diferença de comportamento das propriedades dos materiais  $M20A_{f/g}$  e  $M20Z_{f/g}$  em comparação com a matriz.



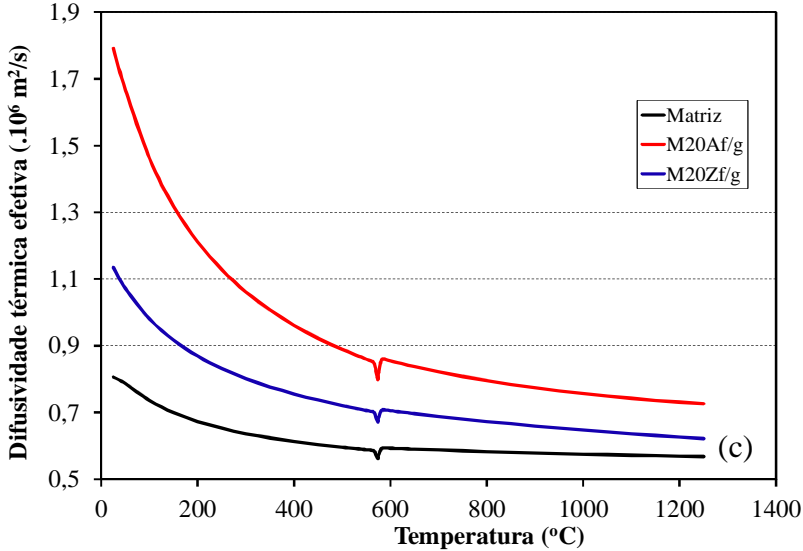


Figura 21: Expansão térmica linear (a), comportamento do módulo de elasticidade (b) e o coeficiente efetivo de difusividade térmica (c).

A Tabela 6 mostra comparativamente as temperaturas características da matriz e dos materiais com alumina e zirconita, para a determinação da viscosidade do material.

**Tabela 6: Comparação entre as temperaturas características da matriz, M20A<sub>f/g</sub> e M20Z<sub>f/g</sub>.**

Temperatura característica	Temperatura (°C)				
	Matriz	M20A <sub>f</sub>	M20A <sub>g</sub>	M20Z <sub>f</sub>	M20Z <sub>g</sub>
T <sub>g</sub>	816	830	830	830	830
T <sub>1/2</sub>	1465	1470	1450	1470	1450

A Tabela 7, a Figura 22 e a Figura 23 mostram, respectivamente, os resultados quantitativos e qualitativos das fases cristalinas e amorfa presentes na matriz, M20A e M20Z.

**Tabela 7: Quantificação das fases para os materiais matriz, M20A e M20Z.**

Material	Fase amorfa (% em massa)	Fases Cristalinas			
		Quartzo (% em massa)	Albita (% em massa)	Coríndon (% em massa)	Zirconita (% em massa)
Matriz	77,6±2,0	6,8±1,0	15,6±1,0	---	---
M20A	45,0±2,0	8,0±1,0	16,0±2,0	31,0±2,0	---
M20Z	43,0±2,0	7,0±1,0	19,0±2,0	---	31,0±2,0

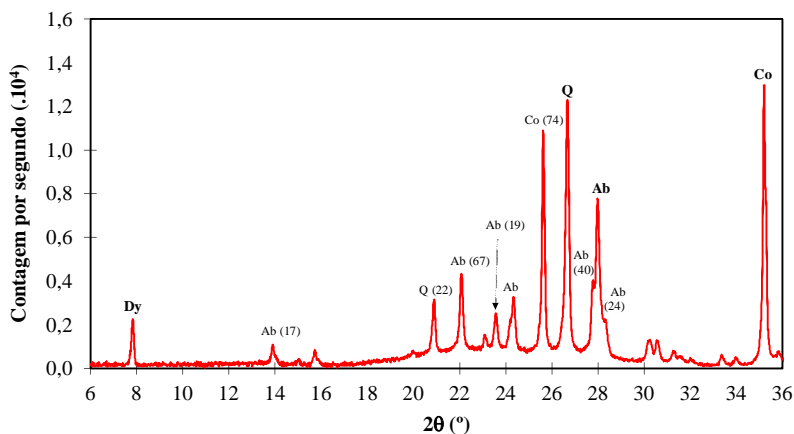


Figura 22: Difratograma do material M20A, onde Ab = Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Co = Coríndon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e Dy = Dioyudaoita ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ).

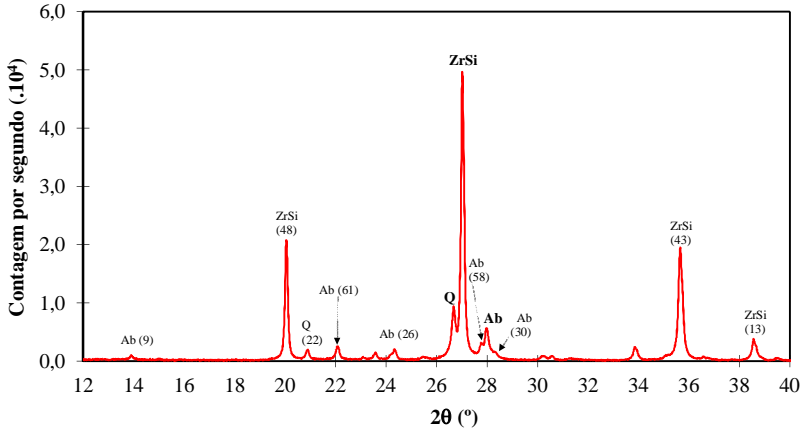


Figura 23: Difratoograma do material M20Z, onde Ab = Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e ZrSi = Zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ).

### 3.3.4 Simulação do comportamento de compósitos com alumina e zirconita

A Figura 24 mostra, comparativamente, os resultados da parte térmica do modelo matemático, mostrando a diferença de temperatura entre o centro e a superfície dos materiais com alumina e zirconita. Observa-se que a incorporação desses cristais afetou a transferência de calor dentro do material cerâmico. Este comportamento está relacionado com a mudança da difusividade térmica efetiva devido à incorporação desses cristais, Figura 21(c).



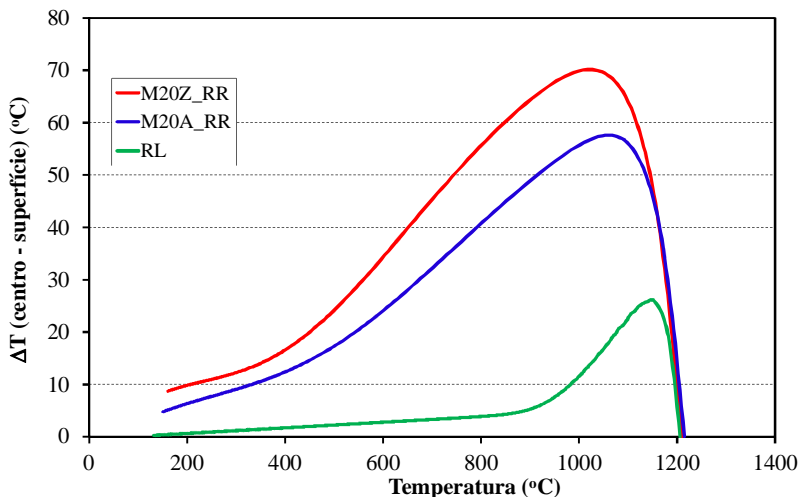


Figura 24: Diferença de temperatura entre o centro e a superfície dos materiais M20A e M20Z, durante os três resfriamentos.

Comparativamente, enquanto a matriz havia alcançado uma diferença máxima de temperatura de 90 °C durante o resfriamento rápido, o material M20A alcançou apenas 57 °C. Por outro lado, o material M20Z atingiu uma diferença máxima de temperatura de 70 °C. Similarmente a matriz, os materiais M20A e M20Z apresentaram pouca diferença de temperatura entre o centro e a superfície durante o resfriamento lento.

A Figura 25 mostra a comparação entre os resultados experimentais e teóricos das tensões residuais macroscópicas na superfície para os materiais com alumina e zirconita, comparados com a matriz.

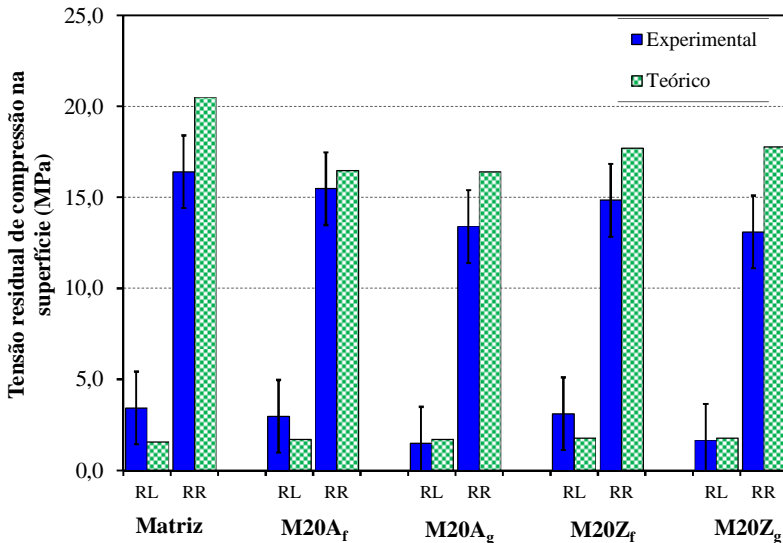


Figura 25: Comparação entre os resultados experimentais e simulados para os materiais M20A<sub>f/g</sub> e M20Z<sub>f/g</sub>, durante o RL e RR.

Os resultados comparativos entre a simulação e os dados experimentais apresentaram coerência, mostrando que o método numérico aplicado foi adequado para simular as tensões residuais quando foram adicionados cristais de alumina e zirconita à matriz. Os resultados mostraram que a incorporação desses cristais reduziram suavemente as tensões residuais na superfície dos materiais. Esse comportamento pode ser explicado devido às mudanças nas propriedades termomecânicas dos materiais, segundo a Figura 21.

Durante o resfriamento rápido, as tensões residuais calculadas com o modelo teórico foram ligeiramente maiores que as experimentais. Possivelmente essa diferença se deve ao efeito de borda, fazendo com que na superfície lateral do corpo de prova não exista gradientes térmicos. Esse efeito de borda não foi considerado durante o desenvolvimento do modelo matemático.

### 3.3.5 Efeito das partículas de quartzo

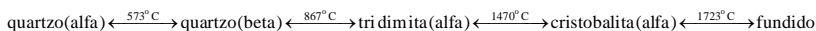
Nos itens 3.3.2 e 3.3.4 validou-se um modelo matemático usado para simular a tensão residual em materiais cerâmicos compostos por fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea homogênea. No

presente subcapítulo objetiva-se estudar o efeito das partículas de quartzo sobre as tensões geradas no material durante toda a etapa de resfriamento.

O silício é o segundo elemento químico, depois do oxigênio, mais abundante da crosta terrestre, e o óxido formado por eles ( $\text{SiO}_2$ ) constitui 60% em massa da mesma. Em virtude disso, o quartzo está presente em matérias-primas utilizadas para a produção de materiais cerâmicos, como argilas, feldspatos e filitos (Navarro, 2003).

O efeito das partículas de quartzo no reforço microestrutural de materiais porcelânicos é um tema muito estudado (Stathis et al., 2004; Bragança et al., 2006; De Noni Jr. et al., 2009), o capítulo 5 abordará esse assunto. Em contrapartida, o efeito dessa partícula cristalina sobre as tensões em que é submetido o material durante o resfriamento de materiais cerâmicos ainda é um tema não encontrado na bibliografia.

A sílica apresenta várias fases cristalinas diferentes, dentre elas as mais estudadas são o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Seu intervalo térmico de estabilidade e suas respectivas transformações alotrópicas podem ser descritas da seguinte forma (Navarro, 2003):



Durante a etapa de resfriamento, após a sinterização de materiais cerâmicos que contenham quartzo, é comum a ocorrência de trincas e/ou a ruptura catastrófica do material caso o resfriamento não seja controlado durante a transformação alotrópica do quartzo  $\beta \xrightarrow{573^\circ\text{C}} \alpha$  (Albero et al., 1991; Acimac, 2005). Em vista disso, será também discutido no presente subcapítulo a influência da transformação alotrópica, sobre as tensões macroscópicas sofridas pelo material durante essa etapa do resfriamento. Para isso, foi variada a fração volumétrica de quartzo, correspondendo a 18,5 e 37,6% vol., e também o tamanho de partícula, correspondendo a um  $D_{50}$  de 13,4 e 31  $\mu\text{m}$ , segundo a Tabela 3.

A Figura 26 mostra a temperatura de resfriamento da superfície dos materiais com quartzo durante os três tipos de resfriamentos utilizados. A diferença entre as curvas de resfriamento se deve a dois fatores: (i) máxima temperatura de sinterização, a qual correspondeu a 1205 °C para o material M20Q<sub>f/g</sub> e 1245 °C para o material M40Q<sub>f/g</sub>; (ii) diferença da difusividade térmica efetiva devido a alteração da fração volumétrica de quartzo nos materiais. Esses dados, como já

mencionado, servem como condição de contorno para o modelo matemático.

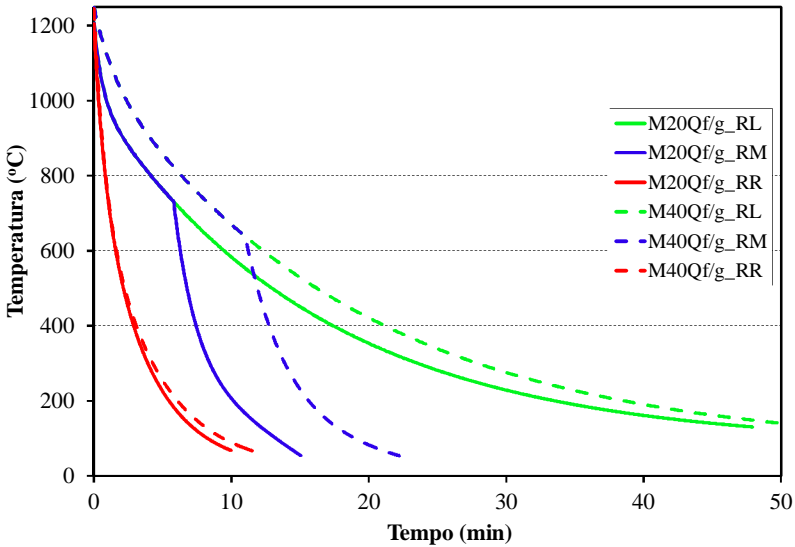


Figura 26: Temperatura na superfície dos materiais  $M20Q_{f/g}$  e  $M40Q_{f/g}$  durante o RL, RM e RR.

A Figura 27 mostra, comparativamente, os resultados experimentais das tensões residuais para a matriz, e os materiais  $M20Q_{f/g}$  e  $M40Q_{f/g}$ , medidas de acordo com a metodologia de relaxação de tensões por corte incremental, vista na seção 2.2.2.

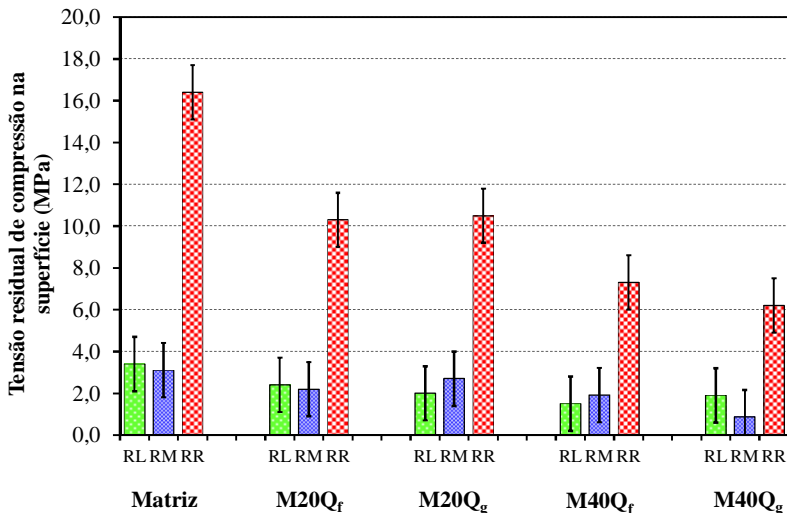


Figura 27: Comparação entre as tensões residuais da matriz, M20Q<sub>f</sub>, M20Q<sub>g</sub>, M40Q<sub>f</sub> e M40Q<sub>g</sub> medidas experimentalmente para o RL, RM e RR.

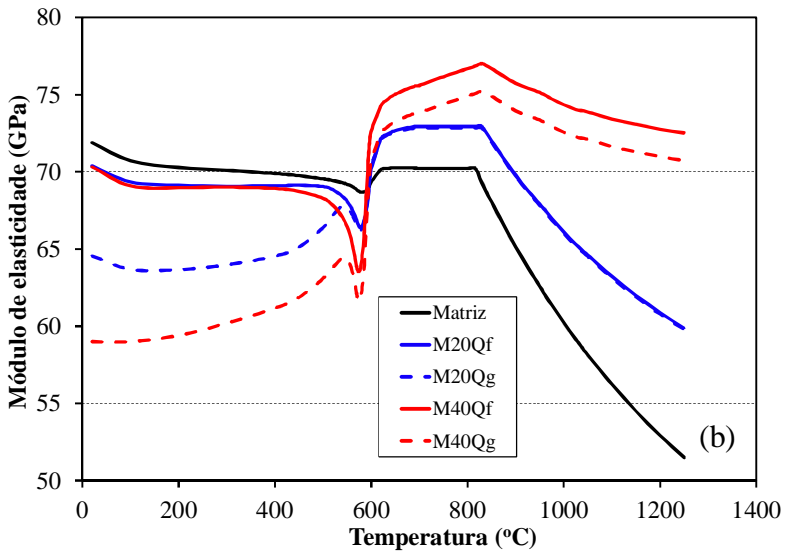
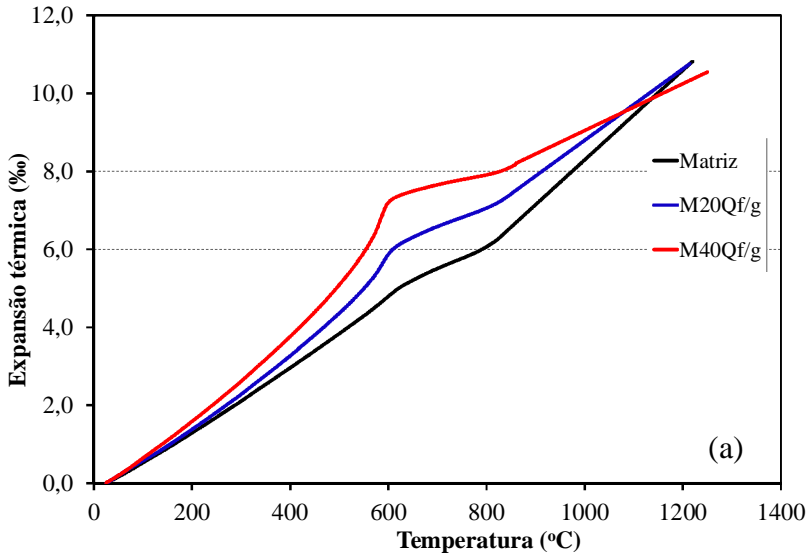
De acordo com os resultados experimentais, a incorporação de partículas cristalinas de quartzo à matriz reduziu fortemente as tensões residuais de compressão na superfície do material, quando submetido ao resfriamento rápido. Em contrapartida, o tamanho de partícula do quartzo não influenciou nas tensões residuais macroscópicas.

Todos os materiais submetidos ao resfriamento lento e ao resfriamento misto não apresentaram grandes tensões residuais.

Do mesmo modo como foi feito para as partículas de alumina e zirconita, todas as propriedades termomecânicas dos materiais com quartzo seguiram as mesmas metodologias utilizadas na seção 3.3.1 deste trabalho.

As propriedades termomecânicas do cristal de quartzo para os cálculos do módulo de elasticidade e a difusividade térmica efetiva, foram encontradas em trabalhos anteriores segundo (Hemingway, 1987; Ohno et al., 2006; Lakshtanov et al., 2007).

A Figura 28 mostra a diferença de comportamento das propriedades dos materiais M20Q<sub>f/g</sub> e M40Q<sub>f/g</sub> em comparação com a matriz. Para a expansão térmica e o coeficiente de difusividade térmica as curvas dos materiais com quartzo fino (f) e grosso (g) mostram sobreposição, mostrando que o tamanho da partícula do quartzo não influenciou essas propriedades.



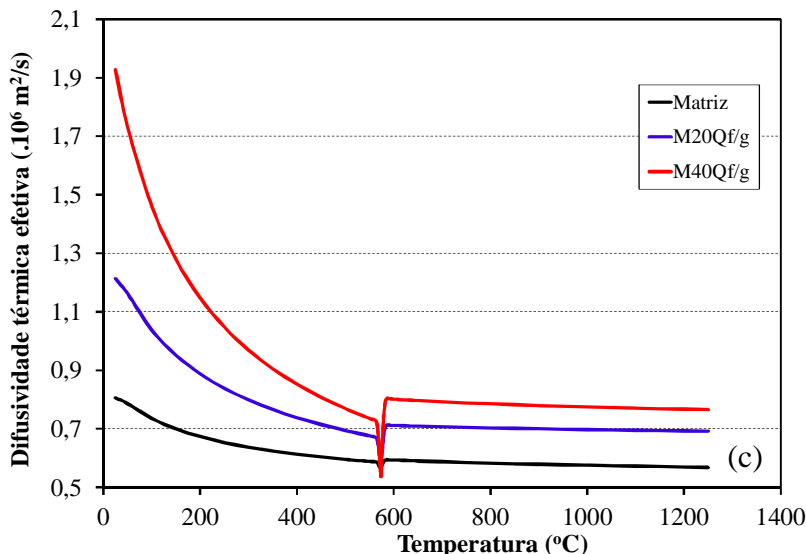


Figura 28: Expansão térmica linear (a), comportamento do módulo de elasticidade (b) e o coeficiente efetivo de difusividade térmica (c).

A Tabela 8 mostra comparativamente as temperaturas características da matriz e dos materiais com quartzo, para a determinação da viscosidade de cada material.

**Tabela 8: Comparação entre as temperaturas características da matriz, M20Q<sub>f/g</sub> e M40Q<sub>f/g</sub>.**

Temperatura característica	Temperatura (°C)		
	Matriz	M20Q <sub>f/g</sub>	M40Q <sub>f/g</sub>
T <sub>g</sub>	816	830	833
T <sub>1/2</sub>	1465	1470	1540

A Tabela 9 e a Figura 29 mostram, respectivamente, os resultados quantitativos e qualitativos das fases cristalinas e amorfa presentes nos materiais com quartzo, juntamente com a matriz. Para a quantificação da amostra M40Q<sub>f/g</sub> foi considerado que a dissolução das fases cristalinas na matriz vítrea foi a mesma que para a amostra M20Q<sub>f/g</sub>.

**Tabela 9: Quantificação das fases cristalinas dos materiais com quartzo.**

Material	Fase amorfa (% em massa)	Fases Cristalinas	
		Quartzo (% em massa)	Albita (% em massa)
Matriz	$77,6 \pm 2,0$	$6,8 \pm 1,0$	$15,6 \pm 1,0$
M20Q <sub>f/g</sub>	$62,8 \pm 2,0$	$27,7 \pm 1,0$	$9,5 \pm 1,0$
M40Q <sub>f/g</sub>	$42,1 \pm 2,0$	$45,4 \pm 1,0$	$12,5 \pm 1,0$

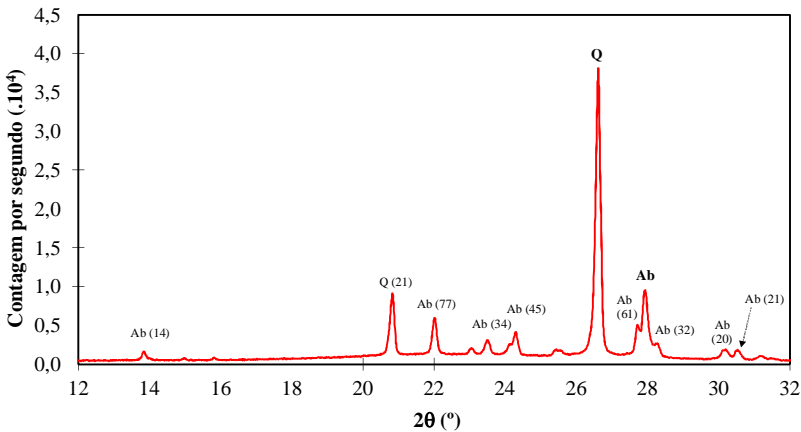


Figura 29: Difratograma do material com quartzo (M20Q), onde Ab = Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e Q = Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

### 3.3.6 Simulação do comportamento de compósitos com quartzo

A Figura 30 mostra, comparativamente, os resultados da parte térmica do modelo matemático, mostrando a diferença de temperatura entre o centro e a superfície dos materiais com quartzo. Observa-se que a incorporação de quartzo afetou a transferência de calor dentro do material, resultado da mudança da difusividade térmica efetiva dos materiais, Figura 28 (c).



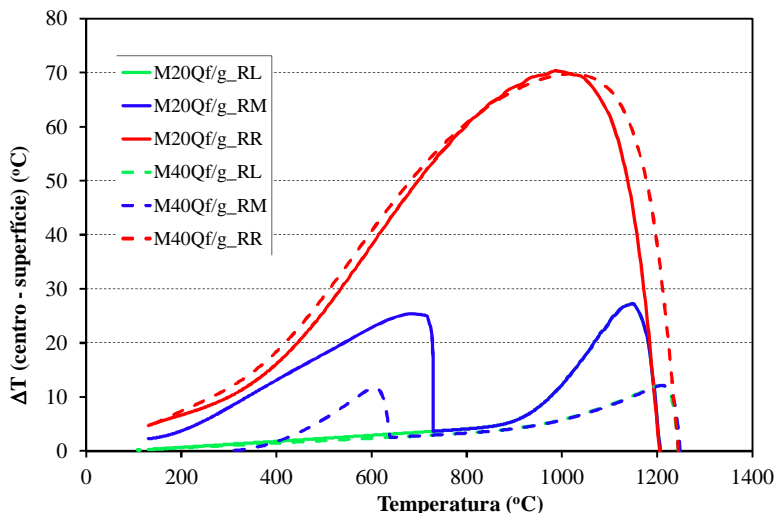


Figura 30: Diferença de temperatura entre o centro e a superfície dos materiais M20Q<sub>f/g</sub> e M40Q<sub>f/g</sub>, durante os três tipos de resfriamentos.

Enquanto a matriz havia alcançado uma diferença máxima de temperatura de 90  $^{\circ}\text{C}$  durante o resfriamento rápido, os materiais M20Q<sub>f/g</sub> e M40Q<sub>f/g</sub> alcançaram apenas 70  $^{\circ}\text{C}$ . A transferência de calor no interior do material foi afetada somente pela fração volumétrica de quartzo adicionada à matriz. Em contrapartida, diâmetro médio das partículas de quartzo não alterou a transferência de calor, sendo assim as curvas do quartzo fino (f) e do quartzo grosso (g) foram idênticas. Similarmente à matriz e os materiais com alumina e zirconita, os materiais com quartzo apresentaram pouca diferença de temperatura entre o centro e a superfície durante o resfriamento lento e o resfriamento misto.

A Figura 31 mostra, comparativamente, os resultados experimentais e teóricos das tensões residuais na superfície para a matriz juntamente com os materiais com quartzo. Os resultados teóricos estão de acordo com os experimentais. A variação da fração volumétrica das partículas cristalinas de quartzo diminuiu as tensões residuais na superfície do material, este comportamento pode ser explicado pela mudança nas propriedades termomecânicas dos materiais com quartzo. Em contrapartida, a variação do tamanho de partícula do quartzo não afetou os resultados experimentais e teóricos da tensão residual.

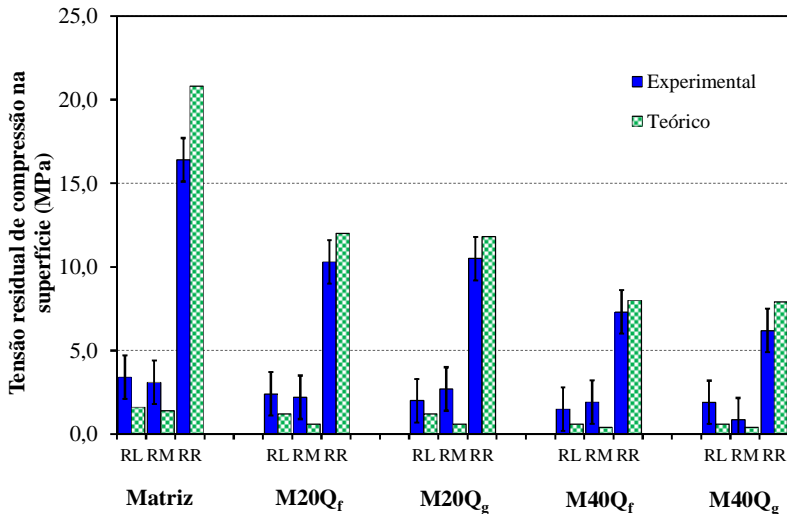


Figura 31: Comparação entre os resultados experimentais e simulados para a Matriz e os materiais com quartzo durante o RL, RM e RR.

No processamento de materiais cerâmicos com a presença de quartzo é comum a ocorrência de problemas que estão relacionados com a transformação alotrópica dessa fase cristalina (Albero et al., 1991; Acimac, 2005).

Durante a transição do quartzo, quando o gradiente térmico entre o centro e a superfície é alto, as partículas cristalinas de quartzo mais próximas a superfície do material sofrem a transformação alotrópica  $\beta \xrightarrow{573^{\circ}\text{C}} \alpha$  antes que as partículas situadas no centro do material, o qual ainda apresenta temperaturas acima de  $573^{\circ}\text{C}$ . Devido a esta transformação alotrópica superficial, ocorre conseqüentemente uma deformação vinculada à redução volumétrica abrupta do quartzo beta para o quartzo alfa (Jay, 1933; Tsuneyuki et al., 1990). Essa deformação conduz a uma retração na superfície do material, enquanto o centro encontra-se em estado rígido, não possibilitando a relaxação de tensões. Conseqüentemente, para haver um equilíbrio mecânico, a superfície fica submetida a um estado de tração.

De acordo com os resultados da parte térmica do modelo matemático é possível obter o perfil de temperatura na seção transversal do material. A Figura 32 mostra o gradiente térmico calculado para a matriz durante a transformação alotrópica do quartzo ( $\sim 573^{\circ}\text{C}$ ), quando submetida ao

resfriamento rápido. Além disso, é mostrado o mecanismo de geração das tensões internas durante essa etapa do resfriamento.

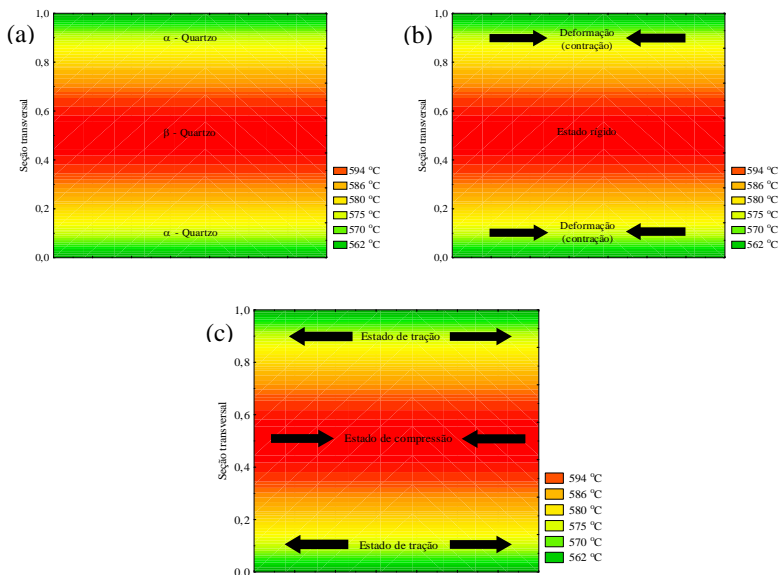


Figura 32: Gradiente térmico da matriz durante a transformação do quartzo (a) e mecanismo de geração das tensões internas (b) e (c).

A Figura 32 mostra que a superfície do material cerâmico ficou submetida a um esforço de tração durante a transformação alotrópica do quartzo. A magnitude desse esforço de tração depende de algumas propriedades do material, como o coeficiente de expansão térmica, módulo de elasticidade e a viscosidade. Além disso, a diferença de temperatura entre o centro e a superfície do material também afeta esse esforço mecânico. Para a matriz, durante essa etapa do resfriamento, a diferença de temperatura entre o centro e a superfície foi de aproximadamente 30 °C.

De acordo com os resultados do cálculo térmico e mecânico foi possível quantificar a influência da transformação alotrópica do quartzo sobre as tensões na superfície dos materiais. Esses resultados são mostrados na Figura 33.

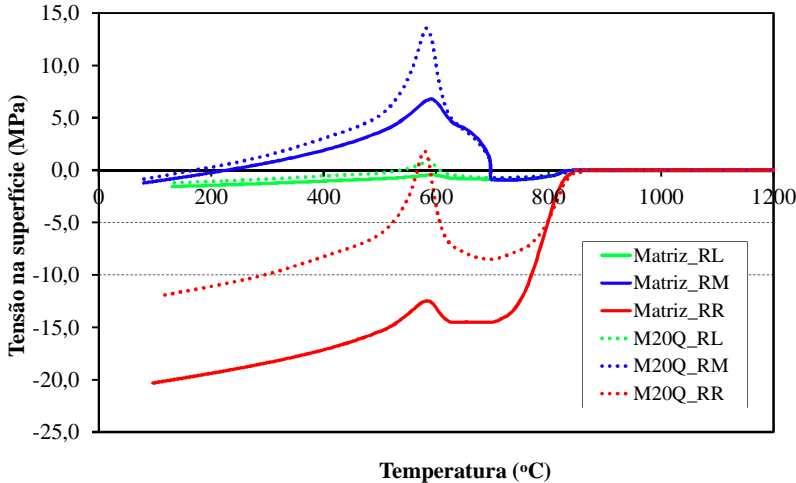


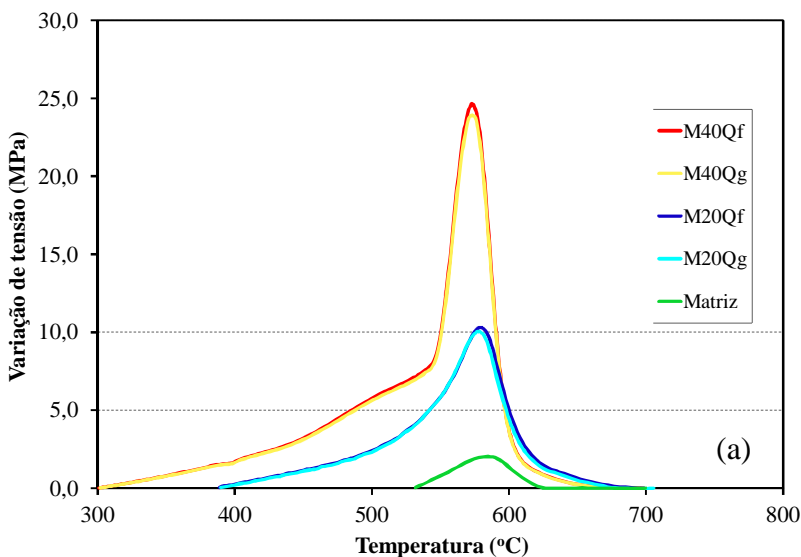
Figura 33: Tensão na superfície sofrida pela matriz e M20Q durante o RL, RM e RR.

De acordo com a Figura 33, para todos os materiais houve um incremento abrupto de tensão, no sentido positivo (tração), durante a transformação alotrópica do quartzo  $\beta \xrightarrow{573^{\circ}\text{C}} \alpha$ . A magnitude dessa variação dependeu da fração volumétrica de quartzo e do tipo de resfriamento utilizado, ou seja, da taxa de resfriamento durante a transformação alotrópica do quartzo.

Analisando o resfriamento lento, onde existiu pouco gradiente térmico entre o centro e a superfície dos materiais não foram observadas grandes variações de tensões durante a transformação alotrópica do quartzo. Em contrapartida, para os resfriamentos misto e rápido, onde ocorreu um grande gradiente térmico, a transformação alotrópica do quartzo influenciou fortemente as tensões na superfície dos materiais.

O material M20Q, que possui uma fração volumétrica maior de quartzo, ficou submetido a um estado de tração em sua superfície quando a velocidade de resfriamento foi alta (RM e RR). Por outro lado, a matriz foi submetida a um estado de tração em sua superfície somente durante o resfriamento misto. Ainda, de acordo com a Figura 33 nota-se que quando foram geradas tensões residuais de compressão na superfície do material M20Q em altas temperaturas (RR - entre 900 e 650 °C), o estado de tração durante a transição do quartzo foi minimizado quando comparado com o resfriamento misto.

A Figura 34(a) mostra a variação de tensão na superfície dos materiais durante a transformação alotrópica do quartzo, submetidos ao resfriamento rápido. Nota-se que a variação abrupta da tensão na superfície do material ocorreu em uma faixa de temperatura muito perto de 573 °C, atingindo seu valor máximo nessa temperatura. Dentro da faixa estudada, o tamanho de partícula do quartzo não influenciou a variação de tensão durante a transformação alotrópica. Em contrapartida, ficou clara a relação entre a fração volumétrica de quartzo e a variação de tensão sofrida na superfície dos materiais. A Figura 34(b) mostra a relação encontrada entre a fração volumétrica de quartzo e a variação de tensão sofrida pela superfície durante a transformação alotrópica. Portanto, de acordo com os resultados da simulação numérica, quanto maior a fração volumétrica de quartzo no material, maior foi a variação de tensão sofrida pela superfície do material durante a transformação alotrópica dessa fase cristalina.



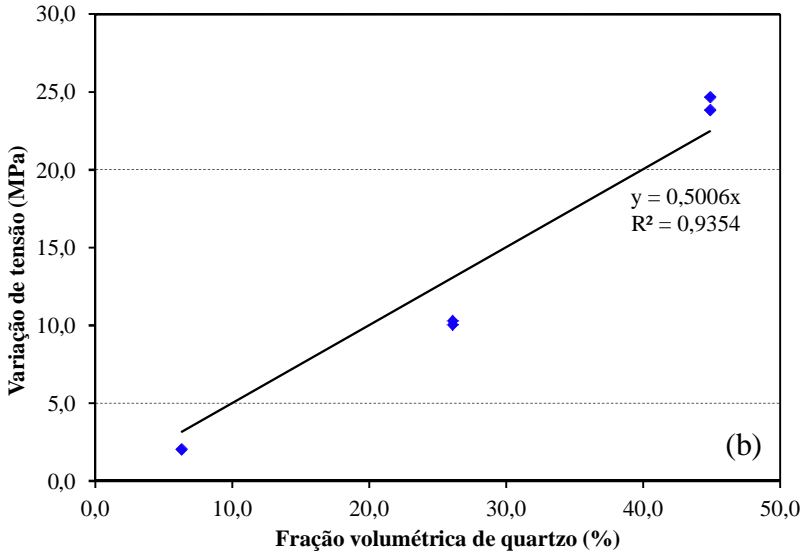


Figura 34: Variação da tensão na superfície durante a transição do quartzo (a) e a relação entre a fração volumétrica de quartzo e a variação de tensão (b).

Conhecendo o mecanismo de geração das tensões durante a transformação alotrópica do quartzo, é importante o estudo da influência do tamanho de partícula de quartzo e da fração volumétrica sobre a magnitude das tensões. A Figura 35 mostra a influência desses dois parâmetros sobre as tensões residuais na superfície dos materiais com quartzo submetidos ao resfriamento rápido.

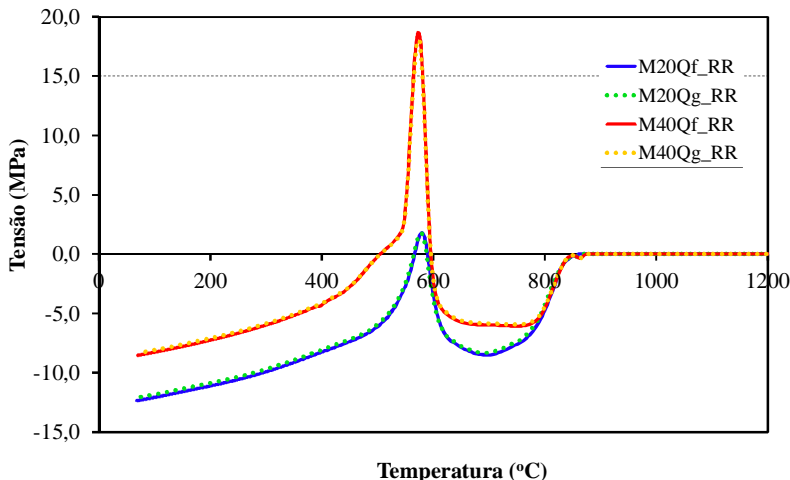


Figura 35: Tensão na superfície do material M20Q e M40Q durante o RR.

De acordo com os resultados, a fração volumétrica de quartzo apresentou grande influência sobre as tensões residuais. Em contrapartida, o tamanho da partícula de quartzo não teve efeito sobre a magnitude das tensões. Esse comportamento pode ser explicado devido à alteração causada pela fração volumétrica de quartzo no coeficiente de expansão térmica do material, segundo a Figura 28(a). Existindo um incremento da velocidade de retração durante a transformação do quartzo nos materiais com maior fração volumétrica de quartzo. Por outro lado, a alteração do tamanho de partícula do quartzo pouco afetou as propriedades termomecânicas em altas temperaturas.

### 3.3.7 Influência das propriedades termomecânicas do material

Nos subcapítulos anteriores, validou-se um modelo teórico para a simulação numérica das tensões residuais macroscópicas em materiais compostos por fases cristalinas dispersas em uma fase vítrea homogênea.

Devido a grande dependência das tensões residuais com as propriedades termomecânicas do material, torna-se importante o estudo do efeito de cada propriedade sobre essas tensões macroscópicas. No presente subcapítulo, um planejamento de experimentos fatorial  $2^4$  foi desenvolvido com o intuito de identificar quais as propriedades termomecânicas do material apresentam maior influência sobre as

tensões residuais. O intuito aqui é tornar possível a atuação mais precisa em determinada propriedade, visando otimizar as tensões residuais na superfície do material cerâmico, incrementando assim sua resistência mecânica à flexão.

As propriedades estudadas nesse subcapítulo foram o coeficiente de expansão térmica, o módulo de elasticidade, a difusividade térmica efetiva e a viscosidade do material.

A Tabela 10 mostra o planejamento de experimentos utilizado, resultando num total de 16 ensaios (simulações). Cada propriedade foi variada em  $\pm 20\%$  do valor encontrado para as propriedades termomecânicas da matriz. O nível -1 é equivalente a -20% da propriedade da matriz e o nível +1 equivale a +20% da propriedade da matriz.

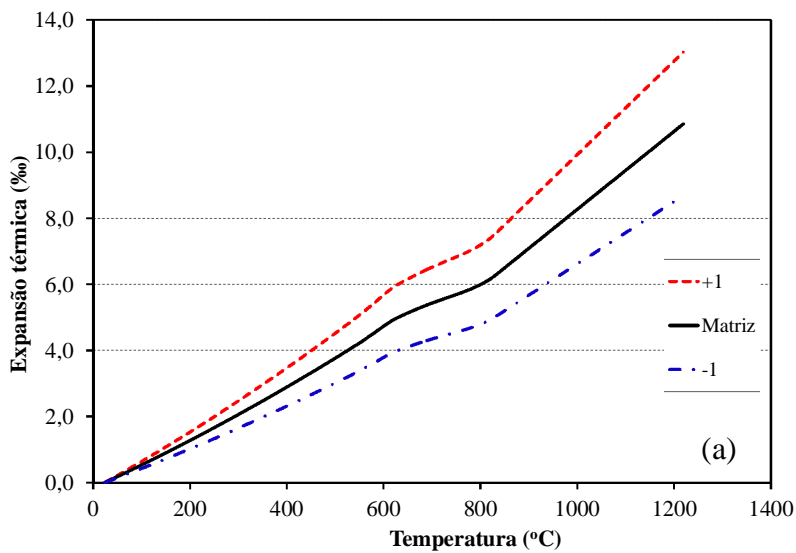
Todas as propriedades termomecânicas foram alteradas em  $\pm 20\%$  visando não extrapolar as propriedades frequentemente encontradas em materiais cerâmicos. Assim, o  $\alpha_{50-350^{\circ}\text{C}}$  de  $6,11 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , relativo ao nível -1, pode ser encontrado em vidros de anortita (Tribaudino et al., 2010); o nível +1, correspondente a  $9,16 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , pode ser encontrado em vidros de nefelina (Ahrens, 1995) ou vidros a base de silicatos de sódio (Kerner et al., 2000). Materiais com o módulo de elasticidade próximos e/ou acima de 85 GPa (nível +1) podem ser encontrados em vidro de anortita (Schilling et al., 2001), valores abaixo de 60 GPa (nível -1) podem ser encontrados em vidros de boro ou borosilicatos, podendo chegar a valores menores que 20 GPa (Rouxel, 2007). Os níveis -1 e +1 para a viscosidade estão entre os valores da viscosidade do vidro sodácal e do vidro de sílica (Ojovan, 2008). Valores da difusividade térmica relativamente baixa, próximos ao nível -1, podem ser encontrados em materiais com inclusão de porosidade (Clauser et al., 1995), devido ao ar possuir uma baixa difusividade térmica (Weast, 1974); em contrapartida, valores de difusividade térmica próximos ao nível +1 podem ser obtidos, por exemplo, com a adição de partículas cristalinas em uma matriz vítrea (Valerie, 1989).

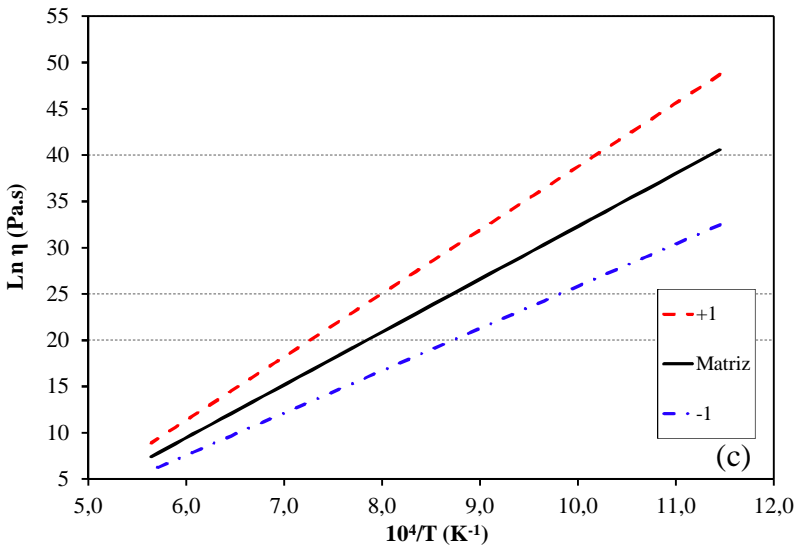
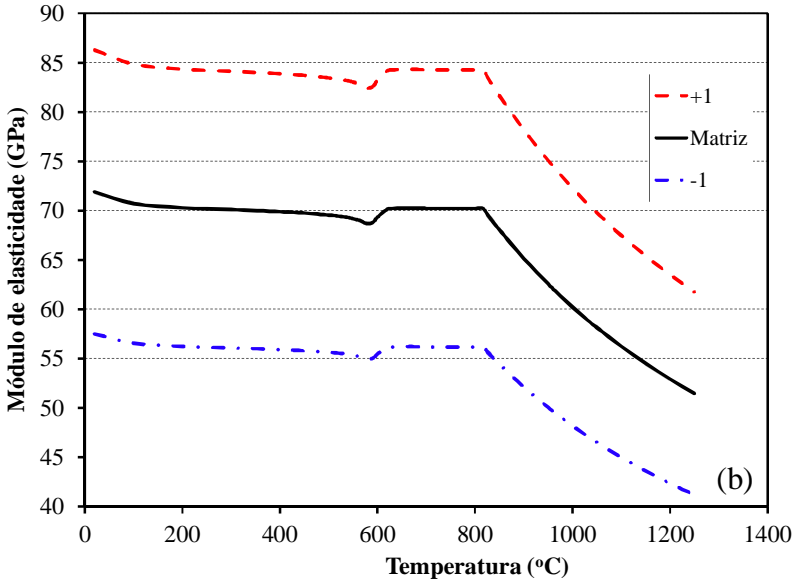
A Figura 36 mostra a variação das propriedades termomecânicas com a temperatura para a matriz e os níveis  $\pm 1$ .



Tabela 10: Planejamento fatorial  $2^4$ .

Propriedade termomecânica	Níveis	
$\alpha$	-1	+1
E	-1	+1
$\eta$	-1	+1
$D_{\text{eff}}$	-1	+1





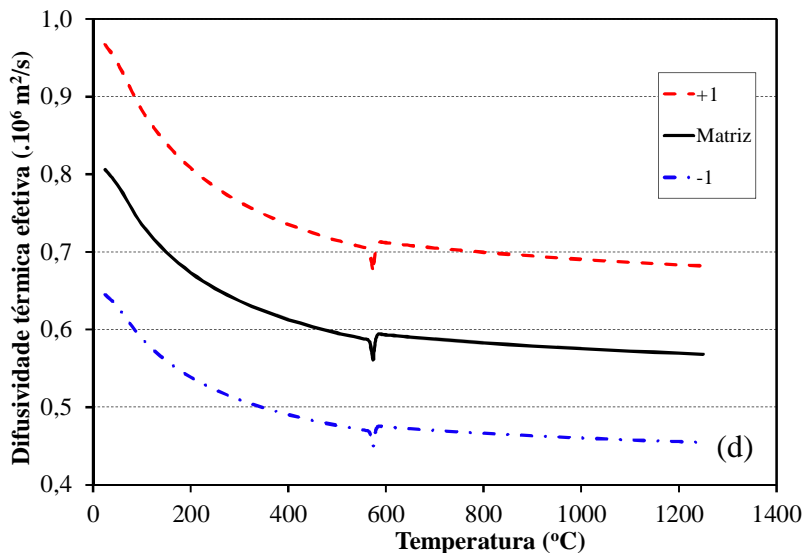


Figura 36: Propriedades termomecânicas da matriz variadas em  $\pm 20\%$ , coeficiente de expansão térmica (a), módulo de elasticidade (b), viscosidade (c) e difusividade térmica efetiva (d).

A Tabela 11 mostra os resultados dos experimentos, nesse caso simulações numéricas, das tensões residuais segundo o planejamento fatorial  $2^4$ .

**Tabela 11: Resultados das simulações de acordo com o planejamento fatorial  $2^4$ .**

Simulação	$\alpha$	E	$D_{\text{eff}}$	$\eta$	Tensão Residual (MPa)
1	-1	-1	-1	-1	-5,39
2	+1	-1	-1	-1	-8,08
3	-1	+1	-1	-1	-7,68
4	+1	+1	-1	-1	-11,52
5	-1	-1	+1	-1	-3,43
6	+1	-1	+1	-1	-5,14
7	-1	+1	+1	-1	-4,93
8	+1	+1	+1	-1	-7,37
9	-1	-1	-1	+1	-20,61
10	+1	-1	-1	+1	-30,92
11	-1	+1	-1	+1	-30,56
12	+1	+1	-1	+1	-45,83
13	-1	-1	+1	+1	-14,03
14	+1	-1	+1	+1	-21,04
15	-1	+1	+1	+1	-20,71
16	+1	+1	+1	+1	-31,07

A análise de variância (ANOVA), encontrada na

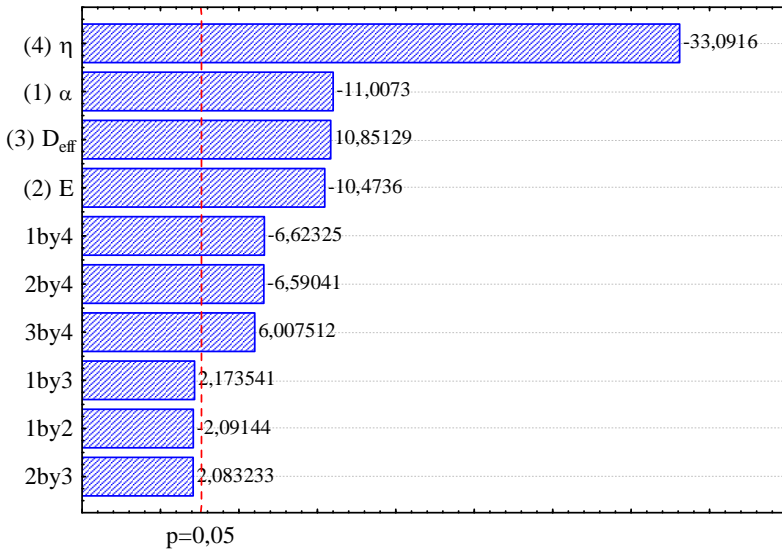
Tabela 12, mostra os resultados do estudo estatístico realizado com um intervalo de confiança de 95% (nível de significância  $\leq 5\%$ ). De acordo com o valor “p” todos os efeitos principais foram significativos, ou seja, a variação das propriedades termomecânicas do material causou consequentemente a alteração da tensão residual na superfície do material, dentro dos níveis estudados.

**Tabela 12: Tabela ANOVA dos resultados.**

<b>Propriedade</b>	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1) $\alpha$	179,761	1	179,761	121,160	0,000108
(2) E	162,754	1	162,754	109,697	0,000137
(3) $D_{\text{eff}}$	174,702	1	174,702	117,750	0,000115
(4) $\eta$	1624,695	1	1624,695	1095,054	0,000000
1 e 2	6,490	1	6,490	4,374	0,090733
1 e 3	7,009	1	7,009	4,724	0,081777
1 e 4	65,085	1	65,085	43,867	0,001181
2 e 3	6,439	1	6,439	4,340	0,091684
2 e 4	64,441	1	64,441	43,433	0,001208
3 e 4	53,546	1	53,546	36,090	0,001836
Erro	7,418	5	1,484		
Total SS	2352,339	15			

A Figura 37 mostra o gráfico de Pareto para os efeitos principais e as interações de primeira ordem. Os resultados mostraram que a viscosidade do material apresentou a maior influência sobre as tensões residuais na superfície. O coeficiente de expansão térmica, a difusividade efetiva e o módulo de elasticidade apresentaram influência semelhante sobre as tensões residuais. Todas as interações de primeira ordem com a presença da viscosidade também apresentaram significância estatística.

O gráfico de Pareto mostra que a viscosidade, o coeficiente de expansão térmica e o módulo de elasticidade apresentaram sinal negativo de seus coeficientes. Sendo assim, valores altos dessas propriedades incrementaram as tensões residuais de compressão na superfície do material. Em contrapartida, o sinal positivo da difusividade térmica efetiva mostra que uma baixa difusividade térmica incrementou as tensões residuais de compressão na superfície do material.



Estimativa dos efeitos padronizados (valor absoluto)

Figura 37: Gráfico de Pareto da tensão residual na superfície em relação às propriedades do material.

De acordo com a análise estatística foi possível descrever o comportamento das tensões residuais na superfície do material segundo uma regressão linear. A Equação 32 mostra a regressão que descreve o comportamento da tensão residual na superfície de acordo com as propriedades termomecânicas do material. A equação é apresentada na forma codificada, ou seja, relativo aos níveis  $\pm 1$ . Foram considerados os efeitos principais e as interações de primeira ordem significativas, o que possibilitou um bom ajuste com relação aos valores simulados ( $R^2 = 0,99685$ ).

Equação 32

$$\sigma_{\text{res}} = -16,77 - 3,35\alpha - 3,19E + 3,30D_{\text{eff}} - 10,08\eta - 2,02(\alpha\eta) - 2,01(E\eta) + 1,83(D_{\text{eff}}\eta)$$

A Figura 38 mostra os valores preditos pela regressão linear versus os valores observados pela simulação numérica. Não foi observado nenhum valor discrepante, validando assim a análise estatística aplicada.

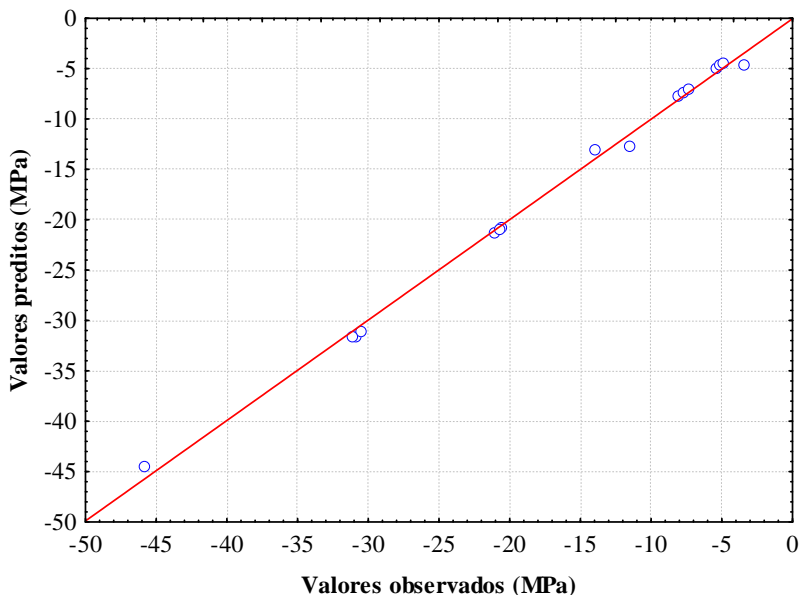


Figura 38: Valores observados na simulação numérica versus os valores preditos pela regressão linear.

De acordo com a regressão linear foi possível estabelecer uma relação simples entre as propriedades e a tensão residual do material, visando otimizar os valores de tensão de compressão na superfície do material, esta relação é mostrada na Tabela 13. Portanto, materiais com um alto coeficiente de expansão térmica, alto módulo de elasticidade, alta viscosidade e baixa difusividade térmica efetiva otimizaram as tensões residuais de compressão na superfície, melhorando consequentemente a resistência mecânica à flexão.

**Tabela 13: Relação entre as propriedades termomecânicas do material com a tensão residual de compressão na superfície.**

Propriedade	Tensão residual de compressão
$\uparrow \alpha$	$\uparrow \sigma_{\text{res}}$
$\uparrow E$	$\uparrow \sigma_{\text{res}}$
$\uparrow \eta$	$\uparrow \sigma_{\text{res}}$
$\downarrow D_{\text{eff}}$	$\uparrow \sigma_{\text{res}}$

De acordo com a simulação número 12, mostrada na Tabela 11, encontrou-se um valor de tensão residual de compressão na superfície maior que 45 MPa. Essa simulação é referente aos valores otimizados das propriedades termomecânicas do material, ou seja,  $\alpha(+1)$ ,  $E(+1)$ ,  $\eta(+1)$  e  $D_{\text{eff}}(-1)$ . Esse incremento de resistência mecânica do material é expressamente significativo perante os níveis atuais de resistência mecânica à flexão de porcelanatos, que normalmente apresentam valores entre 40 a 60 MPa (Menegazzo et al., 2002).

A Figura 39 mostra as curvas de níveis para a tensão residual de acordo com a variação da viscosidade e do coeficiente de expansão térmica. Os resultados mostraram que valores altos de viscosidade e do coeficiente de expansão térmica incrementaram a tensão residual na superfície do material. É, assim, possível incrementar a resistência mecânica do material em 20 MPa, quando se compara com os níveis -1 dessas propriedades. Para a elaboração das curvas de níveis os valores do módulo de elasticidade e da difusividade térmica foram mantidos iguais ao da matriz.

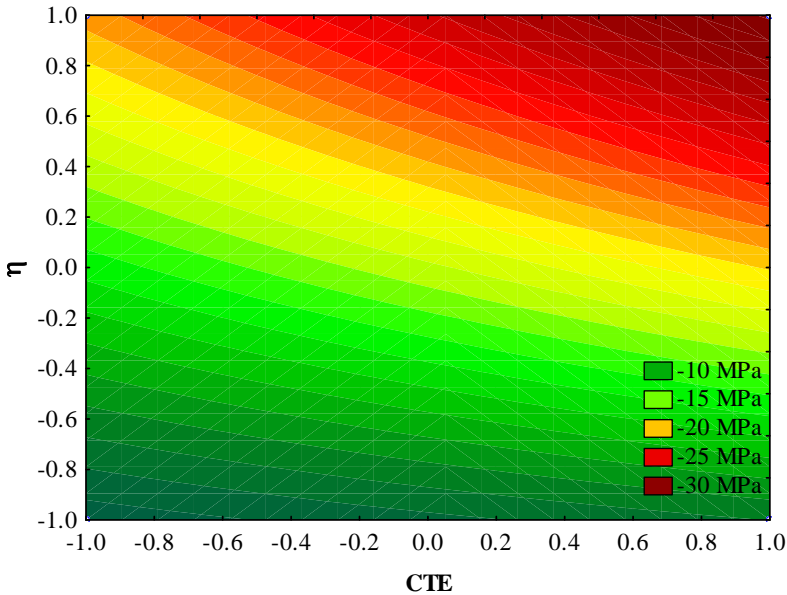


Figura 39: Curvas de níveis para a tensão residual com a variação dos níveis da viscosidade e do coeficiente de expansão térmica.



### 3.4 CONCLUSÕES

No presente capítulo estudaram-se as tensões residuais em materiais compostos por fases cristalinas dispersas em uma fase vítrea homogênea.

De acordo com os resultados apresentados, foi possível simular as tensões residuais nos materiais com a inclusão de partículas cristalinas de alumina, zirconita e quartzo. Portanto, o modelo matemático desenvolvido possibilitou prever o incremento de resistência mecânica do material, conhecendo somente suas propriedades termomecânicas e a curva de resfriamento a qual este foi submetido.

Os resultados experimentais e teóricos mostraram que o resfriamento lento e o resfriamento misto não geraram tensões residuais macroscópicas na superfície dos materiais. O cálculo térmico mostrou que, durante esses dois tipos de resfriamento, os gradientes térmicos entre o centro e a superfície dos materiais foram baixos, explicando assim os valores baixos de tensões residuais.

Os resultados da simulação das tensões na matriz, durante o resfriamento rápido, mostraram que aproximadamente 70% da tensão residual foi gerada em uma faixa de temperatura muito próxima à temperatura de transformação vítrea do vidro de albita.

A deformação viscosa, responsável pela tensão residual do material, apresentou um incremento enquanto o gradiente de temperatura entre o centro e a superfície se elevou. Próximo à temperatura de transição vítrea do vidro de albita (816 °C) essa deformação permaneceu estável até a temperatura ambiente.

A incorporação de partículas cristalinas de alumina e zirconita reduziu as tensões residuais macroscópicas. Esse comportamento foi observado devido às mudanças nas propriedades termomecânicas dos materiais. Por um lado, a incorporação de partículas cristalinas à matriz ocasionou um aumento da difusividade térmica efetiva, acarretando em uma diminuição do gradiente térmico entre o centro e a superfície. Por outro lado, houve um incremento da viscosidade e do módulo de elasticidade a altas temperaturas.

A incorporação de quartzo à matriz vítrea reduziu fortemente as tensões residuais macroscópicas. Tanto os resultados experimentais quanto os teóricos mostraram que a variação da fração volumétrica das partículas cristalinas de quartzo diminuiu as tensões residuais na superfície do material; em contrapartida, a variação do tamanho de partícula do quartzo não afetou as tensões residuais macroscópicas.

O estudo das tensões durante a transformação alotrópica do quartzo mostrou que quanto maior a fração volumétrica de quartzo, maior foi o esforço de tração na superfície do material, quando a velocidade de resfriamento foi alta durante essa etapa do processo (RR e RM). A magnitude dessas tensões pôde ser obtida com os cálculos teóricos da simulação, tensões de tração de aproximadamente 19 MPa foram encontradas durante o resfriamento rápido para o material com 40% em massa de quartzo.

O estudo da influência de cada propriedade termomecânica do material sobre as tensões residuais mostrou que a viscosidade foi a propriedade que mais apresentou influência sobre as tensões residuais macroscópicas. O coeficiente de expansão térmica, o módulo de elasticidade e a difusividade efetiva do material apresentaram influência semelhante sobre a tensão residual.

Com o estudo estatístico realizado foi possível descrever a tensão residual do material de acordo com uma regressão linear, considerando somente as propriedades significativas e suas interações de primeira ordem. Com o sinal do coeficiente de cada propriedade termomecânica foi possível estabelecer uma regra básica para otimizar as tensões residuais na superfície do material. Assim, os resultados mostraram que um incremento da tensão residual de compressão na superfície foi obtido com um alto coeficiente de expansão térmica, elevado módulo de elasticidade, alta viscosidade e uma baixa difusividade térmica efetiva do material.

## 4 COMPORTAMENTO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE COM A TEMPERATURA

### 4.1 INTRODUÇÃO

Para caracterizar mecanicamente um material, pode-se estudar o comportamento da deformação sofrida quando uma força é aplicada. Em consequência a essa força aplicada, os átomos sofrem um deslocamento, então o material responde com uma deformação. Essa deformação determina o *comportamento mecânico* do material. Particularmente, se distingue a *deformação reversível*, quando a deformação desaparece após a retirada da força e a *deformação irreversível*, que preserva a deformação após a retirada da carga (Davidge, R. W. et al., 1970; Roesler et al., 2010).

Basicamente, um material pode sofrer três diferentes tipos de deformação, conforme a Figura 40.

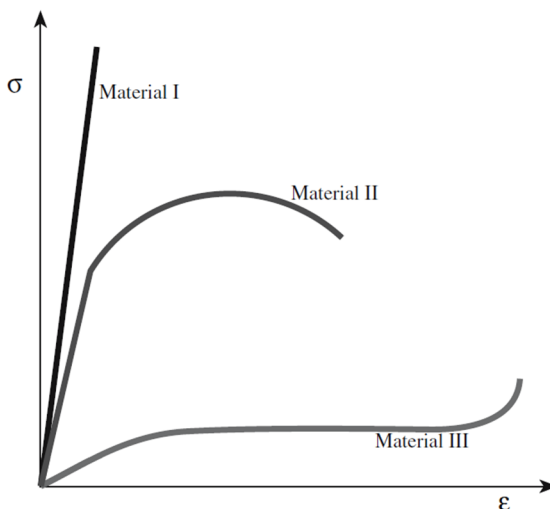


Figura 40: Curvas idealizadas de tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $\epsilon$ ) para diferentes classes de materiais. (Carter et al., 2007)

*Material I:* Materiais com alto módulo de elasticidade, baixa ductilidade (frágeis), baixa tenacidade e fraturas sem significativa deformação plástica. Este comportamento é característico de muitos materiais cerâmicos;

*Material II:* Essa classe de materiais apresenta moderada deformação, moderada ductilidade, deformando plasticamente antes de sua ruptura, e é o mais tenaz dos três. Este comportamento é característico de muitos metais;

*Material III:* Estes materiais apresentam baixo módulo de elasticidade, alta ductilidade, baixa resistência à tração final e tenacidade limitada. Este comportamento é característico de muitos elastômeros (Carter et al., 2007).

A maioria dos materiais cerâmicos sofre ruptura de maneira frágil, com pouca ou sem deformação plástica. Materiais não cristalinos, tais como a fase vítrea componente da maioria das cerâmicas tradicionais, são frágeis abaixo da temperatura de amolecimento (Zanotto et al., 1991).

O comportamento elástico linear, encontrado em materiais cerâmicos, é descrito pela Lei de Hooke. Para cargas uniaxiais, a Lei de Hooke é expressa de acordo com a Equação 33:

$$\text{Equação 33} \quad \sigma = E\varepsilon$$

onde:

$\sigma$ : tensão (Pa)

$\varepsilon$ : deformação elástica

A Lei de Hooke simplesmente mostra que na região elástica, a tensão e a deformação estão relacionadas através de uma constante de proporcionalidade “E”, o módulo de elasticidade ou de Young (Mitchell, 2004).

O conhecimento do módulo de elasticidade apresenta fundamental importância durante o projeto, desenvolvimento e o controle de qualidade de materiais cerâmicos. Este pode ser caracterizado com ensaios destrutivos e não-destrutivos. O método de flexão em três pontos, medindo-se a deformação causada no material por certa tensão é um exemplo de um método quase sempre destrutivo (Richerson, 1992; Astm, 2006). Em contrapartida, a técnica de excitação por impulso (Lemmens, 1990; Charles S, 1998; Astm, 2009) constitui um ensaio não-destrutivo para a medição do módulo de elasticidade.

O módulo de Young é uma propriedade mecânica que sofre a influência de muitas variáveis. Em materiais heterogêneos, é afetado pela composição, pelo processamento (Pereira et al., 2010) e também

pela microestrutura (Hashin, 1962; Budiansky et al., 1976; Giordano et al., 2007). Portanto, a presença de partículas cristalinas de diferentes naturezas, a porosidade e as trincas podem alterar o módulo de elasticidade desses materiais.

De acordo com estudos anteriores, Boccaccini et al. estabeleceram uma correlação entre o módulo de elasticidade e a porosidade de materiais como vidros e óxidos cerâmicos, encontrando bom ajuste entre os resultados experimentais e teóricos (Boccaccini et al., 1997). Por outro lado, Budiansky et al. descreveram a relação entre a densidade de trincas e o módulo de elasticidade, estudando o seu comportamento com as trincas secas, saturadas e parcialmente saturadas (Budiansky et al., 1976).

A influência da temperatura sobre o módulo de elasticidade, para a sílica polimórfica, foi estudada por Ohno et al. e Lakshtanov et al., mostrando que a transformação alotrópica do quartzo provocou uma grande variação no módulo volumétrico ( $K$ ) durante essa faixa de temperatura, consequentemente variando também o módulo de elasticidade (Ohno et al., 2006; Lakshtanov et al., 2007).

Štubňa et al. estudaram o comportamento do módulo de elasticidade de materiais porcelânicos durante a etapa de resfriamento, encontrando uma variação do módulo de elasticidade do material cerâmico próximo a 573 °C, vinculando essa variação à transformação alotrópica do quartzo (Štubňa et al., 1992).

Em outro trabalho, Štubňa et al. estudaram o comportamento do módulo de elasticidade de materiais cerâmicos submetidos a diferentes ciclos térmicos, mostrando que durante o aquecimento e o resfriamento o módulo de elasticidade do material apresentou uma histerese. Esse comportamento foi relacionado com as trincas provocadas pela diferença do coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e o quartzo (Štubňa et al., 2007). Recentemente, Oliveira et al. estudaram a variação do módulo de elasticidade de materiais porcelânicos, encontrando também histerese provocada pelo quartzo durante o aquecimento e resfriamento, propondo um mecanismo para explicar tal comportamento (Oliveira et al., 2012).

Mesmo com a ampla bibliografia sobre estudos relativos ao módulo de elasticidade, não foram encontrados trabalhos sobre o efeito da adição de partículas cristalinas de alumina, zircônia e quartzo sobre o módulo de elasticidade de materiais heterogêneos. Da mesma forma, não foram encontrados trabalhos sobre o efeito da temperatura máxima de ensaio sobre o comportamento do módulo de elasticidade de materiais vítreos com partículas cristalinas.

O presente capítulo objetiva estudar o comportamento do módulo de elasticidade com a variação da temperatura em materiais vítreos com adição de partículas cristalinas de diferentes naturezas. No subcapítulo 4.2 são apresentados os materiais e métodos utilizados. Já o subcapítulo 4.3.1 diz respeito ao comportamento do módulo de elasticidade da matriz. No subcapítulo 4.3.2 apresenta-se o efeito das partículas de alumina e zirconita sobre o módulo de elasticidade. Em contrapartida, nos subcapítulos 4.3.3 e 4.3.4 estudam-se, respectivamente, o efeito do tamanho de partícula e da fração volumétrica de quartzo sobre o módulo de elasticidade do material. O subcapítulo 4.3.5 é discutido o efeito da temperatura máxima do ensaio sobre o módulo de elasticidade de materiais com quartzo. Finalmente, as conclusões do presente capítulo são apresentadas no item 4.4.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Materiais

O feldspato sódico (Mario Pilato), utilizado no capítulo 3, também foi selecionado para o desenvolvimento de uma matriz vítrea, de vidro de albita, com baixa porosidade e pouca fase cristalina residual após sua sinterização.

As mesmas partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita utilizadas no capítulo 3, foram selecionadas para o estudo do módulo de elasticidade com a variação da temperatura.

As frações volumétricas e os tamanhos de partículas das fases cristalinas foram também os mesmos utilizados no capítulo 3. Para o estudo do efeito do quartzo, foram selecionados mais dois tipos de quartzos (Sibelco) de mesma composição química. A Tabela 1 relaciona todos os quartzos utilizados no presente capítulo com o seu respectivo diâmetro médio de partícula ( $D_{50}$ ).

Uma formulação de porcelanato comercial (Espanha) também foi utilizada nesse capítulo com o objetivo de estudar o comportamento do módulo de elasticidade com a variação da temperatura.

### 4.2.2 Processamento e caracterização

A metodologia utilizada para a preparação dos corpos de prova foi exatamente a mesma mencionada no item 3.2.3 do presente trabalho. Após a sinterização, os corpos de prova da matriz e dos materiais com quartzo foram submetidos aos três tipos de resfriamentos utilizados no

capítulo 3, lento, misto e rápido. Para os materiais com alumina e zirconita, somente o resfriamento lento foi aplicado.

Para a medição do módulo de elasticidade com a temperatura, foi utilizada a técnica experimental descrita no item 2.2.3. Essa técnica experimental mede a frequência natural de vibração do material após uma excitação, provocada por um impulso (golpe) no material. O módulo de elasticidade apresenta uma relação com a geometria do corpo de prova e com a frequência natural de vibração. A máxima temperatura utilizada no ensaio foi de 700 °C. O aquecimento do corpo de prova foi realizado a 400 °C/h, sendo o resfriamento ocorreu naturalmente. A medição da frequência de vibração natural do corpo de prova foi realizada em um intervalo de 2 °C durante o aquecimento e o resfriamento.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Comportamento da matriz

De acordo com estudos anteriores (Makishima et al., 1973; Schilling et al., 2001), o comportamento das propriedades elásticas de vidros apresenta uma dependência com a composição. Portanto, para uma posterior comparação, é importante conhecer o comportamento do módulo de elasticidade da matriz e o efeito da temperatura sobre essa propriedade elástica.

A Figura 41 mostra o comportamento do módulo de elasticidade da matriz submetida aos resfriamentos lento, misto e rápido. Nota-se que o tipo de resfriamento não teve influência sobre o módulo de elasticidade da matriz à temperatura ambiente. Em contrapartida, durante o ciclo térmico até 700 °C, o módulo de elasticidade da matriz apresentou variação com a temperatura.

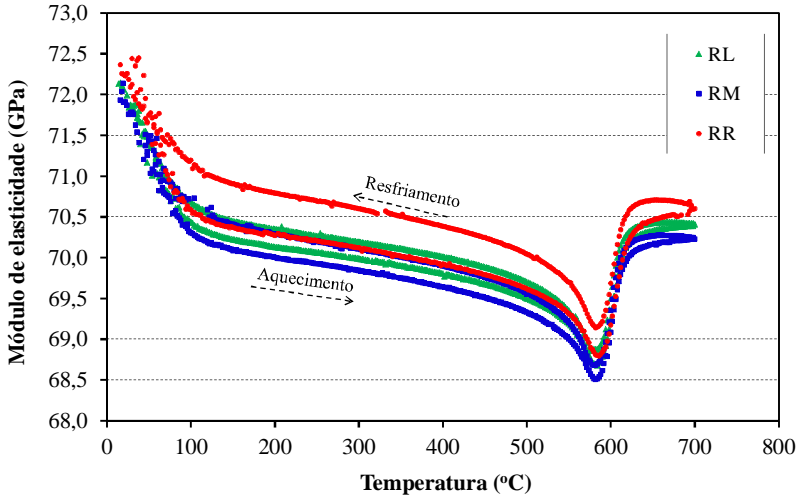


Figura 41: Comportamento do módulo de elasticidade da matriz com a temperatura.

Durante o aquecimento, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 573 °C, o módulo de elasticidade do material teve uma redução de aproximadamente 4,0 GPa. A partir de 573 °C o módulo de elasticidade apresentou um incremento até ~650 °C. A partir dessa temperatura, permaneceu praticamente constante até 700 °C.

Como visto na análise química mostrada na Tabela 5, a matriz contém 6,8% em massa de quartzo residual. Em trabalhos anteriores (Ohno et al., 2006; Lakshtanov et al., 2007), foi encontrada uma grande variação do módulo de elasticidade do cristal de quartzo durante sua transformação alotrópica a 573 °C. Portanto, vincula-se a variação apresentada pelo módulo de elasticidade da matriz próximo a 573 °C com a transformação alotrópica do cristal de quartzo.

O módulo de Young da matriz, quando submetida aos três tipos de resfriamentos, não apresentou grande diferença. Por outro lado, de acordo com os resultados mostrados no capítulo 3, a matriz apresentou tensões residuais macroscópicas muito distintas quando submetida aos resfriamentos lento, misto e rápido. Com isso, os resultados mostraram que as tensões residuais, geradas na seção transversal do corpo de prova, não influenciaram o módulo de elasticidade do material.



### 4.3.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita

Partículas cristalinas de alumina e zirconita são geralmente encontradas em materiais vítreos heterogêneos, como porcelanatos (Carty et al., 1998), esmaltes cerâmicos (Schabbach et al., 2002) e porcelanas dentárias (Valerie, 1989). Özkan estudou a correlação existente entre as constantes elásticas, a temperatura e a pressão para o cristal de zirconita, encontrando uma pequena redução do módulo volumétrico ( $K$ ) com a temperatura (Hakan, 2008). Por outro lado, Hasselman et al. estudaram o efeito da adição de cristais de alumina em um vidro, encontrando um incremento do módulo de elasticidade do material com a adição de alumina até uma fração volumétrica de 50% (Hasselman et al., 1965). No entanto, não foram encontrados trabalhos sobre o efeito da adição de cristais de alumina e zirconita sobre a variação do módulo de elasticidade com a temperatura.

Para o estudo do módulo de elasticidade dos materiais com alumina e zirconita foi utilizado somente o resfriamento lento, uma fração volumétrica (18,5%) e um tamanho de partícula, equivalente ao quartzo (SE-100). A nomenclatura dos materiais seguiu o mesmo padrão da Tabela 3, ou seja, M20A<sub>f</sub> e M20Z<sub>f</sub>.

A Figura 42 mostra o comportamento do módulo de elasticidade da matriz juntamente com os materiais com alumina e zirconita, submetidos ao resfriamento lento.

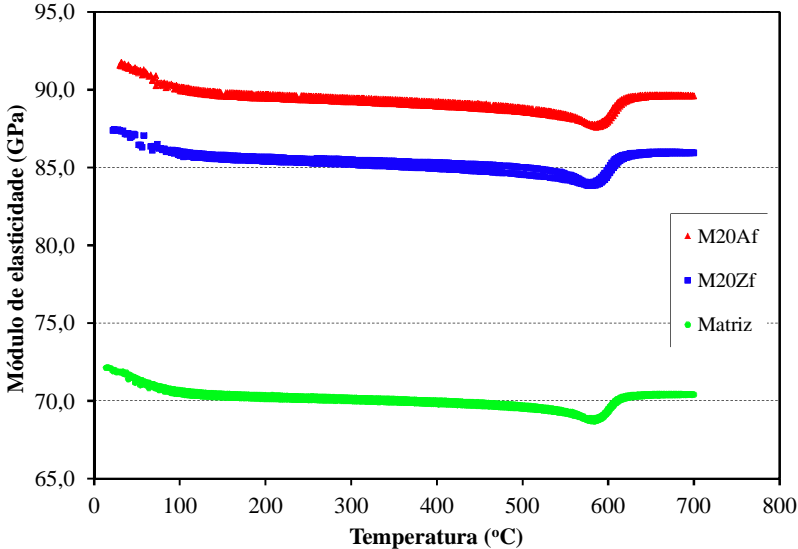


Figura 42: Variação do módulo de elasticidade da matriz e dos materiais com alumina e zirconita.

Os resultados mostraram que a incorporação de cristais de alumina e zirconita aumentou o módulo de elasticidade do material à temperatura ambiente. Com isso, evidencia-se a dependência do módulo de elasticidade com a composição do material.

Para uma fração volumétrica de 18,5% de cristais de alumina, respectivo ao material M20A<sub>f</sub>, o módulo de elasticidade foi incrementado em 27% do valor inicial (matriz). Em trabalho anterior, com a incorporação de cristais de alumina em um vidro de borossilicato de sódio, Hasselman et al. encontraram um incremento de 30% para a mesma fração volumétrica (18,5%) de cristais de alumina (Hasselman et al., 1965).

O comportamento do módulo de elasticidade com a temperatura mostrou pouca variação com respeito à matriz. Dados bibliográficos do módulo de elasticidade dos cristais de alumina (Ahrens, 1995) e da zirconita (Hakan, 2008) mostraram que para esses dois cristais, o módulo volumétrico e o módulo de cisalhamento não apresentam grandes variações com a temperatura entre 25 a 700 °C.

### 4.3.3 Efeito do tamanho das partículas de quartzo

Devido à abundância do quartzo na crosta terrestre, este óxido é muito encontrado em matérias-primas para a indústria cerâmica (Navarro, 2003). O quartzo pode ser encontrado na forma de quartzitos e como impureza em argilas, feldspatos e filitos (Barba et al., 2002). Portanto, o quartzo é uma fase cristalina muito presente na microestrutura de materiais cerâmicos.

Em razão da presença constante do quartzo em materiais cerâmicos, o estudo do efeito dessa fase cristalina sobre as propriedades de materiais cerâmicos foi objetivo de vários trabalhos anteriores. O efeito desse cristal sobre a resistência mecânica (reforço/defeitos microestruturais) foi estudado por De Noni et al., que encontraram uma relação entre o reforço resultante da compressão causada pelo quartzo à fase vítrea e os defeitos microestruturais causado pelas trincas ao redor (ou dentro) das partículas de quartzo (De Noni Jr., 2007). Em estudo sobre a tenacidade, realizado por Bragança et al., em materiais cerâmicos triaxiais compostos por quartzo, feldspato e caulim, foi encontrado que o tamanho de partícula de quartzo influenciou a tenacidade dos materiais, havendo um incremento dessa propriedade com a diminuição do tamanho de partícula de quartzo (Bragança et al., 2006). Em contrapartida, o efeito do tamanho de partícula do quartzo sobre a variação do módulo de elasticidade com a temperatura em materiais cerâmicos, não foi encontrado na bibliografia.

Para o estudo do efeito do tamanho de partícula do quartzo sobre o módulo de elasticidade, a fração volumétrica de quartzo foi mantida constante em todas as amostras, sendo igual a 18,5% vol.. O tamanho de quartzo foi variado de acordo com a Tabela 1.

A Figura 43 mostra o comportamento do módulo de elasticidade dos materiais com quartzo. Os resultados mostraram que o incremento do tamanho do quartzo provocou uma redução do módulo de elasticidade do material à temperatura ambiente. Esse comportamento está vinculado à deterioração causada pelas partículas de quartzo à matriz vítrea, provocando trincas na microestrutura do material. O aumento da densidade de trincas na microestrutura do material causa uma redução do módulo de elasticidade, justificando os resultados (Budiansky et al., 1976).

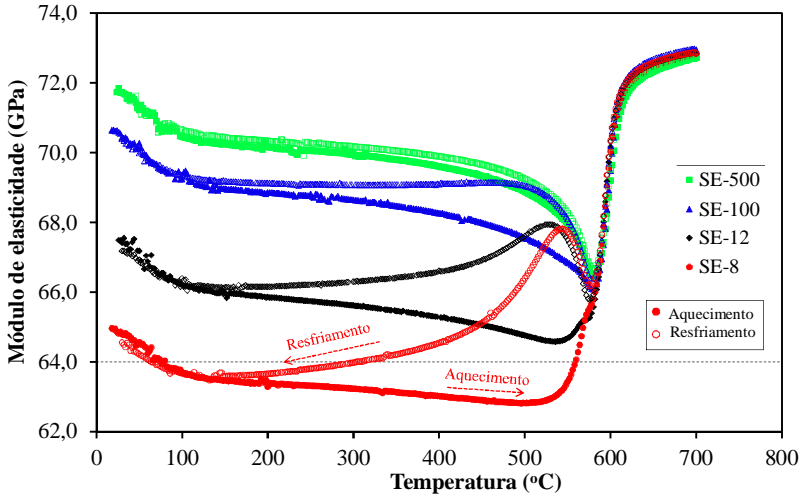


Figura 43: Comportamento do módulo de elasticidade para os materiais com 18,5% vol. de quartzo.

Com relação à variação do módulo de elasticidade com a temperatura, notou-se que o incremento do tamanho do quartzo provocou um incremento da histerese entre o ciclo de aquecimento e resfriamento, abaixo da temperatura de 573 °C. Em contrapartida, o módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C foi o mesmo para todos os materiais com 18,5% vol. de quartzo.

Na mesma Figura 43, nota-se que acima de 573 °C, o módulo de elasticidade não sofreu influência do tamanho da partícula de quartzo. Sabendo que o módulo de elasticidade apresenta dependência com a composição, porosidade e a densidade de trincas do material (Hashin, 1962; Budiansky et al., 1976; Giordano et al., 2007; Pereira et al., 2010), pode-se afirmar que acima da temperatura de 573 °C todas as trincas provenientes da presença de quartzo na microestrutura estão fechadas, visto que a composição e a porosidade foram as mesmas para todas as amostras estudadas.

Em estudo anterior, Oliveira et al. vincularam o comportamento da histerese à presença de quartzo na microestrutura de materiais porcelânicos (Oliveira et al., 2012). O mecanismo termomecânico usado no trabalho para explicar a histerese do módulo de elasticidade é proveniente da abertura e fechamento de trincas na microestrutura do material. O mecanismo termomecânico proposto por Oliveira et al. é

mostrado na Figura 44. Nesse caso, uma partícula cristalina esférica sofre uma dilatação/retração diferente da matriz vítrea que a envolve.

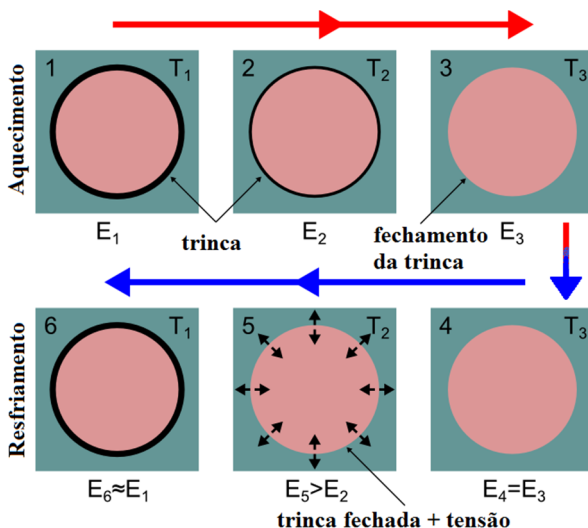


Figura 44: Mecanismo proposto para explicar a histerese térmica do módulo de elasticidade, onde uma partícula cristalina esférica é envolvida por uma matriz vítrea homogênea. (Oliveira et al., 2012)

onde:

- 1: Situação inicial, a trinca está aberta, início do aquecimento;
- 2: A expansão térmica diminui a abertura da trinca;
- 3: A trinca é fechada, o aquecimento termina;
- 4: A trinca está fechada, o resfriamento inicia;
- 5: A trinca ainda está fechada, o módulo de elasticidade  $E_5 > E_2$ . Uma tensão aparece devido à diferença do CTE. Existe a atuação de uma força de coesão entre as superfícies da trinca, causada pelo aquecimento.
- 6: A trinca é aberta, final do resfriamento.

A presença de trincas na microestrutura de materiais cerâmicos com quartzo está vinculada à diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre a fase amorfa (matriz vítrea) e o quartzo. Gilabert et al. estudaram, com o auxílio de simulação numérica, a geração de trincas em uma matriz vítrea de feldspato sódico com partículas cristalinas de quartzo, encontrando que as trincas podem ser geradas ao redor (interface entre o quartzo e a matriz) ou dentro das partículas de quartzo,

apresentando forte correlação com o formato da partícula de quartzo (Gilabert et al., 2012).

A Figura 43 mostra ainda que, para o quartzo fino (SE-500), com  $D_{50}$  de  $3,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , a histerese entre o aquecimento e o resfriamento foi praticamente nula. Em contrapartida, para o material com quartzo grosso (SE-8), equivalente ao  $D_{50}$  de  $31 \pm 4 \mu\text{m}$ , a histerese entre o aquecimento e o resfriamento foi alta. Portanto, se torna possível uma relação entre a área da histerese e o diâmetro médio da partícula de quartzo. A Figura 45 mostra a relação encontrada entre a área da histerese do módulo de elasticidade e o diâmetro médio ( $D_{50}$ ) das partículas cristalinas de quartzo presentes no material.

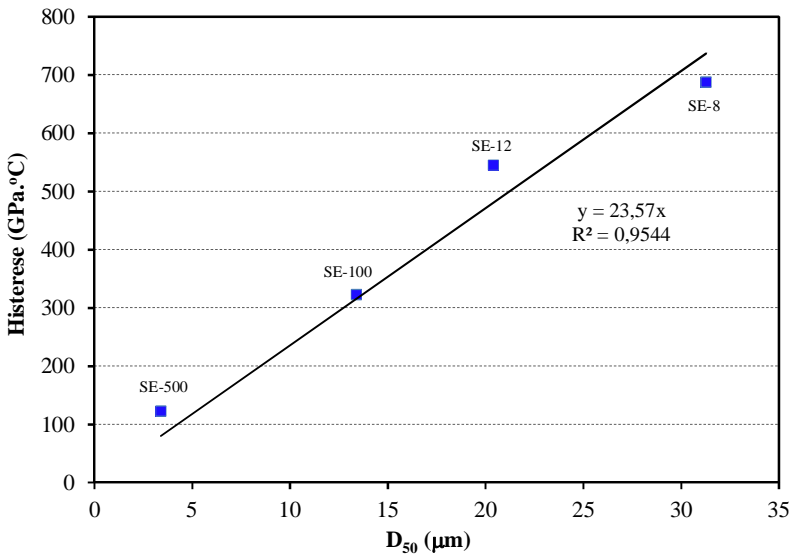


Figura 45: Relação entre a área da histerese e o diâmetro médio das partículas de quartzo.

Para estabelecer uma regressão linear válida, que descreve a relação existente entre a histerese e o diâmetro médio das partículas de quartzo, torna-se necessário estabelecer algumas hipóteses razoáveis:

- Quando a fração volumétrica de quartzo é nula, a histerese entre o aquecimento e o resfriamento também é nula;

- Quando o tamanho do quartzo tende a zero, ou seja, para um  $D_{50}$  muito pequeno, a histerese entre o aquecimento e o resfriamento também é zero;
- A histerese depende da relação entre o CTE da matriz vítrea e do quartzo. Com isso, a relação encontrada na Figura 45 é válida somente para analisar o diâmetro médio do quartzo presente em materiais com a matriz vítrea formada por feldspato sódico;
- Supõe-se que a partícula de quartzo seja a única responsável pela formação da histerese do módulo de elasticidade.

Analisando a regressão linear obtida na Figura 45 nota-se que todas as hipóteses foram satisfeitas. Portanto, a Equação 34 mostra a relação encontrada entre o diâmetro médio das partículas de quartzo e a histerese do módulo de elasticidade.

$$\text{Equação 34} \quad \text{Histerese} = 23,57.D_{50}$$

Essa equação relaciona a histerese medida em  $\text{GPa} \times ^\circ\text{C}$  e o diâmetro médio medido em  $\mu\text{m}$ .

A análise do tamanho médio da partícula de quartzo em materiais cerâmicos já fabricados pode ser realizada atualmente utilizando técnicas de análise de imagem, que depende fortemente do número de imagens e apresenta um custo elevado. Com a metodologia utilizada, de calcular a histerese do módulo de elasticidade entre o ciclo de aquecimento e resfriamento, pode-se estimar o  $D_{50}$  do quartzo em materiais cerâmicos já fabricados.

Objetivando estender a metodologia desenvolvida para materiais porcelânicos, realizou-se um ensaio do módulo de elasticidade com a temperatura para um porcelanato comercial. A Figura 46 mostra a curva do módulo de elasticidade do porcelanato juntamente com o diâmetro médio do quartzo obtido com a Equação 34.

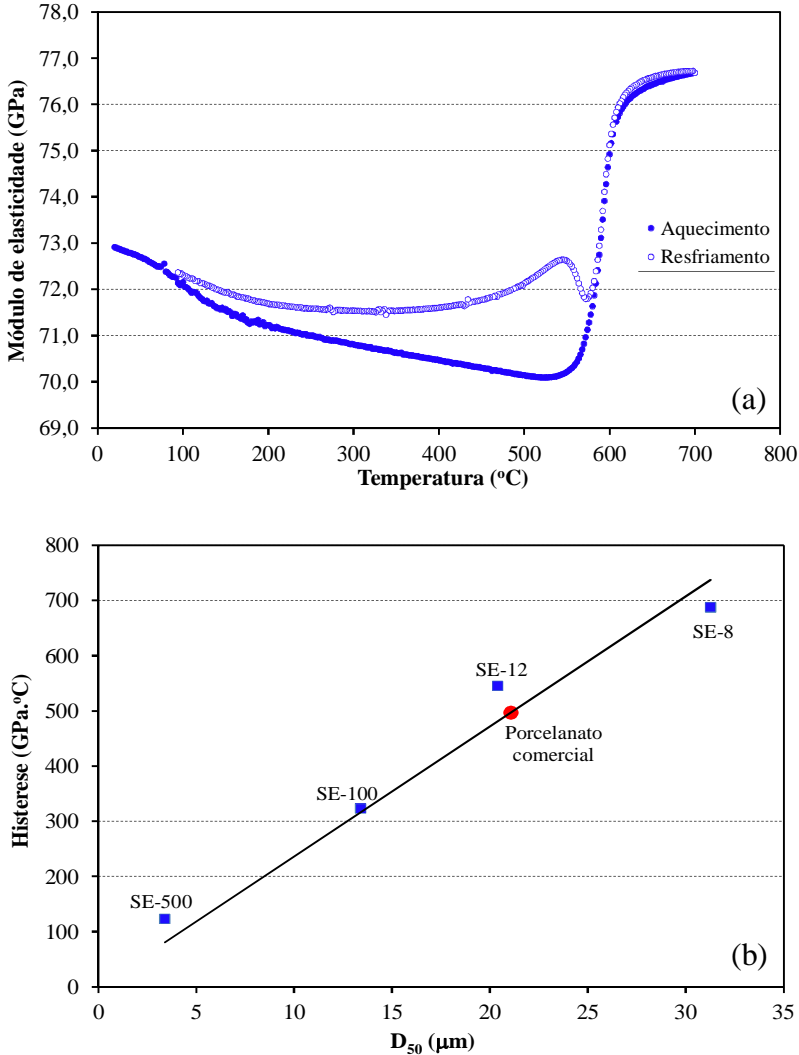


Figura 46: (a) Variação do módulo de elasticidade do porcelanato comercial e (b) diâmetro médio das partículas de quartzo presentes no porcelanato.

Segundo a bibliografia, o diâmetro de partícula de quartzo geralmente encontrado na microestrutura de materiais porcelânicos é menor que 63  $\mu\text{m}$ . Para o porcelanato analisado, encontrou-se um  $D_{50} \sim 21 \mu\text{m}$ , muito próximo ao  $D_{50}$  do quartzo SE-12 (Carty et al., 1998; Sánchez et al., 2006).



#### 4.3.4 Efeito da quantidade de quartzo

Da mesma forma que trabalhos relacionando o tamanho de partícula de quartzo com o módulo de elasticidade, também não foram encontrados na bibliografia trabalhos sobre o efeito da quantidade de quartzo sobre a variação do módulo de elasticidade com a temperatura em materiais cerâmicos.

Para o estudo do efeito da quantidade de quartzo sobre a variação do módulo de elasticidade com a temperatura, foram utilizados todos os quartzos mostrados na Tabela 1. Além disso, a fração volumétrica de quartzo foi variada em três níveis, 6,3% em massa (matriz), 24,8% em massa (M20Q) e 43,9% em massa (M40Q), conforme nomenclatura descrita na Tabela 3. Somente os materiais submetidos ao resfriamento lento foram utilizados para este estudo.

A Figura 47 mostra o comportamento do módulo de elasticidade com a temperatura para os materiais matriz, M20Q<sub>f</sub> e M40Q<sub>f</sub>. Os resultados mostram que a incorporação de quartzo à matriz não provocou muita variação do módulo de elasticidade à temperatura ambiente. Em contrapartida, notou-se que o incremento da fração volumétrica de quartzo à matriz vítrea provocou uma grande variação do módulo de elasticidade com a temperatura.

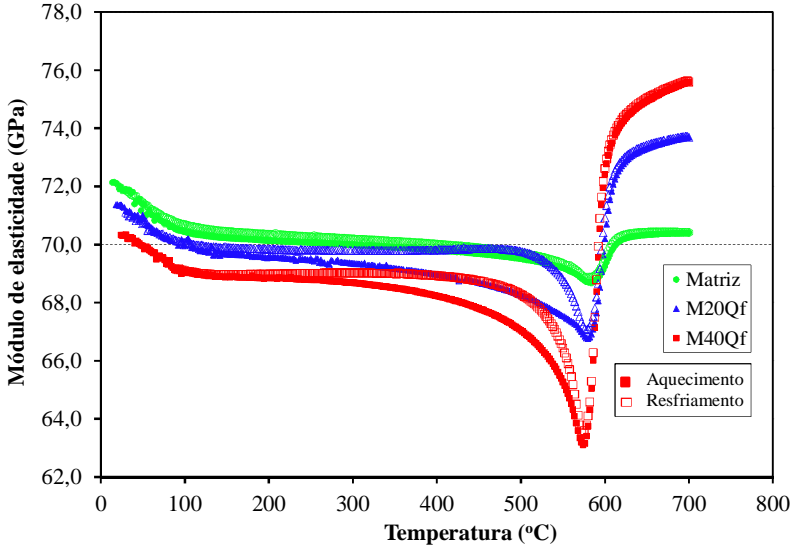


Figura 47: Comportamento do módulo de elasticidade da matriz e dos materiais, M20Q<sub>f</sub> e M40Q<sub>f</sub>.

O módulo de elasticidade da matriz à temperatura ambiente foi de aproximadamente 72,0 GPa. Por outro lado, o quartzo à temperatura ambiente apresenta um módulo de elasticidade de 96,6 GPa (Lakshtanov et al., 2007). Com isso, poderia se esperar que a incorporação de partículas cristalinas de quartzo à matriz incrementasse o módulo de elasticidade, já que esse apresenta dependência com a composição do material. No entanto, os defeitos microestruturais (trincas) causados pelas partículas de quartzo à matriz afetaram o módulo de elasticidade, reduzindo-o. Portanto, o módulo de elasticidade do material sofreu influência de dois fatores: composição e densidade de trincas.

Ainda de acordo com a Figura 47, notou-se uma grande variação do módulo de elasticidade dos materiais com quartzo acima de 573 °C, ou seja, após a transição alotrópica do quartzo. Este comportamento está vinculado ao comportamento isolado do cristal de quartzo, que durante essa faixa de temperatura apresenta grande incremento do seu módulo volumétrico ( $K$ ), incrementando assim o módulo de elasticidade (Lakshtanov et al., 2007). A Figura 48 mostra a variação do módulo de elasticidade da matriz e dos materiais com quartzo entre 573 e 700 °C.

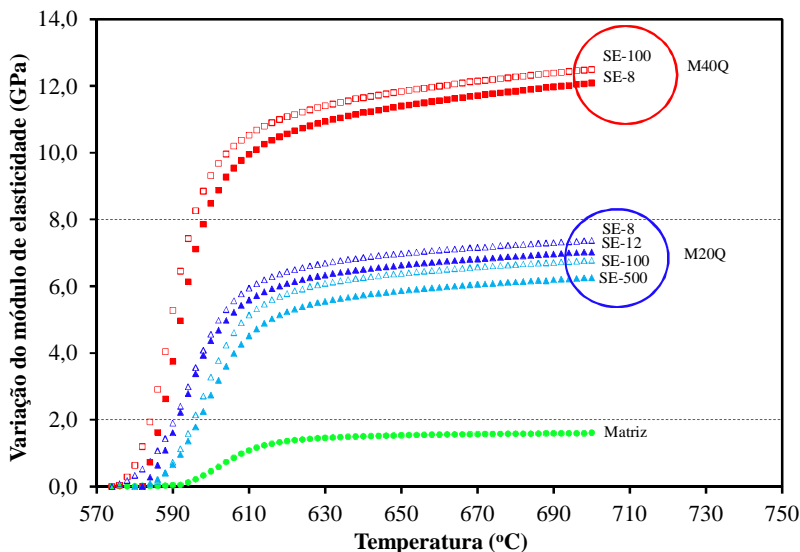


Figura 48: Variação do módulo de elasticidade da matriz e dos materiais com quartzo entre 573 e 700 °C.

Os resultados da Figura 48 mostraram que a variação do módulo de elasticidade dos materiais acima de 573 °C apresentou uma relação com a fração volumétrica de quartzo. Assim, o incremento da fração volumétrica de quartzo presente no material causou uma maior variação do módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C. Portanto, pode-se considerar que a variação causada no módulo de elasticidade, nessa estreita faixa de temperatura, foi provocada somente pela variação do módulo de elasticidade do quartzo. Por fim, é possível estabelecer uma relação entre a variação do módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C com a fração volumétrica de quartzo presente em cada material. A Figura 49 mostra essa relação.

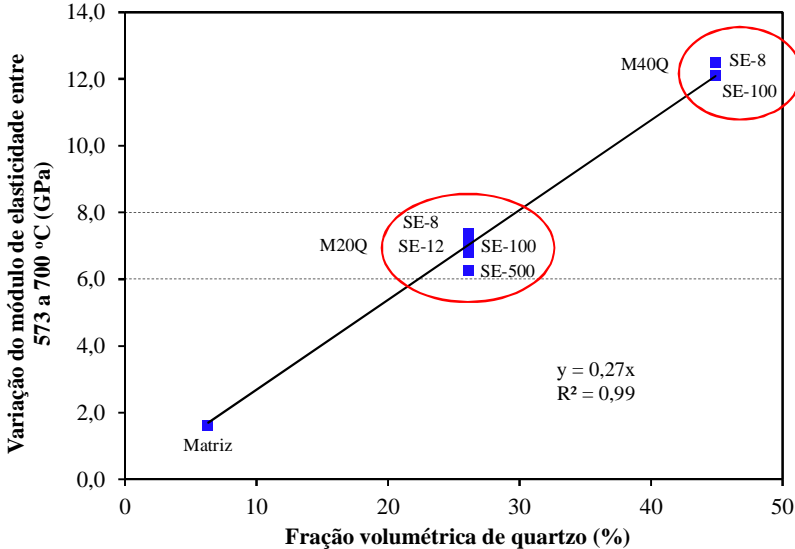


Figura 49: Relação entre a variação do módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C e a fração volumétrica de quartzo dos materiais.

De acordo com a Figura 49, a variação do módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C apresentou forte relação com a fração volumétrica de quartzo presente no material. Com isso, pode-se expressar essa relação com a regressão linear obtida na Figura 49. A Equação 35 mostra essa relação.

$$\text{Equação 35} \quad \Delta E_{573-700^{\circ}\text{C}} = 0,27 \cdot v_{\text{quartzo}}$$

Portanto, a Equação 35 descreve a variação do módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C correspondente às frações volumétricas de quartzo estudadas, ou seja, entre 6,3% a 43,9%.

Em materiais cerâmicos como pisos, azulejos e porcelanatos, geralmente a fração volumétrica de quartzo está compreendida entre 5 a 35% em massa (Norton, 1952). Com isso, visando estender a metodologia aplicada a um material porcelânico, foi calculada a variação do módulo de elasticidade entre 573 e 700 °C de um porcelanato comercial, estudado também no subcapítulo anterior. O resultado é mostrado na Figura 50. Por outro lado, foi realizada uma quantificação das fases cristalinas presentes neste produto, usando o método de Rietveld, mostrada na

Tabela 14.

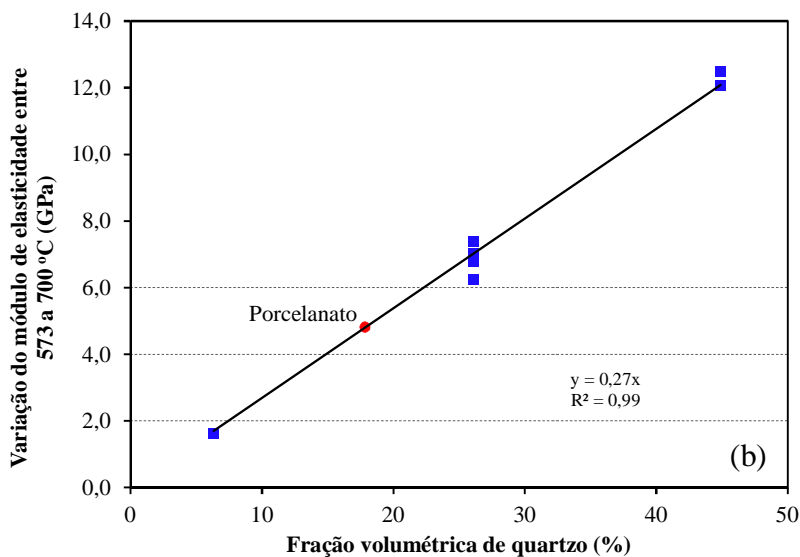
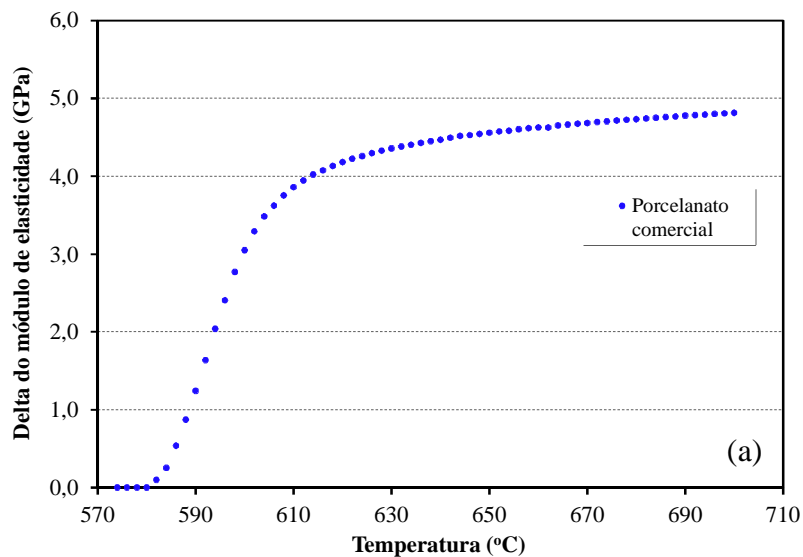


Figura 50: Variação do módulo de elasticidade e (b) fração volumétrica de quartzo presente em um porcelanato comercial segundo a Equação 35.

**Tabela 14: Análise química quantitativa das fases cristalinas presentes no porcelanato comercial estudado.**

<b>Fase cristalina</b>	<b>Quantidade (% vol.)</b>
Quartzo	15,0
Mulita	12,0
Anortita	2,5
Albita	1,5

De acordo com a Figura 50(a) o porcelanato teve uma variação do módulo de elasticidade entre 573 a 700 °C de 4,8 GPa. Com isso, usando a Equação 35, a fração volumétrica de quartzo calculada foi de 17,7%. Comparando esse resultado com a fração volumétrica de quartzo obtida pela análise química (15%), nota-se que a metodologia aplicada para a quantificação do quartzo em materiais cerâmicos via análise do comportamento do módulo de elasticidade com a temperatura foi adequada, apresentando um erro relativo de 18%, comparado à quantificação por Raios-X, usando o método de Rietveld.

### **4.3.5 Efeito da temperatura máxima sobre a histerese**

Nos subcapítulos anteriores, estudou-se o comportamento do módulo de elasticidade com a temperatura para diferentes materiais. No caso da partícula de quartzo, estudada no subcapítulo 4.3.3, os resultados do módulo de elasticidade mostraram uma histerese entre as curvas de aquecimento e resfriamento. De acordo com Oliveira et al., o comportamento da histerese está vinculado aos defeitos microestruturais causados pelas partículas cristalinas de quartzo, as quais provocam a geração de trincas no material cerâmico (Oliveira et al., 2012).

No mesmo trabalho, Oliveira et al. propuseram um mecanismo de abertura e fechamento das trincas para explicar o comportamento da histerese. De acordo com o mecanismo proposto, mostrado na Figura 44, a histerese é causada pela força de contato existente entre as superfícies das trincas. Portanto, não havendo fechamento das trincas durante o aquecimento, não se espera uma histerese do módulo de elasticidade. Em contrapartida, quando as trincas são fechadas, deve ser observada a histerese do módulo de elasticidade, devido à força de contato entre as duas superfícies da trinca.

Em um trabalho realizado por Gilbert, com o auxílio de simulação numérica, descreveu-se o comportamento das forças adesivas entre duas superfícies em contato. Os resultados mostraram que quando duas superfícies entram em contato existe conseqüentemente uma força de coesão a ser vencida para que estas voltem a ficar separadas (Gilbert, 2007).

Com o objetivo de comprovar o efeito da abertura e fechamento das trincas sobre a histerese do módulo de elasticidade e o efeito da temperatura máxima de ensaio, selecionou-se o quartzo SE-8 com uma fração volumétrica de 18,5% e temperaturas entre 450 e 800 °C para esse estudo.

A Figura 51, mostra os resultados obtidos do módulo de elasticidade para temperaturas de ensaio entre 450 e 800 °C.

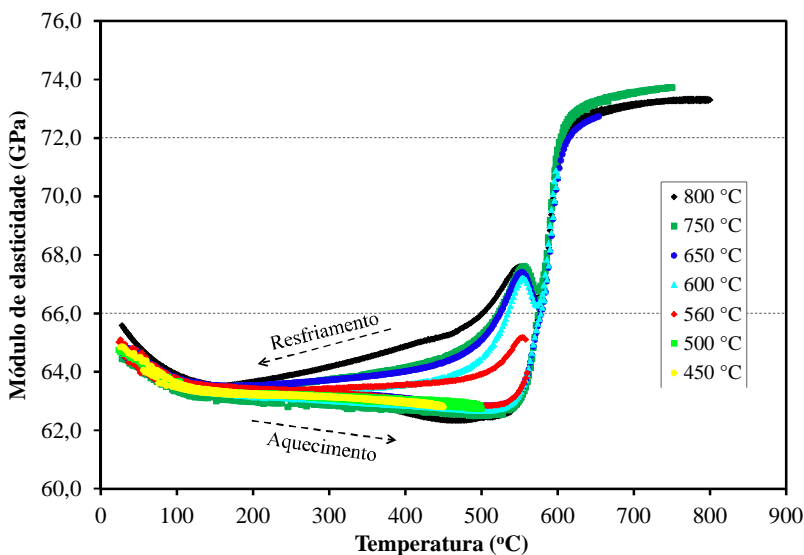


Figura 51: Comportamento do módulo de elasticidade do material M20Q<sub>g</sub> com a variação da temperatura máxima de ensaio.

Para temperaturas abaixo de 500 °C, não foi observada histerese entre o aquecimento e o resfriamento do módulo de elasticidade. Em contrapartida, nos ensaios realizados em temperaturas próximas à transição alotrópica do quartzo (560 °C) foi detectada a histerese do módulo de elasticidade entre o aquecimento e o resfriamento.

A Figura 52 mostra a evolução da histerese com a temperatura máxima de ensaio. De acordo com os resultados, a partir de 500 °C ocorreu um incremento gradativo da histerese com a temperatura máxima de ensaio. Este comportamento pode estar relacionado com o incremento da força de adesão entre as superfícies da trinca. Segundo Navarro, a viscosidade de vidros tende a reduzir com o aumento da temperatura (Navarro, 2003). O mesmo comportamento foi encontrado para o vidro de albíta (Scarfe et al., 1986). Consequentemente, a redução da viscosidade da fase vítrea auxilia na formação de pescoços de adesão entre duas superfícies em contato, comportamento similar a uma sinterização assistida por fase líquida (Rahaman, 2003). Com o incremento da área de contato, incrementa-se a adesão entre as superfícies da trinca, explicando consequentemente o aumento da histerese com o aumento da temperatura máxima de ensaio.

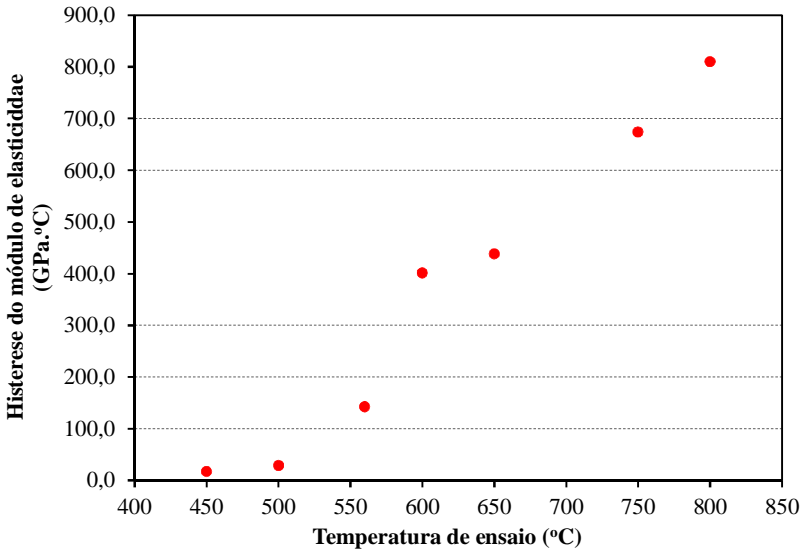


Figura 52: Histerese do módulo de elasticidade com a variação da temperatura máxima de ensaio para o material M20Q<sub>g</sub>.



#### 4.4 CONCLUSÕES

No presente capítulo, estudou-se o comportamento do módulo de elasticidade com a temperatura em materiais com uma microestrutura heterogênea, formada por cristais de quartzo, alumina e zirconita dispersos em uma matriz vítrea de vidro de albita.

Os resultados do comportamento do módulo de elasticidade da matriz mostraram que o tipo de resfriamento aplicado ao material não influenciou no módulo de elasticidade. Por outro lado, as tensões residuais são fortemente dependentes do tipo de resfriamento empregado. Portanto, a tensão residual macroscópica, presente na seção transversal do material, não apresentou influência sobre o módulo de elasticidade.

A adição de cristais de alumina e zirconita à matriz vítrea incrementou o módulo de elasticidade à temperatura ambiente. Com isso, os resultados evidenciaram a dependência do módulo de elasticidade com a composição do material.

A adição de partículas cristalinas de quartzo à matriz vítrea foi estudada de duas formas: (i) abaixo de 573 °C e (ii) acima de 573 °C. Em temperaturas abaixo da transformação alotrópica do quartzo, os resultados do módulo de elasticidade mostraram que a histerese entre o aquecimento e o resfriamento está relacionada com o diâmetro médio das partículas de quartzo presentes na microestrutura. Em contrapartida, para temperaturas acima da transformação alotrópica do quartzo, a variação do módulo de elasticidade dos materiais entre 573 e 700 °C mostrou relação com a fração volumétrica de quartzo presente na microestrutura.

A metodologia desenvolvida possibilitou encontrar o diâmetro médio das partículas de quartzo presentes na microestrutura de um material cerâmico já sinterizado. Por outro lado, foi possível também realizar uma semiquantificação da fração volumétrica de quartzo presente no material. Com isso, a realização de um ensaio simples e de baixo custo possibilitou o melhor conhecimento da microestrutura e da composição do material.

O estudo da temperatura máxima de ensaio possibilitou comprovar a relação entre o mecanismo de abertura e fechamento das trincas, provocadas pelo quartzo, com a histerese do módulo de elasticidade. Os resultados mostraram que, para temperaturas abaixo da transformação alotrópica do quartzo, a área da histerese foi nula ou muito pequena. Em contrapartida, para temperaturas acima de 573 °C ocorreu um aumento gradativo da área da histerese, resultado esse que

está vinculado à força de adesão entre as superfícies das trincas em contato. Assim, comprova-se a relação entre a abertura/fechamento das trincas com a histerese do módulo de elasticidade.

## 5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS À TEMPERATURA AMBIENTE

### 5.1 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos são muito influenciadas pela sua microestrutura. No caso de materiais cerâmicos heterogêneos, constituídos por partículas cristalinas dispersas em uma matriz vítrea, as propriedades mecânicas do produto são resultados de uma complexa interação entre os parâmetros do processo e a composição inicial do material.

A microestrutura de materiais cerâmicos como os porcelanatos, as porcelanas dentárias, os vitrocerâmicos e alguns compósitos é formada por fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea contínua.

As partículas cristalinas podem estar presentes na microestrutura de materiais cerâmicos de duas formas:

- (i) Residuais, na qual os cristais não foram totalmente dissolvidos na matriz vítrea durante a sinterização e;
- (ii) Incorporadas à matriz vítrea propositalmente, como forma de reforço microestrutural.

Com base em trabalhos anteriores, as partículas cristalinas de alumina, zirconita e quartzo apresentam grande influência sobre o comportamento mecânico de materiais cerâmicos, como a resistência mecânica à flexão (Warshaw et al., 1967; Harada et al., 1996; Bragança et al., 2006), o módulo de elasticidade (Hasselman et al., 1965; Boccaccini et al., 1996) e a tenacidade (Quinn et al., 2003; Xu, 2005).

São geralmente aceitas três teorias propostas para explicar o reforço microestrutural proporcionado por fases cristalinas em materiais cerâmicos (Carty et al., 1998):

(i) *Hipótese da mulita*: Postula que a resistência de um material porcelânico é unicamente dependente da interconectividade de finos cristais de mulita. Posteriormente, outras versões dessa hipótese indicaram que a resistência era incrementada com o aumento do percentual de mulita.

(ii) *Hipótese do reforço da matriz*: A diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre a matriz (fase vítrea, no caso das porcelanas) e partículas dispersas (como o quartzo e a alumina)

ou fases cristalinas formadas durante a sinterização (como a mulita e a cristobalita) pode produzir grande tensão de compressão na fase vítrea. A ideia do reforço da matriz é amplamente referenciada na bibliografia, discutindo principalmente o efeito do quartzo sobre o incremento/defeitos microestruturais.

(iii) *Hipótese da dispersão-fortalecimento*: A hipótese da dispersão-fortalecimento propõe que as partículas cristalinas dispersas limitam o tamanho do defeito de Griffith, levando a um incremento da resistência (Bragança et al., 2004). Nesse caso, a resistência mecânica é dependente da fração volumétrica e do tamanho das partículas cristalinas dispersas na matriz.

Trabalhos anteriores sobre propriedades mecânicas de materiais cerâmicos (Ece et al., 2002; Stathis et al., 2004; Bragança et al., 2006; De Noni Jr. et al., 2009) indicam que o quartzo desempenha um papel importante com respeito à mudança das propriedades mecânicas desses produtos. Na forma cristalina, em especial, apresenta um duplo efeito sobre a microestrutura do material cerâmico:

(i) *Reforço microestrutural*, provocado pela diferença do coeficiente de expansão térmica entre o quartzo e a matriz, submetendo a matriz vítrea a uma tensão residual microscópica de compressão (hipótese do reforço da matriz);

(ii) *Defeitos microestruturais*, provocado por estas tensões microscópicas devido à geração de microfissuras (trincas) na matriz e/ou nas partículas de quartzo (Carty et al., 1998; Bragança et al., 2006).

Recentemente, com o aprimoramento de algumas técnicas analíticas, onde se destacam a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a análise química por microsonda (EDS) e a análise quantitativa de fases por raios-X, os estudos sobre o efeito das partículas cristalinas sobre a resistência mecânica de materiais cerâmicos heterogêneos sofreram um avanço.

Bragança et al. realizaram uma revisão com os trabalhos mais importantes da bibliografia sobre a resistência mecânica de porcelanas (Bragança et al., 2004). Nesse trabalho, ficaram evidentes algumas discordâncias de resultados do efeito das partículas cristalinas sobre a resistência mecânica desses materiais.

Se a hipótese do reforço da matriz fosse totalmente verdadeira, as porcelanas com quartzo ( $\alpha_{25-700} \sim 22,13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) apresentariam sempre

maior resistência mecânica do que porcelanas com cristais de alumina ( $\alpha_{25-700} \sim 8,07 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), devido as partículas de quartzo deixarem a matriz vítrea em um estado de compressão maior do que as partículas de alumina, o que não ocorre na realidade. Por exemplo, no trabalho de Warshaw et al. os resultados mostraram que porcelanas triaxiais contendo alumina são de 25 a 100% mais resistentes que porcelanas com sílica (Warshaw et al., 1967). Da mesma forma, Austin et al. constataram que a adição de 20% de alumina em uma cerâmica triaxial melhorou as propriedades mecânicas sem grandes alterações na retração e na temperatura de máxima densificação (Austin et al., 1946).

A substituição do quartzo pela alumina reduz a diferença do coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e a fase cristalina. Em consequência, as tensões internas na matriz e nas partículas cristalinas são reduzidas, diminuindo a possibilidade da geração de trincas (defeito de Griffith) durante o resfriamento desses materiais.

Apesar da ampla bibliografia do efeito das partículas cristalinas de quartzo e alumina sobre as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, o efeito do cristal de zirconita é um tema que ainda necessita ser aprofundado. Da mesma forma, o efeito do tipo de resfriamento sobre as propriedades mecânicas somente foi estudado recentemente (De Noni Jr., 2007).

Com o objetivo de estudar o efeito das partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita juntamente com o efeito da velocidade de resfriamento sobre as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, o presente capítulo desse trabalho visa dar um passo adiante no intuito de melhorar a compreensão da relação composição-microestrutura-propriedades mecânicas de materiais cerâmicos.

No item 5.2 desse capítulo são apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados nesse estudo. O item 5.3.1 descreve os resultados obtidos sobre o efeito de cada fase cristalina e do tipo de resfriamento sobre a resistência mecânica, o item 5.3.2 estuda a influência de cada fase cristalina e do tipo de resfriamento sobre a tenacidade dos materiais. O item 5.3.3 mostra a influência das fases cristalinas e do tipo de resfriamento sobre o tamanho de defeito de Griffith de cada material. E, finalmente, as conclusões são apresentadas no subcapítulo 5.4.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.2.1 Materiais

Objetivando homogeneizar ao máximo a microestrutura dos materiais cerâmicos, a matriz vítrea de feldspato sódico, usada nos capítulos 3 e 4 desse trabalho, também foi selecionada para o estudo do efeito das partículas cristalinas e do tipo de resfriamento sobre as propriedades mecânicas.

Sabendo que a diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e as partículas cristalinas pode influenciar as propriedades mecânicas, causando trincas durante o resfriamento, selecionou-se uma partícula cristalina com um coeficiente de expansão térmica maior que o vidro de albita, quartzo, uma partícula cristalina com um coeficiente de expansão próxima ao vidro de albita, alumina, e uma partícula cristalina com um coeficiente de expansão térmica inferior ao do vidro de albita, zirconita.

As mesmas partículas cristalinas, utilizadas nos capítulos anteriores desse trabalho, foram selecionadas para esse capítulo, ou seja, quartzo (Sibelco), alumina (Fepa-Abrasives) e zirconita (Guzman Global SL).

Para o estudo do efeito do quartzo sobre as propriedades mecânicas foram utilizados quatro tamanhos de partículas, referentes aos quartzos SE-500, SE-100, SE-12 e SE-8 (Tabela 1) e também com duas frações volumétricas diferentes, respectivas aos materiais M20Q e M40Q do capítulo 3 (Tabela 3). Para o estudo do efeito das partículas cristalinas de alumina e zirconita, dois tamanhos de partículas foram selecionados, equivalentes ao do quartzo SE-100 e SE-8, para essas partículas somente uma fração volumétrica foi utilizada, referente aos materiais M20A e M20Z (Tabela 3).

De acordo com o coeficiente de expansão térmica de cada componente, pode-se avaliar o acoplamento entre a fase vítrea e as fases cristalinas. A temperatura de acoplamento, nesse caso, foi considerada como sendo a temperatura de transição vítrea do vidro de albita, ou seja, 816 °C (Ahrens, 1995). A Figura 53 mostra o acoplamento entre a matriz vítrea, de vidro de albita, e as fases cristalinas estudadas nesse capítulo. A partícula cristalina de albita foi inserida, pois também está presente na microestrutura final dos produtos. Os dados referentes aos coeficientes de expansão térmica de cada fase cristalina foram obtidos em (Ahrens, 1995).

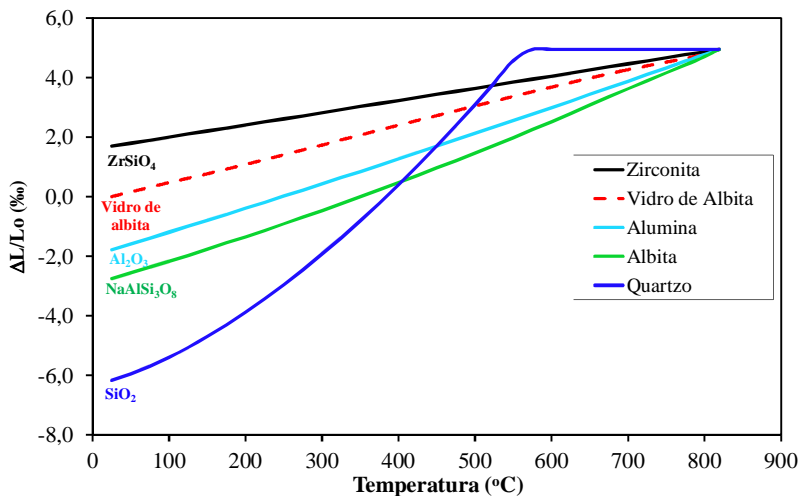


Figura 53: Acoplamento entre a fase vítrea e os cristais de zirconita, alumina, albita e quartzo durante o resfriamento do material cerâmico. (Ahrens, 1995)

As frações volumétricas e os tamanhos de partículas das fases cristalinas também foram os mesmos utilizados nos capítulos anteriores. A Tabela 1 e a Tabela 3 resumem todas as partículas cristalinas utilizadas no presente capítulo juntamente com o seu respectivo diâmetro médio ( $D_{50}$ ) e nomenclatura.

### 5.2.2 Processamento e caracterização

Para o estudo do efeito das partículas cristalinas sobre as propriedades mecânicas, a metodologia utilizada para a preparação dos corpos de prova foi a mesma mencionada no item 3.2.2 do presente trabalho. A matriz e os materiais com quartzo foram submetidos ao resfriamento lento, resfriamento misto e o resfriamento rápido. Em contrapartida, os materiais com alumina e zirconita somente foram submetidos aos resfriamentos lento e rápido.

Para o cálculo da resistência mecânica e do módulo de elasticidade dos corpos de prova foi utilizado um equipamento de ensaios universais (Instron modelo 6027) no modo de flexão em três pontos com uma velocidade de 1 mm/min.

A medição da tenacidade à fratura do material, em modo I ( $K_{IC}$ ), foi medida utilizando a técnica de SENB (*Single Edge Notched Beam*). Os entalhes (tamanho do defeito) nos corpos de prova foram feitos a

uma profundidade de 40% da espessura total, utilizando uma fresa de precisão e disco diamantado de aproximadamente 0,5 mm de espessura. O mesmo equipamento de ensaios universais (Instron modelo 6027) no modo de flexão em três pontos com uma velocidade de 1 mm/min foi utilizado para provocar a fratura dos materiais. O tamanho exato do defeito provocado (entalhe) foi posteriormente medido com um microscópio ótico (Nikon SMZ-U).

Para cada ensaio descrito anteriormente, foram utilizados dez corpos de prova, possibilitando o cálculo de uma média e seu respectivo desvio padrão.

A medição do tamanho de partícula do feldspato sódico após a moagem foi feita com um equipamento de difração a laser (Mastersizer 2000, Malvern). Para o estudo das fases cristalinas do material foi utilizado um difratômetro (Bruker Theta-Theta, modelo D8 Advance). Para o estudo da microestrutura dos corpos de prova, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 200 ESEM FEG), com uma microssonda (EDAX Genesis 7000 SUTW EDX) para a análise química das amostras.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### **5.3.1 Efeito das partículas cristalinas e tipo de resfriamento sobre a resistência mecânica**

Os estudos sobre o efeito das partículas cristalinas sobre a resistência mecânica de materiais cerâmicos visa otimizar a formulação e/ou o processamento, buscando assim incrementar essa propriedade mecânica.

A influência das partículas cristalinas sobre a resistência mecânica de materiais cerâmicos é um tema amplamente encontrado na bibliografia. Existem algumas controvérsias sobre o efeito de cada partícula cristalina sobre a resistência mecânica de materiais cerâmicos. Enquanto Warshaw et al. encontraram um aumento da resistência mecânica substituindo partículas cristalinas de quartzo por alumina (Warshaw et al., 1967), Stathis et al. encontraram um incremento entre 20 a 30% sobre a resistência mecânica de cerâmicas brancas com a adição de quartzo (Stathis et al., 2004). Da mesma forma, De Noni et al. encontraram maiores resistências mecânicas de cerâmicas triaxiais com um maior percentual de quartzo nas composições (De Noni Jr. et al., 2010). Em contrapartida, o trabalho de Bragança et al. relata que, devido ao fato de porcelanas com alumina terem resistência mecânica bem mais



elevada que porcelanas com quartzo, é possível concluir que o mecanismo de fortalecimento por aumento da tensão de compressão sobre a fase vítrea não é efetivo em porcelanas. Além disso, a presença de trincas em torno (ou dentro) das partículas de quartzo alivia as tensões de compressão na matriz (Bragança et al., 2004).

Face ao que foi apresentado, fica evidente que a presença de partículas cristalinas influencia a resistência mecânica de materiais cerâmicos.

Além do efeito das partículas cristalinas, a resistência mecânica também sofre efeito da porosidade (Kingery, 1976). Nesse caso, a resistência mecânica decresce exponencialmente com a fração volumétrica de poros.

Objetivando uma melhor compreensão do efeito de cada fase cristalina sobre a resistência mecânica, o presente subcapítulo estuda a resistência mecânica de uma matriz vítrea com grande homogeneidade microestrutural. Comparativamente, a resistência mecânica foi medida após a adição de partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita.

#### 5.3.1.1 Resistência mecânica da matriz

A Figura 54 mostra a distribuição do tamanho de partícula do feldspato sódico após sua moagem. Os resultados mostraram uma distribuição unimodal e com um diâmetro médio de partículas de 6,3  $\mu\text{m}$ .

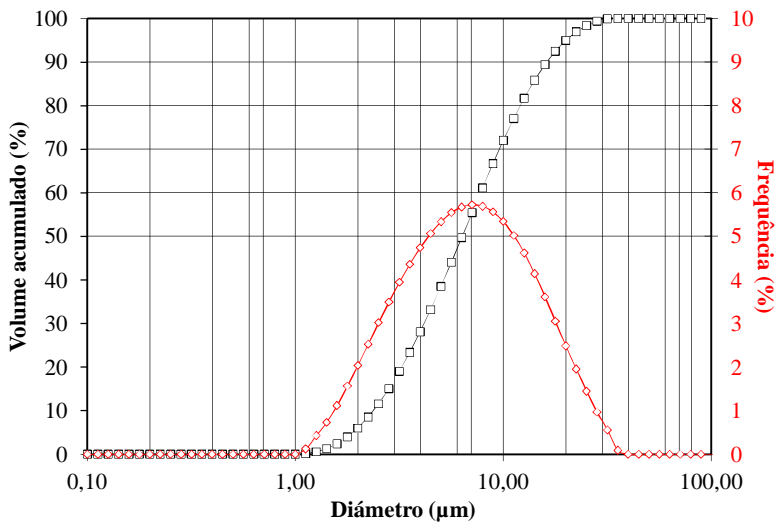


Figura 54: Distribuição do tamanho de partícula do feldspato sódico após sua moagem.

Como o comportamento da resistência mecânica é fortemente dependente da porosidade do material, a medição dessa variável é necessária para garantir uma boa interpretação dos resultados. A Tabela 15 mostra a porosidade total da matriz submetida aos três tipos de resfriamento. A densidade aparente refere-se à máxima densificação, os dados para o cálculo da densidade teórica foram obtidos em (Ahrens, 1995; Navarro, 2003) juntamente com a quantificação das fases cristalinas e amorfa presentes da matriz (Tabela 5).

**Tabela 15: Densidade e porosidade para a matriz, submetida aos três tipos de resfriamento.**

<b>Tipo de resfriamento</b>	<b>Densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade teórica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
Lento	2.421	2.463	1,7
Misto	2.418	2.463	1,8
Rápido	2.418	2.463	1,8

De acordo com os resultados da Tabela 15, a porosidade da matriz apresentou pouca variação com o tipo de resfriamento. Com isso, pode-se considerar a porosidade das amostras constante com o tipo de resfriamento.

A Figura 55 mostra os resultados da resistência à flexão da matriz submetida aos três tipos de resfriamento. Os resultados mostraram que a resistência da matriz apresentou valores elevados quando comparados com a resistência de materiais porcelânicos comerciais, que geralmente apresentam resistência à flexão entre 40 a 60 MPa (Menegazzo et al., 2002). Como mostrado anteriormente na Tabela 5, a quantificação das fases da matriz indicou a presença de vidro de albíta (77,6%), cristal de albíta (15,6%) e pouco quartzo residual (6,8%).

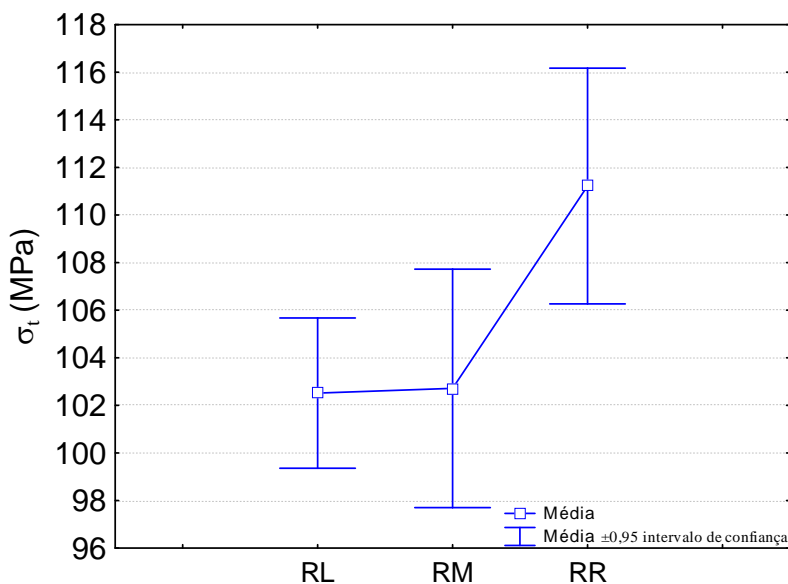


Figura 55: Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_t$ ) da matriz, submetida ao resfriamento lento (RL), resfriamento misto (RM) e resfriamento rápido (RR).

A Tabela 16 apresenta o teste estatístico de Tukey (Montgomery et al., 2002), onde o valor de “p” (p-value) mostra se duas amostras podem ser consideradas estatisticamente iguais ou não, ou seja, se o valor de p é menor que 5% as amostras podem ser consideradas estatisticamente diferentes. Por outro lado, se o valor de p é maior que

5% o teste não pode confirmar a desigualdade entre as amostras, nesse caso as amostras podem ser consideradas iguais com 95% de confiança.

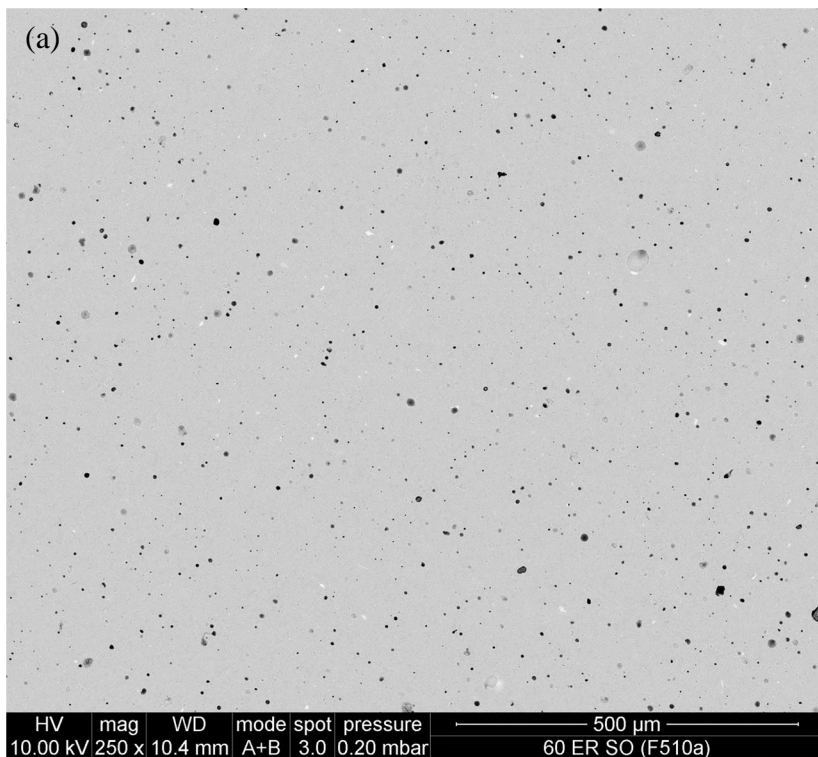
Com isso, pode-se considerar que a resistência mecânica do resfriamento lento foi igual a do resfriamento misto. Em contrapartida, a resistência mecânica obtida no resfriamento lento foi estatisticamente diferente do resfriamento rápido. O incremento de resistência mecânica durante o resfriamento rápido foi resultado das tensões residuais de compressão geradas na superfície do material.

**Tabela 16: Teste de Tukey aplicado sobre a resistência mecânica à flexão da matriz.**

Tipo de resfriamento		[1]	[2]	[3]
		102,51	102,71	111,22
1	Lento (RL)		0,997252	0,011542
2	Misto (RM)	0,997252		0,013684
3	Rápido (RR)	0,011542	0,013684	

Estes resultados estão de acordo com o que foi encontrado no capítulo 3, onde os materiais submetidos ao RL e RM não geraram tensões residuais. Deve haver, então, similaridade em suas resistências mecânicas. Em contrapartida, no RR as tensões residuais incrementaram efetivamente a resistência da matriz.

A Figura 56 mostra a microestrutura da matriz, na qual há poros (poucos) e fases cristalinas residuais como a albita e o quartzo. A Figura 57 e a Figura 58, do presente trabalho, mostram a análise química de cada fase cristalina presente na microestrutura.





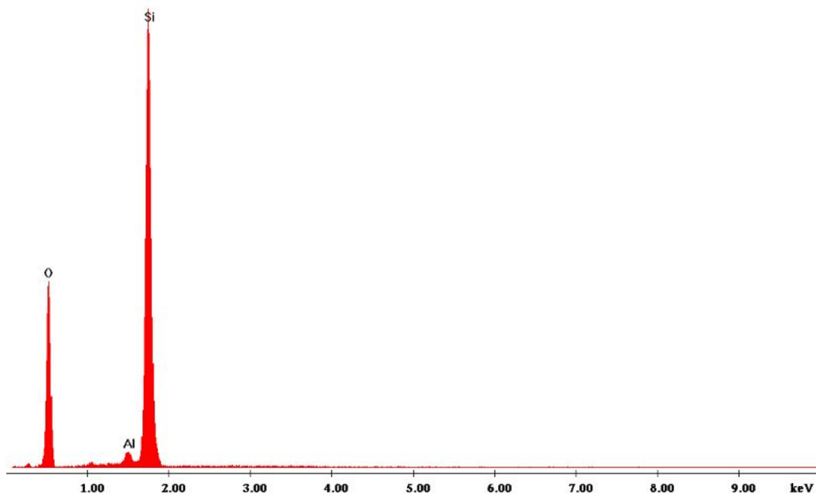


Figura 57: Análise química das partículas cristalinas de quartzo presentes na microestrutura dos materiais.

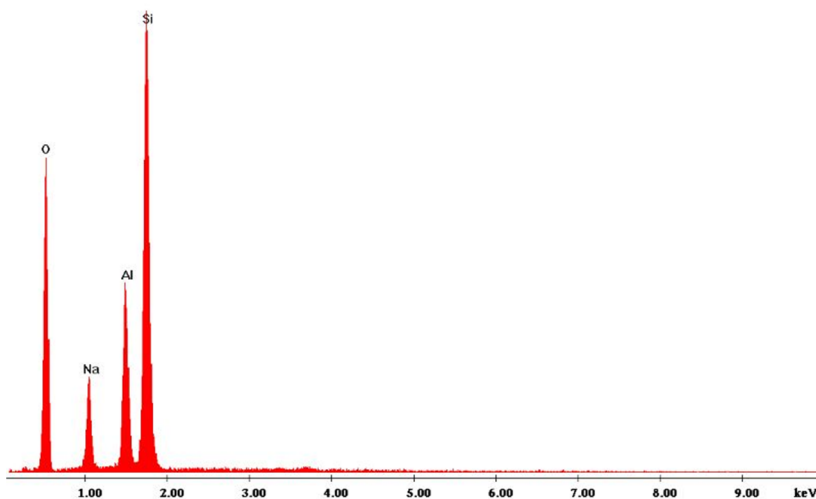


Figura 58: Análise química das partículas cristalinas de albita presentes na microestrutura dos materiais.

### 5.3.1.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita

A Tabela 17 mostra, comparativamente, a densidade e a porosidade dos materiais com alumina e zirconita submetidos aos três tipos de resfriamento. A densidade aparente refere-se à máxima densificação, os dados para o cálculo da densidade teórica foram obtidos em bibliografias (Schneider, 1991; Ahrens, 1995; Navarro, 2003) juntamente com a quantificação das fases (Tabela 7).

**Tabela 17: Densidade aparente e porosidade para os materiais com alumina e zirconita, submetidos ao RL e RR.**

<b>Material</b>	<b>Tipo de resfriamento</b>	<b>Densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade teórica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
M20A <sub>f</sub>	Lento	2.631	2.739	3,9
	Rápido	2.634	2.739	3,8
M20A <sub>g</sub>	Lento	2.630	2.739	4,0
	Rápido	2.629	2.739	4,0
M20Z <sub>f</sub>	Lento	2.761	2.847	3,0
	Rápido	2.760	2.847	3,0
M20Z <sub>g</sub>	Lento	2.759	2.847	3,1
	Rápido	2.758	2.847	3,1

De acordo com os resultados da Tabela 17, as porosidades dos materiais com alumina e zirconita não apresentaram variação com o tipo de resfriamento e com o tamanho da partícula cristalina. Com isso, pode-se considerar a porosidade constante no estudo da resistência mecânica desses materiais.

A Figura 59 mostra os resultados da resistência mecânica com a incorporação de cristais de alumina e zirconita à matriz. As resistências mecânicas dos materiais submetidos ao resfriamento rápido foram sempre superiores à resistência dos materiais submetidos ao resfriamento lento. Com isso, comprovam-se também os resultados obtidos no capítulo 3, sobre tensões residuais.

Comparando os valores da resistência mecânica da matriz com a resistência dos materiais com alumina, notou-se que a adição de cristais de alumina com um D<sub>50</sub> de 13,4 e 31 μm não influenciou a resistência mecânica à flexão. Em contrapartida, comparando os resultados da resistência à flexão da matriz com as resistências dos materiais com



zircônia, notou-se que a adição desses cristais reduziu a resistência mecânica à flexão.

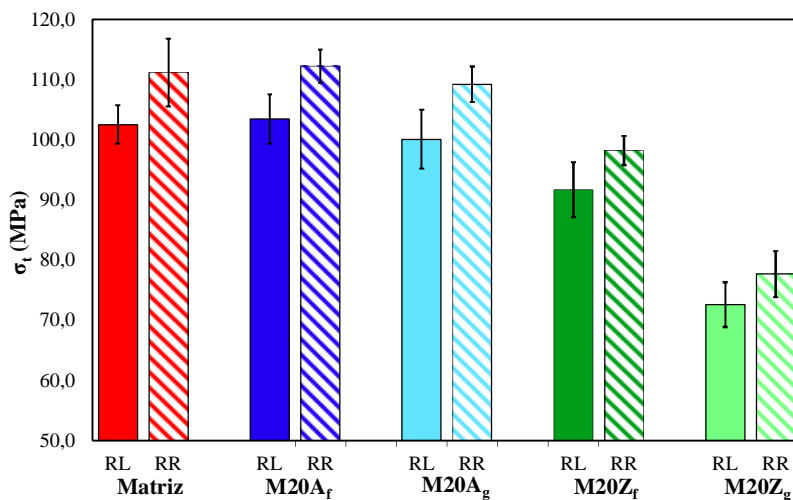


Figura 59: Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_f$ ) dos materiais com alumina e zircônia, comparativamente com a matriz.

A Tabela 18 mostra a análise estatística dos resultados da resistência mecânica dos materiais com alumina e zircônia, submetidos ao resfriamento lento.

**Tabela 18: Teste de Tukey para a resistência mecânica à flexão dos materiais com alumina e zircônia, submetidos ao RL.**

Material	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
	102,51	103,44	100,05	91,66	72,59
1 Matriz		0,996085	0,866117	0,001407	0,000130
2 M20A <sub>f</sub>	0,996085		0,669044	0,000543	0,000130
3 M20A <sub>g</sub>	0,866117	0,669044		0,019584	0,000130
4 M20Z <sub>f</sub>	0,001407	0,000543	0,019584		0,000130
5 M20Z <sub>g</sub>	0,000130	0,000130	0,000130	0,000130	

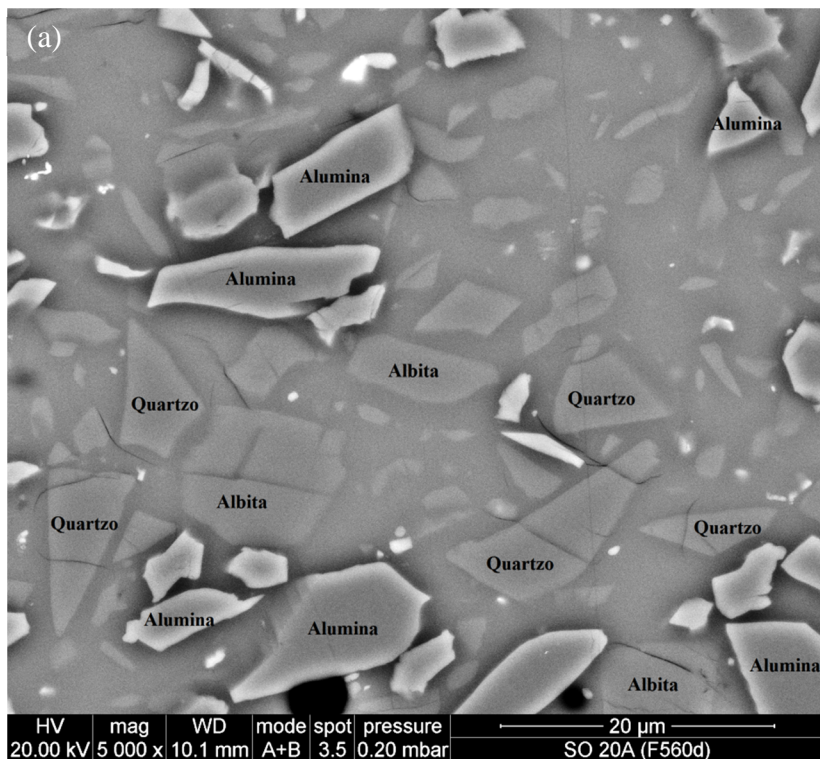
A análise estatística mostrou que a incorporação de partículas cristalinas de alumina não influenciou a resistência mecânica, quando comparada com a matriz, com um valor p maior que 5%. Em contrapartida, as resistências mecânicas dos materiais com zircônia

foram estatisticamente diferentes da matriz e dos materiais com alumina, com um valor  $p$  menor que 5%. Os resultados estatísticos foram calculados com um nível de confiança de 95%.

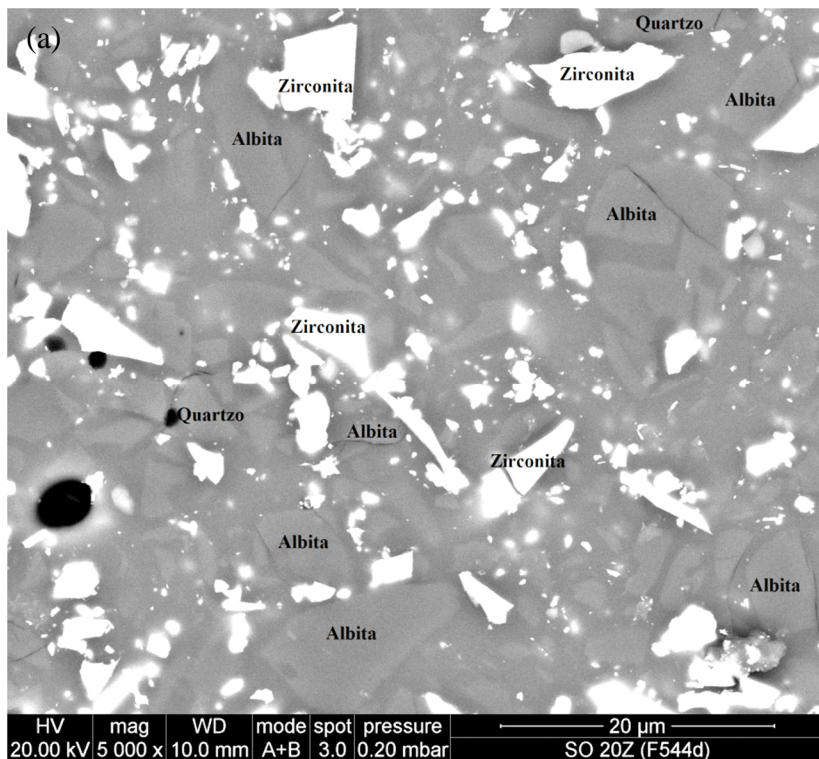
Segundo as hipóteses de reforço microestrutural mencionadas anteriormente, os resultados obtidos da resistência mecânica com a adição de cristais de alumina e zirconita, podem ser explicados de duas formas:

(i) O cristal de alumina possui um coeficiente de expansão térmica um pouco maior ao da matriz (Figura 53). Portanto, o cristal de alumina exerce uma pequena tensão de compressão sobre a matriz vítrea. Em contrapartida, o cristal de zirconita apresenta um coeficiente de expansão térmica menor que o da matriz, submetendo assim a matriz a um estado de tração;

(ii) As análises microestruturais dos materiais, mostradas na Figura 60 e na Figura 61, mostraram que o material com alumina não apresentou trincas periféricas ou dentro dos cristais de alumina. Sendo assim, não existiu relaxação da tensão de compressão na matriz em virtude da geração de trincas. Em contrapartida, no material com cristais de zirconita, as partículas cristalinas de zirconita apresentaram trincas periféricas, as quais se prolongam pela matriz vítrea, deteriorando assim a microestrutura do material.







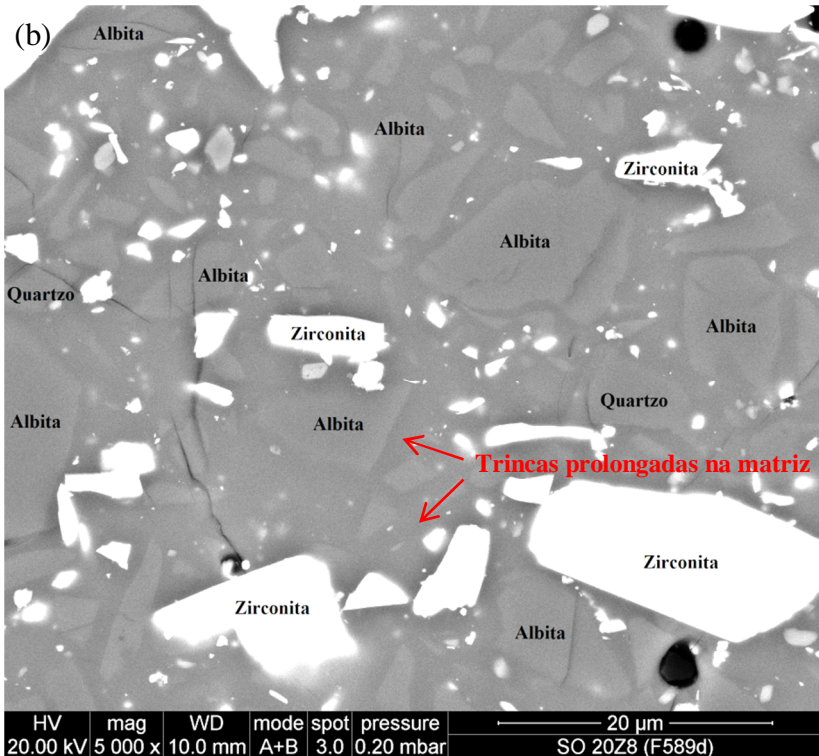


Figura 61: (a) Microestrutura dos materiais com cristais de zirconita fina (M20Z<sub>f</sub>) e (b) microestrutura dos materiais com cristais de zirconita grossa (M20Z<sub>g</sub>).

A Figura 62 e a Figura 63 mostram as análises químicas de cada fase cristalina presente na microestrutura.



Figura 62: Análise química das partículas cristalinas de alumina presentes na microestrutura dos materiais.

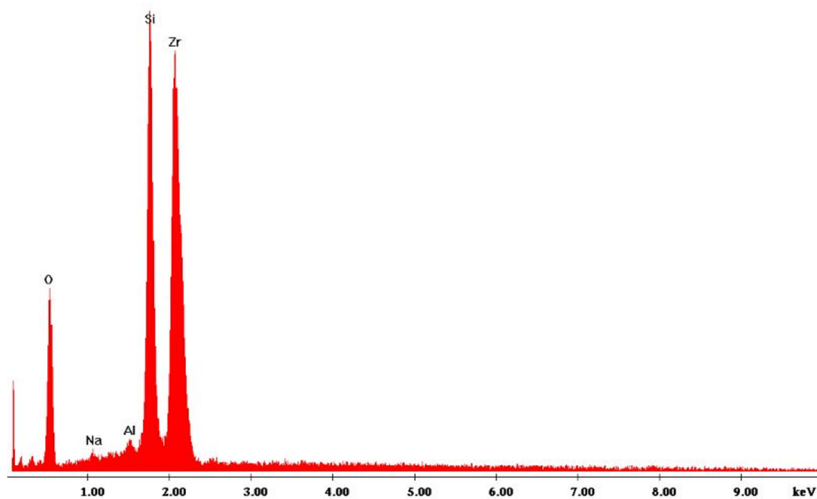


Figura 63: Análise química das partículas cristalinas de zirconita presentes na microestrutura dos materiais.

De acordo com os resultados, foi possível concluir que a incorporação de cristais de alumina não influenciou a resistência mecânica. Sendo assim, a hipótese da dispersão-fortalecimento não foi observada. A alteração do tamanho de partícula dos cristais de alumina

também não influenciou a resistência mecânica. Em contrapartida, os cristais de zirconita deterioraram a microestrutura do material cerâmico, gerando trincas microestruturais e conseqüentemente reduzindo a resistência mecânica à flexão. A Figura 59 e a análise estatística mostraram que quanto maior o tamanho do cristal de zirconita menor a resistência mecânica à flexão, resultado da interação do estado de tração gerado pelas grandes partículas de zirconita, facilitando a interconectividade das trincas na matriz vítrea.

Segundo trabalho anterior (Selsing, 1961), a tensão provocada por uma partícula cristalina à matriz é dependente do seu tamanho (R) (Equação 36). Com isso, para a mesma distância, partículas grandes podem provocar uma interação do estado de tração na matriz vítrea, o que não ocorre com partículas menores.

Equação 36

$$\sigma_{rr} = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_c}{E_c}} \cdot \left( \frac{R}{R + l} \right)^3$$

onde:

$\sigma_{rr}$ : tensão radial (MPa)

$\Delta\alpha$ : diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear da partícula e da matriz ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$\Delta T$ : intervalo de temperatura de resfriamento, no caso de uma matriz vítrea, se considera desde aproximadamente a temperatura de transformação vítrea até a temperatura ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\nu_m$ : coeficiente de Poisson da matriz

$E_m$ : módulo de elasticidade da matriz (GPa)

$\nu_c$ : coeficiente de Poisson do cristal

$E_c$ : módulo de elasticidade do cristal (GPa)

R: raio da partícula ( $\mu\text{m}$ )

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

### 5.3.1.3 Efeito das partículas de quartzo

A Tabela 19 mostra os resultados da porosidade total para os materiais com a adição de quartzo. A densidade aparente refere-se à máxima densificação, os dados para o cálculo da densidade real foram obtidos em (Ahrens, 1995; Navarro, 2003) juntamente com a quantificação das fases mostrada na Tabela 9.



Os resultados evidenciam que a porosidade não foi influenciada com o tipo de resfriamento, porém a porosidade dos materiais com quartzo foi influenciada pela fração volumétrica de quartzo. Com isso, a porosidade das amostras influenciará na resistência mecânica, quando se compara os materiais M20Q e M40Q.

**Tabela 19: Densidade aparente e porosidade para os materiais com quartzo, submetidos aos três tipos de resfriamento.**

<b>Material</b>	<b>Tipo de resfriamento</b>	<b>Densidade aparente (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade teórica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
M20Q <sub>f</sub>	Lento	2.415	2.497	3,3
	Misto	2.416	2.497	3,2
	Rápido	2.413	2.497	3,4
M20Q <sub>g</sub>	Lento	2.412	2.497	3,4
	Misto	2.417	2.497	3,2
	Rápido	2.414	2.497	3,3
M40Q <sub>f</sub>	Lento	2.378	2.544	7,3
	Misto	2.380	2.544	7,2
	Rápido	2.374	2.544	7,4
M40Q <sub>g</sub>	Lento	2.358	2.544	8,1
	Misto	2.359	2.544	8,0
	Rápido	2.356	2.544	8,2

A Figura 64 apresenta os resultados da resistência mecânica à flexão dos materiais com quartzo comparados com a resistência da matriz. Os resultados mostraram que a maior resistência à flexão foi obtida com a matriz pura. A incorporação de partículas cristalinas de quartzo reduziu a resistência mecânica à flexão dos materiais.

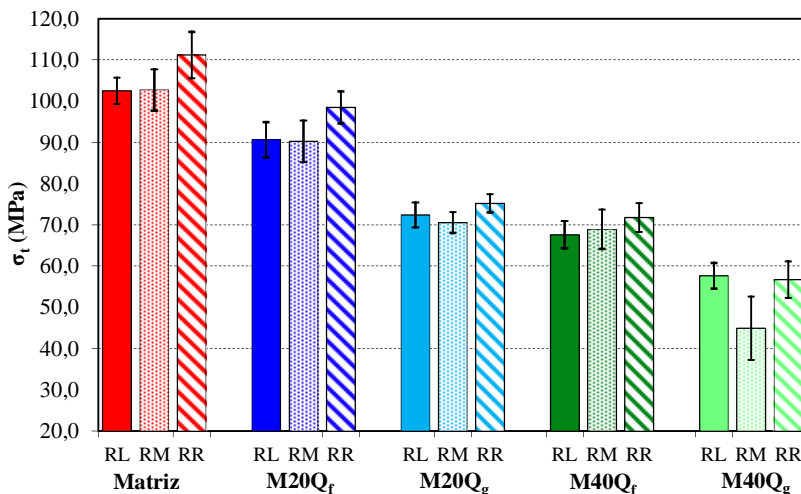


Figura 64: Resistência mecânica à flexão ( $\sigma_t$ ) dos materiais com a incorporação de quartzo.

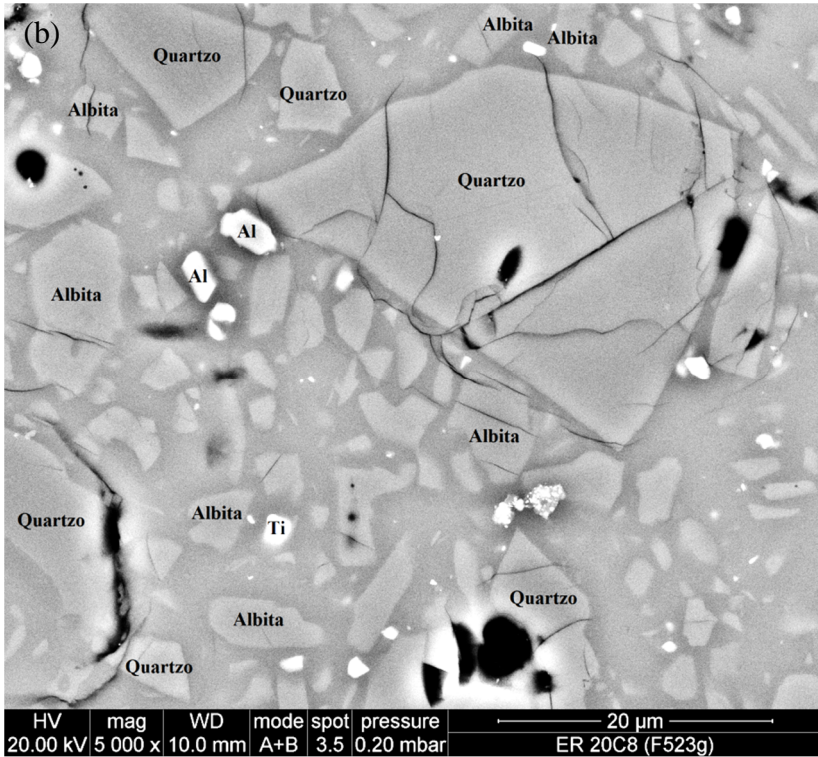
A adição de 18,5% em volume de quartzo fino, referente ao material M20Q<sub>f</sub>, reduziu a resistência mecânica à flexão em aproximadamente 11%. Por outro lado, a adição da mesma fração volumétrica de partículas maiores de quartzo, referente ao material M20Q<sub>g</sub>, reduziu a resistência mecânica à flexão em aproximadamente 30%. Portanto, o tamanho do cristal de quartzo influenciou na resistência mecânica à flexão. Nesse caso, quanto maior o tamanho do cristal de quartzo menor a resistência mecânica do material. Assim, quanto maior o tamanho da partícula cristalina de quartzo, maior o defeito microestrutural gerado na etapa de resfriamento.

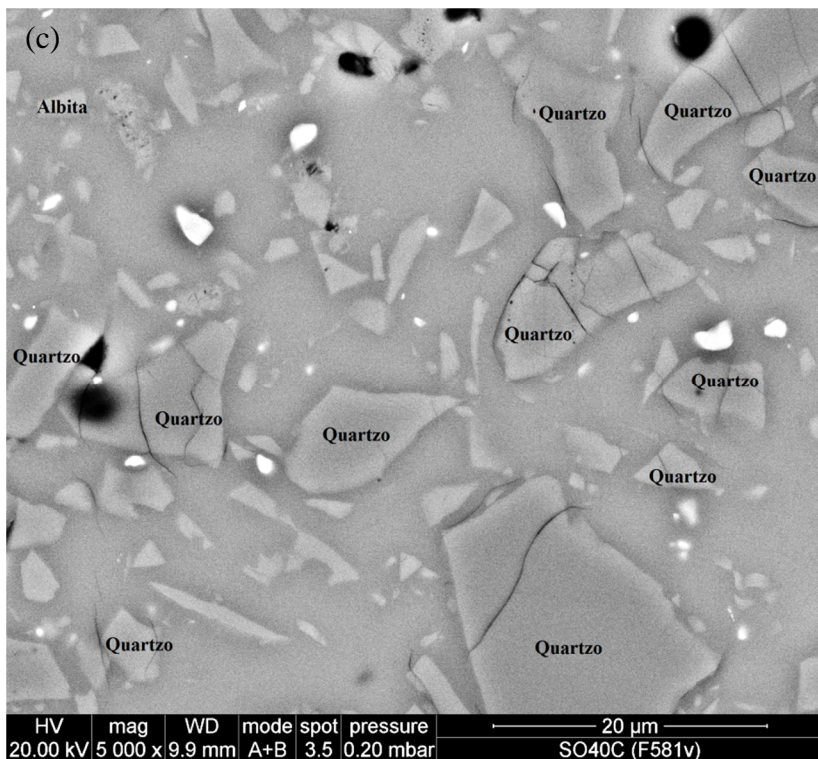
O mesmo comportamento foi observado com a adição de 37,6% em volume de quartzo, ou seja, para o quartzo fino (M40Q<sub>f</sub>) a redução da resistência mecânica à flexão foi de 34% quando comparado com a matriz, e para o quartzo grosso (M40Q<sub>g</sub>) a redução da resistência mecânica à flexão foi de aproximadamente 44%.

Na máxima temperatura de densificação, a porosidade dos materiais M40Q<sub>f/g</sub> foi maior que a porosidade dos materiais M20Q<sub>f/g</sub>. Portanto, a redução da resistência mecânica do material com a adição de 37,6% em volume de quartzo pode estar relacionada ao aumento da porosidade total.

A microestrutura dos materiais com quartzo, mostrada na Figura 65, comprova que quanto maior o tamanho do quartzo, maior foi o







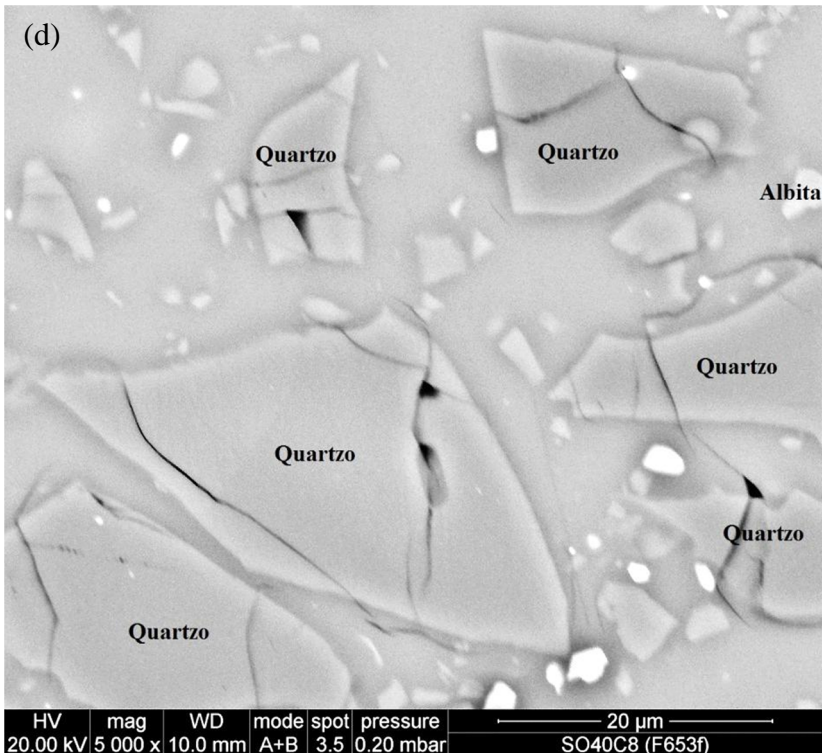


Figura 65: Micrografias das composições com a adição de quartzo. (a) material M20Q<sub>f</sub>, (b) material M20Q<sub>g</sub>, (c) material M40Q<sub>f</sub> e (d) material M40Q<sub>g</sub>.

Em todos os casos, a resistência mecânica dos materiais submetidos ao resfriamento rápido foi maior que a resistência dos materiais submetidos ao resfriamento lento e misto, exceto para o material M40Q<sub>g</sub>, o qual apresentou a mesma resistência para o RL e RR.

Por outro lado, quando se compara a resistência mecânica dos materiais submetidos ao RL e RM, nota-se que não houve diferença significativa na resistência mecânica, exceto para o material M40Q<sub>g</sub>, que apresentou menor resistência quando submetido ao resfriamento misto. Esse comportamento pode estar relacionado a defeitos microestruturais causados pela grande quantidade de quartzo e um grande tamanho de partícula ( $D_{50} = 31 \mu\text{m}$ ). O subcapítulo 5.3.3 estudará o tamanho do defeito microestrutural para cada material, revelando a deterioração desse material em comparação com os demais.

Com os resultados obtidos no capítulo 3, sobre as tensões residuais, pode-se estudar o comportamento de defeitos microestruturais quando os materiais são submetidos aos diferentes tipos de resfriamento. A Figura 66 mostra o incremento de resistência mecânica para os materiais com quartzo, quando submetidos ao resfriamento lento e rápido. Os pontos no gráfico referem-se à resistência mecânica obtida experimentalmente para o RL e RR. A tensão residual para cada material foi extraída do capítulo 3 e as retas referem-se ao incremento de resistência mecânica que o material teria caso toda a tensão de compressão na superfície se transformasse em incremento de resistência mecânica do material.

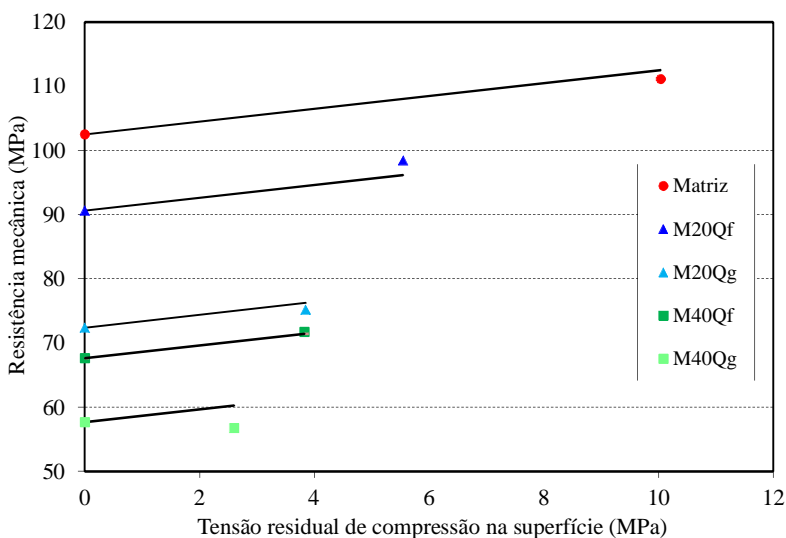


Figura 66: Resistência mecânica versus a tensão residual na superfície do produto de acordo com o resfriamento lento e rápido para os materiais com quartzo.

Em um estudo anterior realizado em materiais porcelânicos (De Noni Jr. et al., 2008b), mostrou-se que nem toda a tensão residual de compressão provocada na superfície do material se transformou efetivamente em resistência mecânica.

Com os resultados mostrados na Figura 66, pode-se concluir que toda a tensão residual de compressão obtida com o resfriamento rápido transformou-se em um incremento de resistência mecânica para os

materiais com quartzo. Somente para o material M40Q<sub>g</sub>, a tensão de compressão na superfície não incrementou a resistência mecânica do material.

### 5.3.2 Efeito das partículas cristalinas e tipo de resfriamento sobre a tenacidade

O fator de intensidade de tensão (ou tenacidade à fratura -  $K_{Ic}$ ) é um parâmetro intrínseco do material que descreve a capacidade do material em resistir à abertura e propagação de uma trinca quando esse é submetido a uma carga mecânica.

Os conceitos fundamentais da resistência à fratura de materiais cerâmicos foram desenvolvidos principalmente por Davidge (Davidge, R. W. et al., 1970; Davidge, R., 1979) em combinação com as ideias básicas sobre a concentração de tensão em torno das trincas microestruturas, apresentada por Griffith em 1921 (Griffith, 1921), e os princípios da mecânica da fratura linear elástica.

A equação básica da resistência mecânica de materiais cerâmicos é dada por:

Equação 37 
$$\sigma_t = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot a_0^{1/2}}$$

onde:

$\sigma_t$ : resistência mecânica (MPa)

$K_{Ic}$ : tenacidade à fratura (MPa·m<sup>1/2</sup>)

Y: fator de calibração da mecânica da fratura

$a_0$ : tamanho do defeito de Griffith (μm)

A Equação 37 é conhecida como a equação de Griffith. Deste modo, observa-se que a resistência mecânica de um material é função de sua tenacidade e do tamanho do defeito encontrado na sua microestrutura.

O fator de calibração (Y) leva em consideração as dimensões do corpo de prova e também é dependente da geometria da trinca e da carga aplicada. Para o caso da aplicação da carga em três pontos, como usado no presente trabalho, o fator de calibração é dado por:



Equação 38

$$Y = A_0 + A_1 \cdot \left(\frac{a}{w}\right) + A_2 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^2 + A_3 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^3 + A_4 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^4$$

onde “a” é o tamanho do defeito (nesse caso o entalhe), w é a espessura do corpo de prova, e os parâmetros A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub>...A<sub>4</sub> estão relacionados com a distância da carga aplicada e a espessura do corpo de prova, são eles:

$$A_0 = 1,9 + 7,5 \cdot 10^{-3} \left(\frac{S}{w}\right)$$

$$A_1 = -3,39 + 8 \cdot 10^{-2} \left(\frac{S}{w}\right)$$

$$A_2 = 15,4 - 2,175 \cdot 10^{-1} \left(\frac{S}{w}\right)$$

$$A_3 = -26,24 + 2,815 \cdot 10^{-1} \left(\frac{S}{w}\right)$$

$$A_4 = 26,38 - 1,45 \cdot 10^{-1} \left(\frac{S}{w}\right)$$

onde S é a separação entre os apoios.

Por outro lado, de acordo com a mecânica da fratura, a tenacidade de um material está relacionada com o módulo de elasticidade (E) e com sua energia de fratura ( $\gamma_i$ ), como mostra a Equação 39. Nesse caso, a energia de fratura de um material é a energia necessária para a geração de duas novas superfícies (áreas), provenientes da abertura e/ou propagação de uma trinca.

Equação 39

$$K_{Ic} = \sqrt{2 \cdot E \cdot \gamma_i}$$

Existem vários mecanismos de tenacificação para materiais frágeis. Dentre os mecanismos com os resultados mais expressivos, podem-se citar a tenacificação por transformação de fase, a tenacificação por geração de microtrincas, a tenacificação pela incorporação de uma fase metálica, o reforço microestrutural com fibras

e a tenacificação por deflexão da ponta da trinca (Wiederhorn, 1984; Hutchinson, 1989; Steinbrech, 1992).

Em alguns casos, a tenacidade de materiais frágeis também pode ser melhorada com a incorporação de partículas de cristais como uma segunda fase. Albarran et al. encontraram um incremento de 17,4% e 29,5% da tenacidade de um vidro soda-cal com a incorporação de cristais de  $\text{CuO}$  e  $\text{ZrO}_2$ , respectivamente. Porém, nesse trabalho, o valor máximo encontrado da tenacidade com o reforço por partículas cristalinas de segunda fase, não superou  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (Albarran et al., 2006).

Nesse caso, o reforço com partículas de segunda fase atua realizando uma deflexão na ponta da trinca, fazendo com que essa tenha que percorrer um caminho maior para a sua propagação e, conseqüentemente, aumentando a energia que deve ser liberada para a formação de duas novas superfícies. A Figura 67 mostra a deflexão da trinca em uma microestrutura isenta de partículas de segunda fase (a) e com partículas de segunda fase (b).

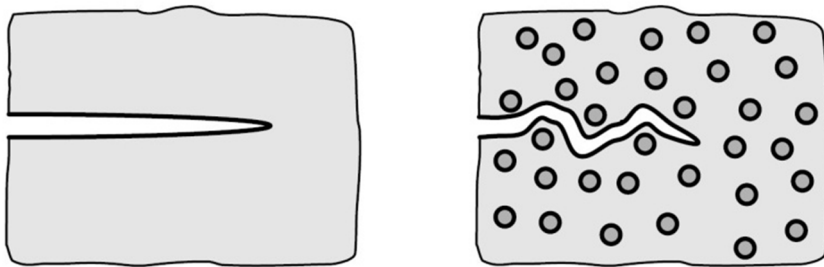


Figura 67: (a) Comportamento da propagação da trinca em materiais isentos de partículas de segunda fase e (b) com partículas de segunda fase. (Davidge, R., 1979)

Em materiais que são formados por uma matriz vítrea e partículas cristalinas dispersas, os maiores valores de tenacidade foram encontrados em um vitrocerâmico de dissilicato de lítio, apresentando uma tenacidade de  $2,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Em contrapartida, existem materiais cerâmicos que apresentaram valores maiores de tenacidade, como por exemplo, cerâmicas formadas por uma matriz de alumina e vidro ( $3,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) e materiais cerâmicos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), apresentando uma tenacidade de  $4,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (Quinn et al., 2003).

Em um recente trabalho (Demetriou et al., 2011), um vidro metálico de  $\text{Pd}_{79}\text{Ag}_{3,5}\text{P}_6\text{Si}_{9,5}\text{Ge}_2$  apresentou uma tenacidade de  $200 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , comparável a tenacidade encontrada em materiais metálicos. Esse comportamento está relacionado à tenacificação por geração de microtrincas, dissipando a energia da propagação da trinca e aumentando assim a tenacidade do material.

Visto o que foi apresentado, a busca por mecanismos de tenacificação de materiais cerâmicos é um tema amplamente discutido na bibliografia. Tendo como objetivo principal o estudo do efeito das partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita sobre a tenacidade de materiais cerâmicos, o presente subcapítulo apresenta os resultados obtidos da tenacidade desses materiais cerâmicos.

### 5.3.2.1 Tenacidade à fratura da matriz

A Figura 68 mostra os resultados da tenacidade da matriz quando submetida aos resfriamentos lento, misto e rápido. Os resultados mostram que a tenacidade da matriz apresentou valores maiores que a tenacidade encontrada em vidros ( $0,6 \leq K_{Ic} \leq 1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) (Navarro, 2003) e próximos a tenacidade de materiais como porcelanas feldspáticas (Quinn et al., 2003) e porcelanatos (De Noni Jr., 2007).

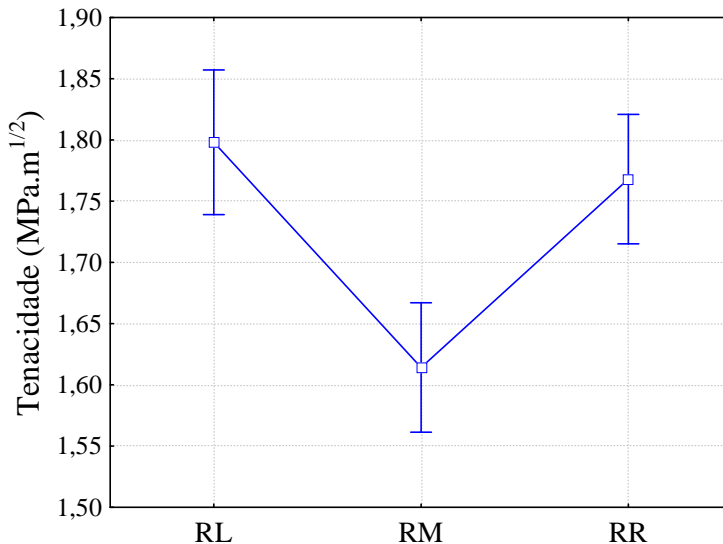


Figura 68: Tenacidade da matriz submetida aos resfriamentos lento, misto e rápido.

O teste de Tukey, mostrado na Tabela 20 mostrou que a matriz submetida ao RM teve uma tenacidade diferente à tenacidade apresentada pela matriz quando submetida ao RL e RR. O efeito do tipo de resfriamento sobre a tenacidade será discutido posteriormente, quando a tenacidade de todos os materiais for apresentada.

**Tabela 20: Teste de Tukey para a tenacidade da matriz submetida ao RL, RM e RR.**

Tipo de resfriamento		[1]	[2]	[3]
		1,80	1,61	1,77
1	Lento (RL)		0,000303	0,718015
2	Misto (RM)	0,000303		0,000860
3	Rápido (RR)	0,718015	0,000860	

### 5.3.2.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita

O efeito das partículas cristalinas de alumina e zirconita sobre a tenacidade à fratura é apresentado na Figura 69. Os resultados mostraram que as amostras submetidas ao RL apresentaram valores maiores de tenacidade quando comparadas aos materiais submetidos ao RR.

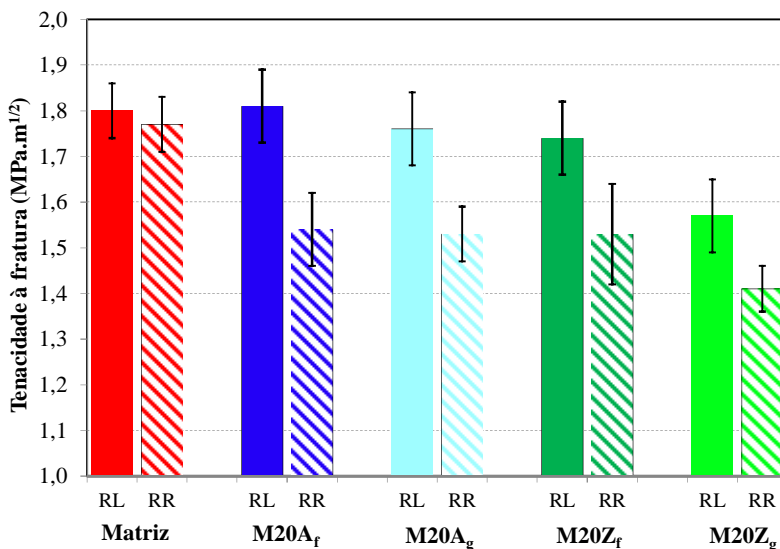


Figura 69: Tenacidade à fratura dos materiais com alumina e zirconita comparados com a matriz.

A Tabela 21 apresenta o teste de Tukey para os materiais com alumina e zirconita submetidos ao RL. Os resultados mostraram que somente a tenacidade do material M20Z<sub>g</sub> pôde ser considerada diferente da tenacidade dos outros materiais. Como se observa na Figura 61(b), os cristais de zirconita com um elevado tamanho de partícula deterioraram a microestrutura do material, gerando trincas interconectadas ao longo da matriz vítrea. Portanto, essa interconectividade de trincas microestruturais pode ter facilitado o crescimento da trinca catastrófica, quando um esforço foi realizado no material, reduzindo assim sua tenacidade.

**Tabela 21: Teste de Tukey para os materiais com alumina e zirconita submetidos ao RL.**

<b>Material</b>	<b>[1]</b> 1,80	<b>[2]</b> 1,81	<b>[3]</b> 1,76	<b>[4]</b> 1,74	<b>[5]</b> 1,57
1 Matriz		0,999122	0,916637	0,809719	0,000686
2 M20A <sub>f</sub>	0,999122		0,774905	0,621975	0,000240
3 M20A <sub>g</sub>	0,916637	0,774905		0,998505	0,003822
4 M20Z <sub>f</sub>	0,809719	0,621975	0,998505		0,011188
5 M20Z <sub>g</sub>	0,000686	0,000240	0,003822	0,011188	

Os resultados da adição de partículas cristalinas de alumina e zirconita em uma matriz vítrea de feldspato sódico não auxiliaram na tenacificação do material. O mecanismo de tenacificação por deflexão da ponta da trinca não foi observado nesse trabalho.

### 5.3.2.3 Efeito das partículas de quartzo

A Figura 70 apresenta os resultados da tenacidade dos materiais com quartzo em comparação com a tenacidade da matriz. Os resultados mostraram que o comportamento da tenacidade do material com o tipo de resfriamento não segue uma tendência clara. A maior tenacidade, para alguns tipos de materiais, foi obtida no RL e para outros materiais a maior tenacidade foi obtida no RM e no RR. Assim, é difícil definir uma relação entre a velocidade de resfriamento e a tenacidade do material.

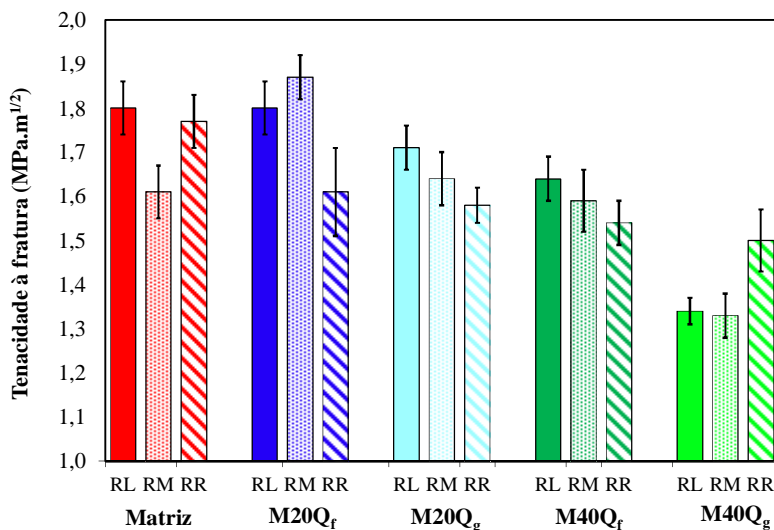


Figura 70: Tenacidade à fratura dos materiais com quartzo, comparativamente com a matriz.

Comparando somente a tenacidade dos materiais submetidos ao RL, a Figura 71 mostra que a tenacidade do material com 18,5% em volume de quartzo fino (M20Q<sub>f</sub>) foi próxima à tenacidade da matriz. Em contrapartida, a adição de 18,5% em volume de quartzo grosso (M20Q<sub>g</sub>) reduziu a tenacidade à fratura quando comparado com a matriz. Para os materiais com a incorporação de 37,6% em volume de quartzo a redução da tenacidade à fratura foi maior. Para o material M40Q<sub>g</sub> a redução da tenacidade à fratura foi de 25% quando comparada a tenacidade da matriz.

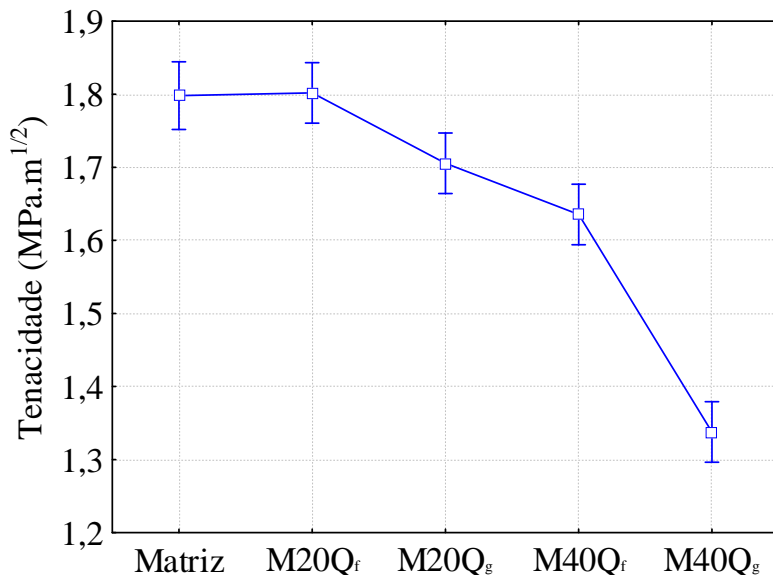


Figura 71: Resultados da tenacidade dos materiais submetidos ao RL.

Os resultados do teste de Tukey confirmam as afirmações anteriores (Tabela 22), mostrando a mesma ordem de grandeza da tenacidade da matriz e do material M20Q<sub>f</sub>, e da tenacidade do material M20Q<sub>g</sub> e M40Q<sub>f</sub>.

**Tabela 22: Teste de Tukey para os materiais com quartzo submetidos ao RL.**

Material	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
	1,80	1,80	1,70	1,64	1,34
1 Matriz		0,999953	0,034119	0,000172	0,000131
2 M20Q <sub>f</sub>	0,999953		0,015290	0,000137	0,000131
3 M20Q <sub>g</sub>	0,034119	0,015290		0,131664	0,000131
4 M40Q <sub>f</sub>	0,000172	0,000137	0,131664		0,000131
5 M40Q <sub>g</sub>	0,000131	0,000131	0,000131	0,000131	

Aqui há uma discordância em relação a outros resultados encontrados na bibliografia sobre o reforço microestrutural e consequente aumento da tenacidade provocado pelas partículas de quartzo em porcelanas triaxiais (Bragança et al., 2006). Os resultados do



presente trabalho mostraram que a incorporação de quartzo pode reduzir a tenacidade à fratura do material, não sendo observado nenhum mecanismo de tenacificação provocado por essa partícula cristalina.

### **5.3.3 Efeito das partículas cristalinas e tipo de resfriamento sobre o tamanho do defeito**

O tamanho do defeito na microestrutura do material é provavelmente o principal fator que afeta a resistência de materiais cerâmicos. Os típicos fatores de controle do tamanho do defeito microestrutural em materiais cerâmicos heterogêneos são o coeficiente de expansão térmica entre as fases, as propriedades elásticas, a fração volumétrica das diferentes fases, o tamanho das partículas cristalinas e as transformações de fase. Todos esses fatores são dependentes do processo de sinterização. Em termos de redução da resistência mecânica, a transformação de fase se torna importante quando há o quartzo.

A evolução da microestrutura de materiais cerâmicos é muito estudada durante a etapa de aquecimento e sinterização. Durante essas duas etapas as matérias primas sofrem transformações alotrópicas e também reações químicas como a desidroxilação da caulinita (~550 °C), a transformação alotrópica do quartzo (573 °C), a transformação da metacaulinita em uma estrutura do tipo espinélio (~950 a 1000 °C), reações eutéticas entre a sílica livre e os compostos ricos em alcalinos e alcalinos terrosos (~990 a 1050 °C), formação da mulita (~1075 °C) e finalmente, em uma temperatura próxima a 1200 °C, a máxima densificação é geralmente atingida em materiais porcelânicos (Carty et al., 1998).

Apesar do amplo conhecimento da evolução microestrutural durante as fases de aquecimento e sinterização, é na etapa de resfriamento do material cerâmico que a microestrutura pode sofrer danos severos, prejudicando as propriedades mecânicas do produto final. Durante a etapa de resfriamento, mais precisamente durante a transformação alotrópica do quartzo, a diferença entre o coeficiente de expansão térmica da fase vítrea e do cristal de quartzo pode provocar a geração de trincas microestruturais, aumentando dessa forma o tamanho do defeito microestrutural, tema principal desse subcapítulo.

Geralmente, o  $\alpha$  de uma matriz vítrea formada por feldspatos fica em torno de  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Por outro lado, o cristal de quartzo tem um  $\alpha$  variável entre 573°C até a temperatura ambiente, apresentando um valor médio de  $20,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (Ahrens, 1995). Essa diferença do coeficiente de expansão térmica entre o cristal de quartzo e a matriz vítrea faz com que

o cristal de quartzo tenha uma retração maior que a retração experimentada pela matriz. Conseqüentemente, a geração de trincas microestruturais foi observada em muitos trabalhos anteriores sobre a caracterização microestrutural de materiais cerâmicos que continham quartzo em sua composição, mostrando as microtrincas ao redor e/ou dentro das partículas de quartzo (Iqbal et al., 2000; Bragança et al., 2004; De Noni Jr. et al., 2008a;2009).

Como discutido no subcapítulo anterior, a equação de Griffith (Equação 37) mostra que a resistência de um material cerâmico ( $\sigma_i$ ) é inversamente proporcional a raiz quadrada do tamanho do defeito natural crítico ( $a$ ). Com isso, quanto menor o defeito presente na microestrutura do material maior será a sua resistência mecânica.

Tendo em vista que já se conhece a resistência mecânica dos materiais, estudada no subcapítulo 5.3.1; e a tenacidade, estudada no subcapítulo 5.3.2, pode-se então calcular o tamanho do defeito natural presente na microestrutura de cada material, utilizando a equação de Griffith. Porém, esse cálculo só é válido para materiais sem tensão macroscópica na sua superfície, ou seja, somente pode-se calcular o tamanho do defeito natural dos materiais submetidos ao RL, utilizando essa equação.

O cálculo do tamanho do defeito natural para materiais com tensões macroscópicas em sua superfície é um pouco mais complicado. Uma equação teórica, levando em consideração a tensão residual na superfície do material e a sua tenacidade à fratura foi obtida anteriormente (De Noni Jr., 2007). Resumidamente, a Equação 40 mostra a equação usada para o cálculo do tamanho do defeito microestrutural em materiais com tensões residuais macroscópicas.

Equação 40 
$$\sigma_R = \sigma_{R0} \sqrt{\frac{a_0}{a}} - \sigma_{res0} \left( 1 - \frac{12a}{\pi w} \right)$$

onde:

$\sigma_R$ : resistência mecânica com tensões residuais (MPa)

$\sigma_{R0}$ : resistência mecânica sem tensões residuais (MPa)

$a_0$ : tamanho do defeito natural sem tensões residuais ( $\mu\text{m}$ )

$a$ : tamanho do defeito natural com tensões residuais ( $\mu\text{m}$ )

$\sigma_{res0}$ : tensão residual na superfície durante o resfriamento lento (MPa)

$w$ : espessura do corpo de prova (mm)

Portanto, para o cálculo do tamanho do defeito natural em materiais com a presença de tensões residuais na superfície ( $a$ ) é necessário conhecer algumas variáveis, como:  $\sigma_R$ , medida experimentalmente no capítulo 3;  $\sigma_{R0}$ , medida no subcapítulo 5.3.1;  $a_0$ , calculado com a equação de Griffith, onde a tenacidade à fratura foi medida experimentalmente no subcapítulo 5.3.2;  $\sigma_{res0}$ , medida experimentalmente no capítulo 3 e  $w$ , medida experimentalmente.

Além do estudo do efeito da incorporação de cristais de quartzo, alumina e zirconita sobre o tamanho do defeito natural, o presente subcapítulo estuda o efeito do tipo de resfriamento (ou velocidade de resfriamento) sobre o tamanho do defeito natural. Em trabalho anterior, De Noni Jr. et al. observaram que o tamanho do defeito natural pode crescer com o aumento da velocidade de resfriamento do material, comportamento fortemente influenciado pela transição alotrópica do quartzo (De Noni Jr. et al., 2008b).

Nesse sentido, o cálculo do tamanho do defeito natural de Griffith torna-se a última variável a ser calculada, fechando o ciclo de caracterização das propriedades mecânicas e também finalizando o presente trabalho.

#### 5.3.3.1 Tamanho do defeito microestrutural da matriz

A Figura 72 mostra o comportamento da variação do tamanho do defeito natural com a velocidade de resfriamento para a matriz.

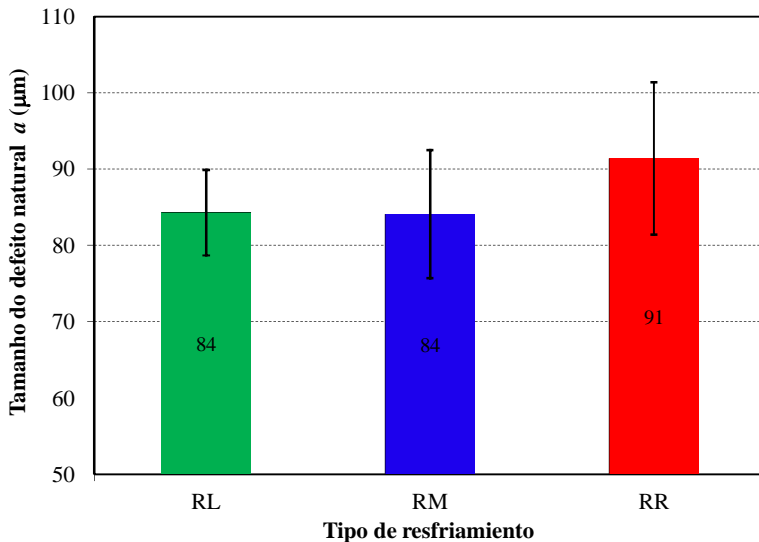


Figura 72: Variação do tamanho do defeito natural ( $a$ ) com o tipo de resfriamento utilizado.

A velocidade média dos resfriamentos utilizados durante a faixa de transformação alotrópica do quartzo, ou seja, entre 600 a 500 °C, foi de 31,2 °C/min para o RL e 187 °C/min para o RM e RR.

O teste de Tukey, aplicado aos resultados (Tabela 23), mostrou que não houve um crescimento significativo do tamanho do defeito natural com o aumento da velocidade de resfriamento. Assim, o tamanho do defeito natural, no caso da matriz, é provavelmente gerado pela diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e do cristal de quartzo (vide Figura 53). Essa diferença entre os respectivos coeficientes é independente da velocidade de resfriamento, ou seja, resfriando rapidamente ou lentamente a tensão de tração experimentada pelo cristal de quartzo será a mesma.

**Tabela 23: Teste de Tukey aplicado ao tamanho do defeito natural da matriz submetida aos três tipos de resfriamento.**

Tipo de resfriamento		[1] 84	[2] 84	[3] 91
1	Lento (RL)		0,999739	0,355626
2	Misto (RM)	0,999739		0,343973
3	Rápido (RR)	0,355626	0,343973	

### 5.3.3.2 Efeito das partículas de alumina e zirconita

A Figura 73 mostra a variação do tamanho do defeito natural calculado para os materiais com alumina e zirconita.

Os resultados mostraram que não houve incremento do tamanho do defeito natural com a adição de cristais de alumina à matriz. O tamanho do cristal de alumina também não apresentou influência sobre o tamanho do defeito natural. Em contrapartida, a adição de cristais de zirconita à matriz aumentou o tamanho do defeito natural de Griffith. Os resultados também mostraram que o tamanho do cristal de zirconita teve influência sobre o tamanho do defeito natural produzido na microestrutura. Nesse caso, quanto maior o tamanho de partícula de zirconita ( $D_{50}$ ) maior o tamanho do defeito natural ( $a$ ).

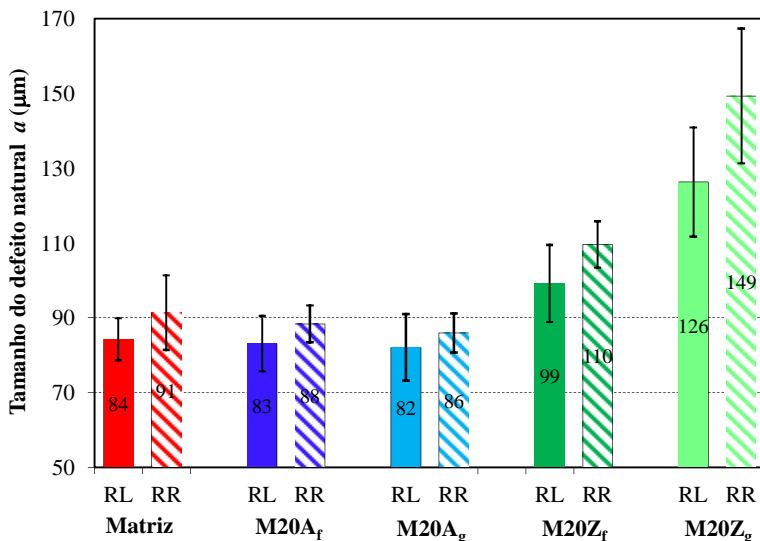


Figura 73: Variação do tamanho do defeito natural para os materiais com alumina e zirconita comparados com a matriz.

A Tabela 24 apresenta os resultados do teste de Tukey para o tamanho do defeito dos materiais com alumina e zirconita comparativamente com a matriz. Os resultados confirmam que a adição alumina não afetou o tamanho de defeito enquanto que o tamanho do defeito provocado pela adição dos cristais de zirconita foi diferente do tamanho do defeito natural da matriz e do material com alumina.

**Tabela 24: Teste de Tukey para os resultados do tamanho natural do defeito dos materiais com alumina e zirconita.**

Material	[1] 88	[2] 86	[3] 84	[4] 105	[5] 138
1 Matriz		0,987663	0,908246	0,002712	0,000119
2 M20A <sub>f</sub>	0,987663		0,996405	0,000665	0,000119
3 M20A <sub>g</sub>	0,908246	0,996405		0,000226	0,000119
4 M20Z <sub>f</sub>	0,002712	0,000665	0,000226		0,000119
5 M20Z <sub>g</sub>	0,000119	0,000119	0,000119	0,000119	

### 5.3.3.3 Efeito das partículas de quartzo

A Figura 74 apresenta o tamanho do defeito natural de Griffith nos materiais com a incorporação de quartzo. Os resultados mostraram que as partículas de quartzo influenciaram fortemente o tamanho do defeito natural da microestrutura.

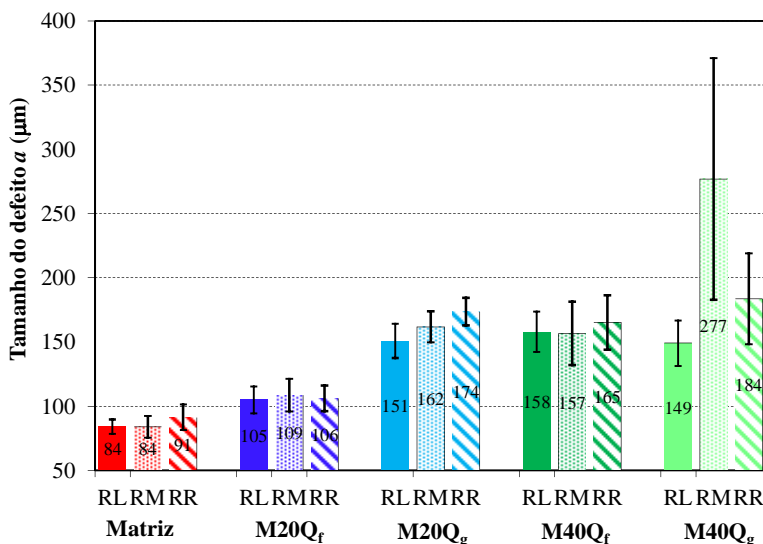


Figura 74: Tamanho do defeito natural para os materiais com quartzo comparativamente com a matriz.

A matriz apresentou o menor tamanho do defeito natural, resultado condizente com a maior resistência mecânica, a qual também foi obtida pela matriz.

A diferença entre o tamanho do defeito natural dos materiais M20Q<sub>f/g</sub> indica que o tamanho da partícula de quartzo ( $D_{50}$ ) influenciou o tamanho do defeito natural ( $a$ ), o que se comprova com a análise microestrutural das amostras (Figura 65a,b), onde as partículas maiores de quartzo geraram defeitos (trincas) maiores na microestrutura.

A incorporação de 37,6% de quartzo à matriz deteriorou fortemente a microestrutura dos materiais M40Q<sub>f/g</sub>. O maior tamanho do defeito natural foi encontrado para o material M40Q<sub>g</sub>, quando submetido ao resfriamento misto. Como estudado no capítulo 3, os materiais submetidos ao resfriamento misto não geraram tensões

residuais na superfície. Esse fator, aliado à alta fração volumétrica e ao grande tamanho do quartzo foram deletérios para a microestrutura do material. Como resultado, a resistência mecânica do material M40Q<sub>g</sub> submetido ao RM foi a menor entre todos os materiais estudados.

Os resultados calculados do tamanho do defeito natural foram comprovados pela análise da microestrutura dos materiais M40Q<sub>f/g</sub> (Figura 65c,d). Fica evidenciada que a deterioração provocada na microestrutura depende do tamanho da partícula de quartzo.

A Tabela 25 mostra o teste de Tukey realizado com o tamanho do defeito natural para os materiais com quartzo. Os resultados mostraram que a adição de 18,5% vol. de quartzo fino (M20Q<sub>f</sub>) não provocou mudança significativa no tamanho do defeito natural quando comparado com a matriz. Em contrapartida, todos os outros materiais tiveram um tamanho de defeito significativamente diferente ao da matriz.

**Tabela 25: Teste de Tukey para os resultados do tamanho natural do defeito ( $\alpha$ ) dos materiais com quartzo.**

<b>Material</b>	<b>[1]</b>	<b>[2]</b>	<b>[3]</b>	<b>[4]</b>	<b>[5]</b>
	87	107	162	160	203
1 Matriz		0,343076	0,000017	0,000017	0,000017
2 M20Q <sub>f</sub>	0,343076		0,000023	0,000025	0,000017
3 M20Q <sub>g</sub>	0,000017	0,000023		0,999817	0,001654
4 M40Q <sub>f</sub>	0,000017	0,000025	0,999817		0,000628
5 M40Q <sub>g</sub>	0,000017	0,000017	0,001654	0,000628	

O teste de Tukey, desta vez aplicado ao tipo de resfriamento (Tabela 26), mostra que o resfriamento misto foi significativamente diferente do resfriamento lento e do resfriamento rápido. Em contrapartida, não houve diferença significativa entre o tamanho do defeito natural gerado durante o resfriamento lento e o resfriamento rápido. Esse resultado foi também encontrado para o tamanho do defeito calculado para a matriz (Tabela 23).



**Tabela 26: Teste de Tukey do efeito do tipo de resfriamento sobre o tamanho natural do defeito (*a*) para os materiais com quartzo.**

Tipo de resfriamento		[1] 129	[2] 159	[3] 144
1	RL		0,001891	0,162731
2	RM	0,001891		0,217238
3	RR	0,162731	0,217238	

Fica evidente que a diferença estatística apresentada pelo resfriamento misto foi fortemente influenciada pelo material M40Q<sub>g</sub>, onde foi gerado um grande tamanho de defeito com um grande desvio padrão. Quando esse material foi excluído dos cálculos, o tipo de resfriamento não teve influência sobre o tamanho do defeito natural, como mostrado na Tabela 27. Assim, o tamanho do defeito na microestrutura foi influenciado somente pelo tipo de material.

**Tabela 27: Teste de significância para o tamanho do defeito natural (*a*) sem a presença do material M40Q<sub>g</sub>.**

Efeito	SS	df	MS	F	p
Interseção	1871338	1	1871338	5220,88	0,0000
Tipo de material	124219	3	41406	115,52	0,0000
Tipo de resfriamento	1889	2	945	2,63	0,0765
Material·Resfriamento	1486	6	248	0,69	0,6571
Erro	36560	102	358		

## 5.4 CONCLUSÕES

Nesse capítulo estudou-se o efeito da adição de cristais de quartzo, alumina e zirconita e do tipo de resfriamento sobre o comportamento das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos.

A resistência mecânica à flexão da matriz pura (~111 MPa) apresentou valores muito superiores a resistência mecânica geralmente encontrada em materiais porcelânicos (50 a 60 MPa).

A adição de cristais de alumina à matriz não influenciou a resistência mecânica à flexão. Da mesma forma, o tamanho de partícula dos cristais de alumina também não apresentou efeito sobre a resistência mecânica.

A adição de cristais de zirconita à matriz reduziu a resistência mecânica à flexão. O aumento do diâmetro médio dos cristais de zirconita reduziu a resistência mecânica à flexão. A Figura 61 mostrou que a adição dos cristais de zirconita gerou trincas na matriz, deteriorando consequentemente sua microestrutura e reduzindo assim sua resistência mecânica à flexão.

A adição de cristais de quartzo à matriz reduziu fortemente a resistência mecânica à flexão. Tanto a fração volumétrica quanto o tamanho das partículas de quartzo influenciaram a resistência mecânica. De acordo com as micrografias dos materiais com quartzo, mostrada na Figura 65, evidenciou-se que quanto maior o tamanho da partícula de quartzo maior foi o tamanho das trincas periféricas e/ou dentro das partículas cristalinas.

Conforme os resultados obtidos sobre a resistência mecânica, a matriz pura apresentou uma maior resistência à flexão. As partículas cristalinas adicionadas à matriz não incrementaram a resistência mecânica. Portanto, não foi observado nenhum tipo de reforço microestrutural nos materiais estudados.

A resistência mecânica sofreu influência do tipo de resfriamento. Quando este foi rápido, a resistência mecânica à flexão foi incrementada pela tensão residual de compressão na superfície. Toda a tensão de compressão gerada na superfície dos materiais com quartzo se traduziu em incremento de resistência mecânica. Assim, não foi observado nenhum tipo de defeito microestrutural provocado pela velocidade de resfriamento.

Com relação aos estudos realizados com a tenacidade dos materiais, não foi encontrado nenhum mecanismo de tenacificação com a adição de partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita.

Com a adição das partículas cristalinas de alumina a tenacidade do material não apresentou diferença estatística significativa. A adição dos cristais de zirconita mostrou que partículas com um grande diâmetro médio reduziram a tenacidade à fratura, comportamento explicado pelas trincas provocadas pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e as partículas de zirconita.

A adição de 18,5% em volume de quartzo à matriz não provocou grande variação na tenacidade à fratura dos materiais M20Q. Em contrapartida, a adição de 37,6% em volume de quartzo grosso afetou fortemente a tenacidade dos materiais, reduzindo a tenacidade em 25% do valor encontrado para a matriz.

Com relação aos resultados encontrados para o tamanho do defeito natural de Griffith, a matriz apresentou o menor valor quando comparado com os outros materiais.

A adição de alumina à matriz não influenciou o tamanho do defeito natural. Da mesma forma, o tamanho da partícula de alumina não teve influência sobre o tamanho do defeito provocado na microestrutura. Em contrapartida, a adição de cristais de zirconita influenciou fortemente o tamanho do defeito gerado na microestrutura. Os resultados mostraram que quanto maior o tamanho da partícula de zirconita maior o tamanho do defeito gerado na microestrutura. O cristal de alumina apresenta um coeficiente de expansão térmica um pouco maior que a matriz vítrea, proporcionando um fraco estado de compressão na matriz. Por outro lado, o cristal de zirconita apresenta um coeficiente de expansão térmica menor que o da matriz, levando a um estado de tração na matriz vítrea.

A adição de cristais de quartzo à matriz influenciou fortemente o tamanho do defeito natural. Os cristais de quartzo grosso incrementaram o tamanho do defeito natural de Griffith. O maior tamanho do defeito natural foi obtido com uma fração volumétrica de 37,6% e um  $D_{50}$  de 31  $\mu\text{m}$ . As microestruturas dos materiais com quartzo, evidenciaram que quanto maior o tamanho da partícula de quartzo, maior foi o tamanho do defeito gerado na microestrutura do material.

Resumidamente, de acordo com os resultados sobre as propriedades mecânicas estudadas nesse capítulo, encontrou-se que a adição das partículas de alumina não influenciou as propriedades mecânicas do material cerâmico. Em contrapartida, a adição dos cristais de zirconita e quartzo, com elevado tamanho de partículas, reduziram fortemente as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos.



## 6 CONCLUSÕES

No presente trabalho estudaram-se as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos formados por partículas cristalinas dispersas em uma fase vítrea homogênea. Propriedades como a tensão residual macroscópica na superfície do material, a variação do módulo de elasticidade com a temperatura, a resistência mecânica, a tenacidade e o tamanho do defeito de Griffith foram determinados e correlacionados entre si.

A simulação das tensões residuais geradas na superfície dos materiais possibilitou o conhecimento prévio do incremento da resistência mecânica do material, conhecendo somente as propriedades termomecânicas e a curva de resfriamento a qual este foi submetido. Os resultados da simulação teórica foram comparados com os resultados experimentais, medidos pelo método de relaxação de deformação por corte incremental.

Ambos os resultados, teóricos e experimentais, mostraram que o resfriamento lento e o resfriamento misto não geraram tensões residuais macroscópicas na superfície. Os cálculos térmicos mostraram que os gradientes térmicos gerados entre o centro e a superfície dos materiais foram baixos durante esses dois tipos de resfriamento, explicando assim a ausência de tensões residuais na superfície dos materiais.

Os resultados da parte mecânica dos cálculos mostraram que, para a matriz submetida ao resfriamento rápido, aproximadamente 70% de toda a tensão na superfície do material foi gerada em uma faixa de temperatura muito próxima à temperatura de transição vítrea do vidro de albita (816 °C), único constituinte da fase vítrea.

A incorporação de cristais de alumina, quartzo e zirconita reduziu as tensões residuais de compressão na superfície. Esse comportamento se explica pelas mudanças nas propriedades termomecânicas provocadas pela adição desses cristais. Para o quartzo, ambos os resultados, teórico e experimental, mostraram que o aumento da fração volumétrica de quartzo reduziu as tensões residuais; porém, a variação do tamanho da partícula de quartzo não afetou as tensões residuais macroscópicas.

A ferramenta matemática desenvolvida possibilitou o estudo das tensões durante todo o ciclo de resfriamento. Com isso, foi possível estudar o comportamento da tensão residual macroscópica na superfície do material durante a transformação alotrópica do quartzo (573 °C). Os resultados mostraram que, quanto maior a fração volumétrica de quartzo presente no material, maior foi o esforço de tração gerado na superfície do material, durante o resfriamento rápido e misto. A magnitude dessa

tensão de tração gerada na superfície do material pôde ser determinada com os cálculos teóricos. Uma tensão de tração de 19 MPa foi encontrada para o material com 40% em massa de quartzo, submetido ao resfriamento rápido.

Durante a transformação alotrópica do quartzo, quando a superfície do material fica em estado de tração, pode ocorrer simultaneamente o desprendimento dessa fase cristalina da matriz vítrea, gerando trincas na sua microestrutura. A geração de um defeito microestrutural na superfície, quando existe uma tensão de tração, pode levar a uma redução drástica nas propriedades mecânicas do material, ou até a sua fratura catastrófica. Similarmente, para os materiais com alto percentual de quartzo na composição, foram encontrados os menores valores das propriedades mecânicas estudadas.

O estudo da influência de cada propriedade termomecânica do material sobre as tensões residuais mostrou que a viscosidade foi a propriedade que mais apresentou influência sobre as tensões residuais macroscópicas. O coeficiente de expansão térmica, o módulo de elasticidade e a difusividade efetiva do material apresentaram influência semelhante sobre a tensão residual.

Com relação aos estudos sobre o módulo de elasticidade com a variação da temperatura os resultados mostraram que a composição química dos materiais alterou o módulo de elasticidade. Em contrapartida, o tipo de resfriamento empregado não teve influência sobre o módulo de elasticidade.

O comportamento do módulo de elasticidade com a adição de partículas cristalinas de quartzo à matriz foi estudado de duas formas: (i) abaixo de 573 °C e (ii) acima de 573 °C. Em temperaturas abaixo da transformação alotrópica do quartzo, os resultados do módulo de elasticidade mostraram que a histerese entre o aquecimento e o resfriamento está relacionada com o diâmetro médio das partículas de quartzo presentes na microestrutura. Em contrapartida, para temperaturas acima da transformação alotrópica do quartzo, a variação do módulo de elasticidade dos materiais entre 573 e 700 °C mostrou relação com a fração volumétrica de quartzo presente na microestrutura.

As relações encontradas entre a curva do módulo de elasticidade, a fração volumétrica de quartzo e o diâmetro médio das partículas de quartzo possibilitou estimar essas duas variáveis para um material cerâmico (porcelanato) já sinterizado, através de um ensaio simples e de baixo custo.

O estudo da temperatura máxima de ensaio do módulo de elasticidade possibilitou comprovar a relação entre o mecanismo de

abertura e fechamento das trincas, provocadas pelo quartzo, com a histerese do módulo de elasticidade.

O estudo do efeito da adição de partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita sobre as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos mostrou que as melhores propriedades mecânicas foram obtidas com a matriz pura. Esse foi o material que apresentou uma microestrutura com menor tamanho de defeito e maior tenacidade à fratura, fatores intimamente relacionados com a resistência mecânica à flexão. A resistência mecânica à flexão da matriz pura (~111 MPa) apresentou valores muito superiores a resistência mecânica geralmente encontrada em materiais porcelânicos (50 a 60 MPa).

A adição de cristais de alumina à matriz não influenciou a resistência mecânica à flexão. Em contrapartida, a adição de cristais de quartzo e zirconita à matriz reduziu a resistência mecânica à flexão. Tanto a fração volumétrica quanto o tamanho das partículas de quartzo e zirconita influenciaram a resistência mecânica. De acordo com as micrografias dos materiais com quartzo e zirconita, evidenciou-se que quanto maior o tamanho da partícula de quartzo maior foi o tamanho das trincas periféricas e/ou dentro das partículas cristalinas.

Com relação à tenacidade dos materiais, a adição de cristais de alumina não apresentou influência sobre essa propriedade mecânica. No entanto, a tenacidade à fratura foi fortemente reduzida quando partículas cristalinas de quartzo e de zirconita, com um elevado  $D_{50}$ , foram adicionadas à matriz.

Os resultados mostraram que toda a tensão de compressão gerada na superfície dos materiais com quartzo se traduziu em incremento de resistência mecânica. Assim, não foi observado nenhum tipo de incremento do defeito microestrutural provocado pelo aumento da velocidade de resfriamento.

Com relação ao tamanho do defeito de Griffith, calculado teoricamente e visualizado nas micrografias, pôde-se afirmar que a adição de cristais de alumina não influenciou o tamanho do defeito natural na microestrutura desses materiais. Em contrapartida, a adição de cristais de quartzo e zirconita influenciaram fortemente o tamanho do defeito gerado na microestrutura. Os resultados mostraram que quanto maior o tamanho dessas partículas maior o tamanho do defeito gerado na microestrutura. Portanto, os resultados mostraram uma forte relação entre a diferença do coeficiente de expansão térmica da matriz e das partículas cristalinas sobre o tamanho do defeito microestrutural.

Como resumo do estudo realizado sobre as propriedades mecânicas, evidenciou-se que a adição das partículas de alumina não

influenciou as propriedades mecânicas do material cerâmico. Em contrapartida, a adição dos cristais de zirconita e quartzo, com elevado tamanho de partícula, reduziu fortemente as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos.



## REFERÊNCIAS

ABNT. **ABNT NBR 15463:2007. Placas Cerâmicas para Revestimento - Porcelanato**: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas: 6 p. 2007.

ACIMAC. **Drying and Firing of Ceramic Tiles**. Modena, Italy: S.A.L.A. srl, 2005.

AHRENS, I. **Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants**. American Geophysical Union, 1995.

ALBARRAN, J. L.; FLORES, O.; MARTINEZ, L.; CAMPILLO, B.; SÁNCHEZ, E.; ANGELES, C. Properties of Reinforced Glass with Crystalline Particles. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 21, n. 1, p. 115-119, 2006/01/01 2006. ISSN 1042-6914. Disponível em: < <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/AMP-200060676> >. Acesso em: 2012/04/18.

ALBERO, J. L. A.; PORCAR, V. B.; FUENTES, A. B.; NAVARRO, J. E. E.; BENLLOCH, A. E.; MEDALL, F. N. **Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**. Valencia, España: AICE - ITCE, 1991.

ASAOKA, K.; KUWAYAMA, N.; TESK, J. A. Influence of Tempering Method on Residual Stress in Dental Porcelain. **J Dent Res**, v. 71, n. 9, p. 1623-7, Sep 1992. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1522297> >.

ASTM. **ASTM C674 - 88(2006) Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials**: ASTM International 2006.

\_\_\_\_\_. **ASTM E1876-09 (Physical Testing Standards and Mechanical Testing Standards) Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**: ASTM International 2009.

AUSTIN, C. R.; SCHOFIELD, H. Z.; HALDY, N. L. Alumina in Whiteware. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 29, n. 12, p. 341-354, 1946. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1946.tb11608.x> >.

AYDINER, C. C.; ÜSTÜNDAG, E. Residual Stresses in a Bulk Metallic Glass Cylinder Induced by Thermal Tempering. **Mechanics of Materials**, v. 37, n. 1, p. 201-212, 2005. ISSN 0167-6636. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167663604000456> >.

AYDINER, C. C.; ÜSTÜNDAG, E.; PRIME, M. B.; PEKER, A. Modeling and Measurement of Residual Stresses in a Bulk Metallic Glass Plate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 1, p. 82-95, 2003. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309302019403> >.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes e Baldosas Cerámicas**. 2ª. Castellón - Espanha: Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC), 2002. ISBN 84-923176-6-3.

BOCCACCINI, A. R.; EIFLER, D.; ONDRACEK, G. Determination of the Young's Modulus of Platelet Reinforced Composite Materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 207, n. 2, p. 228-233, 1996. ISSN 0921-5093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150939510156X> >.

BOCCACCINI, A. R.; FAN, Z. A New Approach for the Young's Modulus-Porosity Correlation of Ceramic Materials. **Ceramics International**, v. 23, n. 3, p. 239-245, 1997. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884296000338> >.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Aspectos Teóricos e Práticos Sobre a Resistência Mecânica de Porcelanas. **Cerâmica**, v. 50, p. 145-155, 2004. ISSN 0366-6913. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132004000200012&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132004000200012&nrm=iso) >.

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, n. 16, p. 3761-3768, 2006. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906000434> >.

BUDIANSKY, B.; CONNELL, R. J. O. Elastic Moduli of a Cracked Solid. **Int. J. Solids Structures**, v. 12, p. 81-97, 1976.

CANTAVELLA, V.; AL., E. **Evolution of Stresses and Curvatures in Porous Bodies During Cooling**. X Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico - Qualicer 2008. Castellón: Cámara oficial de comercio, industria y navegación: P.BC241-P.BC255 p. 2008.

CARSON, J. K.; LOVATT, S. J.; TANNER, D. J.; CLELAND, A. C. Thermal Conductivity Bounds for Isotropic, Porous Materials. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, n. 11, p. 2150-2158, 2005. ISSN 0017-9310. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931005000670> >.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. New York, NY: Springer Science+Business Media, LLC., 2007. ISBN 978-0-387-46270-7.

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. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x> >.

CASASOLA, R.; RINCÓN, J.; ROMERO, M. Glass–ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review. **Journal of Materials Science**, p. 1-30, 2011. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y> >.

CAVALCANTE, P. M. T.; DONDI, M.; ERCOLANI, G.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO, M.; ROCHA E ALMENDRA, E. The Influence of Microstructure on the Performance of White Porcelain Stoneware. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 953-963, 2004. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884203002256> >.

CHAPMAN, T. J.; GILLESPIE, J. W.; PIPES, R. B.; MÅNSON, J.-A. E.; SEFERIS, J. C. Prediction of Process-Induced Residual Stresses in Thermoplastic Composites. **Journal of Composite Materials**, v. 24, n. 6, p. 616-643, 1990.

CHARLES S, M. Elastic Modulus Versus Bond Length in Lanthanum Chromite Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 4, p. 353-358, 1998. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522199700143X> >.

CHARTIER, T.; MERLE, D.; BESSON, J. L. Laminar Ceramic Composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 2, p. 101-107, 1995. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0955221995930558> >.

CHMELÍK, F.; TRNÍK, A.; ŠTUBŇA, I.; PEŠIČKA, J. Creation of Microcracks in Porcelain During Firing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 13, p. 2205-2209, 2011. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911002925> >.

CLAUSER, C.; HUENGES, E. Thermal Conductivity of Rocks and Minerals. In: AHRENS, T. (Ed.). **Rock Physics and Phase Relations: a Handbook of Physical Constants**: American Geophysical Union, v.3, 1995. cap. AGU Reference Shelf, p.105-126.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Predicting Porosity Content in Triaxial Porcelain Bodies as a Function of Raw Materials Contents. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 696-701, 2008. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-2188-3> >.

CORREIA, S. L.; OLIVEIRA, A. P. N. D.; 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. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01245.x> >.

DAUDEVILLE, L.; CARRÉ, H. Thermal Tempering Simulation of Glass Plates: Inner and Edge Residual Stresses. **Journal of Thermal Stresses**, v. 21, n. 6, p. 667-689, 1998/09/01 1998. ISSN 0149-5739. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/01495739808956168> >. Acesso em: 2012/02/23.

DAVIDGE, R. **Mechanical Behaviour of Ceramics**. Cambridge University Press, 1979. ISBN 9780521219150. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=mQU9AAAAIAAJ> >.

DAVIDGE, R. W.; EVANS, A. G. The Strength of Ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 281-298, 1970. ISSN 0025-5416. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025541670900649> >.

DAVIS, H. T.; VALENCOURT, L. R.; JOHNSON, C. E. Transport Processes in Composite Media. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, n. 9-10, p. 446-452, 1975. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb19020.x> >.

DE NONI JR, A.; HOTZA, D.; CANTAVELLA, V.; SANCHEZ V., E. Influencia del enfriamiento de la etapa de cocción sobre las propiedades mecánicas del gres porcelánico. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 46, p. 163-170, 2007.

DE NONI JR., A. **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**. 2007. (Doutorado). Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, Florianópolis/SC.

DE NONI JR., A.; HOTZA, D.; CANTAVELLA, V.; VILCHES, E. S. Analysis of the Development of Microscopic Residual Stresses on Quartz Particles in Porcelain Tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 14, p. 2629-2637, 2008a. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908001994> >.

\_\_\_\_\_. Influence of Macroscopic Residual Stresses on the Mechanical Behavior and Microstructure of Porcelain Tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 13, p. 2463-2469, 2008b. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908001246> >.

\_\_\_\_\_. Effect of Quartz Particle Size on the Mechanical Behaviour of Porcelain Tile Subjected to Different Cooling Rates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 6, p. 1039-1046, 2009. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908004330> >.

DE NONI JR., A.; HOTZA, D.; CANTAVELLA, V.; VILCHES, E. S. Influence of Composition on Mechanical Behaviour of Porcelain Tile. Part II: Mechanical Properties and Microscopic Residual Stress. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 7–8, p. 1736-1743, 2010. ISSN 0921-5093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309011897> >.

DE OLIVEIRA, A. P. N.; MANFREDINI, T.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C. Sintering and Crystallization of a Glass Powder in the Li<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 3, p. 777-780, 1998. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02411.x> >.

DEHOFF, P.; ANUSAVICE, K. Tempering Stresses in Feldspathic Porcelain. **J Dent Res.**, v. 68, n. 2, p. 134-8, 1989.

\_\_\_\_\_. Analysis of Tempering Stresses in Bilayered Porcelain Discs. **J Dent Res**, v. 71, n. 5, p. 1139-44, May 1992. ISSN 0022-0345 (Print) 0022-0345 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1607429> >.

DEMETRIOU, M. D.; LAUNEY, M. E.; GARRETT, G.; SCHRAMM, J. P.; HOFMANN, D. C.; JOHNSON, W. L.; RITCHIE, R. O. A Damage-tolerant Glass. **Nat Mater**, v. 10, n. 2, p. 123-128, 2011. ISSN 1476-1122. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2930> >.

ECE, O. I.; NAKAGAWA, Z.-E. Bending Strength of Porcelains. **Ceramics International**, v. 28, n. 2, p. 131-140, 2002. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884201000682> >.

GIBERT, B.; MAINPRICE, D. Effect of Crystal Preferred Orientations on the Thermal Diffusivity of Quartz Polycrystalline Aggregates at High Temperature. **Tectonophysics**, v. 465, n. 1-4, p. 150-163, 2009. ISSN 0040-1951. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040195108005696> >.

GILABERT, F. A. **Simulación Numérica de Medios Granulares Cohesivos. Fuerzas de Contacto y su Efecto en el Empaquetamiento**. 2007. 272 (Doctor). Departamento de Electrónica y Electromagnetismo, UNIVERSIDAD DE SEVILLA, Sevilla, España.

GILABERT, F. A.; DAL BÓ, M.; CANTAVELLA, V.; SÁNCHEZ, E. Fracture Patterns of Quartz Particles in Glass Feldspar Matrix. **Materials Letters**, v. 72, n. 0, p. 148-152, 2012. ISSN 0167-577X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11015096> >.

GIORDANO, S.; COLOMBO, L. Effects of the Orientational Distribution of Cracks in Solids. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 5, p. 055503, 2007. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.055503> >.

GRIFFITH, A. A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character**, v. 221, n. 582-593, p. 163-198, January 1, 1921 1921. Disponível em: <  
<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/221/582-593/163.short> >.

HAHN, H.; KIM, K.-S.; CROMAN, R. The Effect of Cooling Rate on Residual Stress in a Thermoplastic Composite. **Journal of Composites Technology and Research**, v. 11, n. 2, p. 47-52, 1989. ISSN 1945-7537.

HAKAN, Ö. Correlations of the Temperature and Pressure Dependencies of the Elastic Constants of Zircon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 16, p. 3091-3095, 2008. ISSN 0955-2219. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908002653> >.

HARADA, R.; SUGIYAMA, N.; ISHIDA, H. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Strengthened Feldspathic Porcelain Bodies: Effects of the Amount and Particle Size of Alumina. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 17, n. 1, p. 88-98, 1996.

HASHIN, Z. Elastic Moduli of Heterogeneous Materials. **J. Appl. Mech.**, v. 29, n. 1, p. 143-50, 1962.

HASSELMAN, D. P. H.; FULRATH, R. M. Effect of Alumina Dispersions on Young's Modulus of a Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, n. 4, p. 218-219, 1965. ISSN 1551-2916. Disponível em: <  
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14720.x> >.

HAUSÖL, T.; GOMES, C. M.; BIROL, H.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Corrugated glass-ceramics from LZSA cast tapes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 12, p. 1556-1561, 2010. ISSN 0924-0136. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013610001329> >.

HEMINGWAY, B. S. Quartz; Heat Capacities from 340 to 1000 K and Revised Values for the Thermodynamic Properties. **American Mineralogist**, v. 72, n. 3-4, p. 273-279, April 1, 1987 1987. Disponível em: <  
<http://ammin.geoscienceworld.org/cgi/content/abstract/72/3-4/273> >.

HOFMEISTER, A.; WHITTINGTON, A.; PERTERMANN, M. Transport Properties of High Albite Crystals, Near-endmember Feldspar and Pyroxene Glasses, and their Melts to High Temperature. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 158, n. 3, p. 381-400, 2009. ISSN 0010-7999. Disponível em: <  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00410-009-0388-3> >.

HONDRUM, S. O. A Review of the Strength Properties of Dental Ceramics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 67, n. 6, p. 859-865, 1992. ISSN 0022-3913.

Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022391392906027>>.

HORN, K. R. V. Residual Stresses Introduced During Metal Fabrication. **Journal of Metals**, v. 197, p. 405-422 1953.

HUTCHINSON, J. Mechanisms of Toughening in Ceramics. Theoretical and applied mechanics; Proceedings of the Seventeenth International Congress, 1989. Saint-Martin-d'Heres, France; NETHERLANDS. 21-27 Aug. 1988. p.139-144.

INCROPERA, F. P.; WITT, D. P. D. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. Singapore: John Wiley & Sons, 1990.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Fired Porcelain Microstructures Revisited. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3584-3590, 1999. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02282.x> >.

\_\_\_\_\_. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3121-3127, 2000. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01692.x> >.

ISO. **ISO 13006:2012. Ceramic tiles -- Definitions, Classification, Characteristics and Marking**: ISO - International Organization for Standardization 2012.

JANG, D. Y.; WATKINS, T. R.; KOZACZEK, K. J.; HUBBARD, C. R.; CAVIN, O. B. Surface Residual Stresses in Machined Austenitic Stainless Steel. **Wear**, v. 194, n. 1, p. 168-173, 1996. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/els/00431648/1996/00000194/00000001/art06838> [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)06838-4](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(95)06838-4) >.

JAY, A. H. The Thermal Expansion of Quartz by X-Ray Measurements. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 142, n. 846, p. 237-247, October 1, 1933 1933. Disponível em: < <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/142/846/237.short> >.

KANNO, Y. Thermodynamic and Crystallographic Discussion of the Formation and Dissociation of Zircon. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 7, p. 2415-2420, 1989. ISSN 0022-2461. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF01174504> >.

KERNER, R.; PHILLIPS, J. C. Quantitative Principles of Silicate Glass Chemistry. **Solid State Communications**, v. 117, n. 1, p. 47-51, 2000. ISSN 0038-1098. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109800004038>>.

KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics / W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann.** New York : : Wiley, 1976. ISBN 0471478601. Disponível em: < <http://www.loc.gov/catdir/toc/onix06/75022248.html> >.

LAKSHANOV, D.; SINOGEIKIN, S.; BASS, J. High-temperature Phase Transitions and Elasticity of Silica Polymorphs. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 34, n. 1, p. 11-22, 2007. ISSN 0342-1791. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-006-0113-y> >.

LANDAUER, R. **The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures.** AIP, 1952. 779-784 Disponível em: < <http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.1702301> >.

LEE, B.-T.; JANG, D.-H.; KANG, I.-C.; LEE, C.-W. Relationship Between Microstructures and Material Properties of Novel Fibrous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(m-ZrO<sub>2</sub>)/t-ZrO<sub>2</sub> Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 10, p. 2874-2878, 2005. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00519.x> >.

LEMMENS, W. **Dynamic Measurements in Materials.** Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1990.

LODINS, E.; ROZENSTRAUHA, I.; KRAGE, L.; LINDINA, L.; DRILLE, M.; FILIPENKOV, V.; CHATZITHEODORIDIS, E. Characterization of Glass-ceramics Microstructure, Chemical Composition and Mechanical Properties. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 25, n. 1, p. 012015, 2011. ISSN 1757-899X. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/1757-899X/25/i=1/a=012015> >.

LU, J. **Handbook of Measurement of Residual Stresses.** Fairmont Press, 1996. ISBN 9780881732290.

MAGRINI, F.; FERRARI, R.; BRUNETTI, P. The Role of Viscosity and Surface Tension in the Firing of Glazes and Ceramic Glazes. **Cerâmica Informazione**, v. 171, 1979.

MAKISHIMA, A.; MACKENZIE, J. D. Direct Calculation of Young's Modulus of Glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 12, n. 1, p. 35-45, 1973. ISSN 0022-3093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309373900537> >.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of Microstructure on Mechanical Properties of Porcelain Stoneware. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 15, p. 3063-3069, 2010. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522191000333X> >.



MCMMASTER, R. A. Fundamentals of Tempered Glass. In: (Ed.). **Proceedings of the 49th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings**: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.193-206. ISBN 9780470310533.

MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; ANDRADE, A. M.; CARVALHO, J. C.; D.GOUVÊA. Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 1, p. 24-32, 2002.

MITCHELL, B. S. **An Introduction to Materials Engineering and Science: for Chemical and Materials Engineers**. Canada: John Wiley & Sons, 2004. 954 ISBN 9780471436232.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. Wiley, 2002. ISBN 9780471204541. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=w8WYQgAACAAJ> >.

MUNRO, M. Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, p. 1919-1928, 1997. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x> >.

NARAYANASWAMY, O. S.; GARDON, R. Calculation of Residual Stresses in Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 10, p. 554-558, 1969. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb09163.x> >.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. Madrid, Spain: CSIC, 2003. ISBN 84.00.08158-7.

NEVES, E.; POFFO, E. D.; FREDEL, M. C.; RIELLA, H. G.; ALARCON, O. E. Effect of Addition of Na<sub>2</sub>O in Viscosity and Devitrification of the Glass Obtained from Fly Ash Li<sub>2</sub>O. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 534-537, 1998.

NORTON, F. H. **Elements of Ceramics**. Addison-Wesley Press, 1952. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=L tTAAAAMAAJ> >.

OHNO, I.; HARADA, K.; YOSHITOMI, C. Temperature Variation of Elastic Constants of Quartz Across the  $\alpha$  -  $\beta$  Transition. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 33, n. 1, p. 1-9, 2006. ISSN 0342-1791. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-005-0008-3> >.

OHYA, Y.; TAKAHASHI, Y.; MURATA, M.; NAKAGAWA, Z.-E.; HAMANO, K. Acoustic Emission from a Porcelain Body During Cooling. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 445-448, 1999. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb20083.x> >.

OJOVAN, M. I. Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2008, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1155/2008/817829> >.

OLIVEIRA, A. P. N. D.; VILCHES, E. S.; SOLER, V. C.; VILLEGAS, F. A. G. Relationship between Young's modulus and temperature in porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 11, p. 2853-2858, 2012. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911004870> >.

PEREIRA, A. H. A.; VENET, M.; TONNESEN, T.; RODRIGUES, J. A. Desenvolvimento de um Equipamento para a Caracterização Não-destrutiva dos Módulos Elásticos de Materiais Cerâmicos. **Cerâmica**, v. 56, p. 118-122, 2010.

PRIME, M. B. Residual Stress Measurement by Successive Extension of a Slot: The Crack Compliance Method. **Applied Mechanics Reviews**, v. 52, n. 2, p. 75-96, 1999. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1115/1.3098926> >.

PYDA, W. The Relation Between Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Spherical Yttria-zirconia Powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 2-3, p. 121-127, 1997. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221996001914> >.

QUINN, J. B.; SUNDAR, V.; LLOYD, I. K. Influence of Microstructure and Chemistry on the Fracture Toughness of Dental Ceramics. **Dental Materials**, v. 19, n. 7, p. 603-611, 2003. ISSN 0109-5641. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564103000022> >.

QUIROGA, A. S. **Course of Elasticity**. Madrid: Bellisco 1990.

RAHAMAN, M. **Ceramic Processing and Sintering**. New York: Basel: Marcel Dekker Inc., 2003.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. M. Dekker, 1992. ISBN 9780824786342. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=TSsR-orZAI4C> >.

ROEBBEN, G.; BOLLEN, B.; BREBELS, A.; VAN HUMBEECK, J.; VAN DER BIEST, O. Impulse Excitation Apparatus to Measure Resonant Frequencies, Elastic Moduli, and Internal Friction at Room and High Temperature. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 12, p. 4511-4515, 1997. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1148422> >.

ROESLER, J.; HARDERS, H.; BAEKER, M. **Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites**. Springer, 2010. ISBN 3642092527. Disponível em: <

<http://www.amazon.ca/exec/obidos/redirect?tag=citeulike09-20&path=ASIN/3642092527> >.

ROUXEL, T. Elastic Properties and Short-to Medium-range Order in Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 10, p. 3019-3039, 2007. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01945.x> >.

RUSSELL, J. K.; GIORDANO, D.; DINGWELL, D. B. High-temperature Limits on Viscosity of Non-Arrhenian Silicate Melts. **American Mineralogist**, v. 88, n. 8-9, p. 1390-1394, Aug-Sep 2003. ISSN 0003-004X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000184939900024 >.

SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MORENO, A. Porcelain Tile: Almost 30 Years of Steady Scientific-technological Evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831-845, 2010. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209004416> >.

SÁNCHEZ, E.; IBÁÑEZ, M. J.; GARCÍA-TEN, J.; QUEREDA, M. F.; HUTCHINGS, I. M.; XU, Y. M. Porcelain Tile Microstructure: Implications for Polished Tile Properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 13, p. 2533-2540, 2006. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221905005418> >.

SCARFE, C. M.; CRONIN, D. J. Viscosity-temperature Relationships of Metls at 1atm in the System Diopside-Albite. **American Mineralogist**, v. 71, n. 5-6, p. 767-771, 1986.

SCHABBACH, L. M.; BERNARDIN, A. M.; FREDEL, M. C. Utilização da Espectrofotometria no Estudo da Influência do Percentual de Zirconita na Opacificação de um Esmalte Transparente. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 35-37, 2002.

SCHILLING, F. R.; HAUSER, M.; SINOGEIKIN, S. V.; BASS, J. D. Compositional Dependence of Elastic Properties and Density of Glasses in the System Anorthite-Diopside-Forsterite. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 141, n. 3, p. 297-306, 2001. ISSN 0010-7999. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s004100100253> >.

SCHNEIDER, S. J. **Engineering Properties of Glass-ceramics, Engineered Materials Handbook**. USA ASM International, 1991.

SELSING, J. Internal Stresses in Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 8, p. 419-419, 1961. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15475.x> >.

SHAW, L. L. Thermal Residual Stresses in Plates and Coatings Composed of Multi-layered and Functionally Graded Materials. **Composites Part B-Engineering**, v. 29, n. 3, p. 199-210, 1998. ISSN 1359-8368. Disponível em: < [Go to ISI://000073897700001](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221903006903) >.

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, n. 8, p. 2357-2366, 2004. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221903006903> >.

STEINBRECH, R. W. Toughening Mechanisms for Ceramic Materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, n. 3, p. 131-142, 1992. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522199290026A> >.

ŠTUBŇA, I.; KOZÍK, T.; HANIC, F. Young's Modulus and Mechanical Strength of Porcelain at the Firing in the Cooling Stage. **Ceramics International**, v. 18, n. 5, p. 353-354, 1992. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288429290085R> >.

ŠTUBŇA, I.; TRNÍK, A.; VOZÁR, L. Thermomechanical Analysis of quartz Porcelain in Temperature Cycles. **Ceramics International**, v. 33, n. 7, p. 1287-1291, 2007. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884206001866> >.

TODD, R. I.; BOCCACCINI, A. R.; SINCLAIR, R.; YALLEE, R. B.; YOUNG, R. J. Thermal Residual Stresses and Their Toughening Effect in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Platelet Reinforced Glass. **Acta Materialia**, v. 47, n. 11, p. 3233-3240, 1999. ISSN 1359-6454. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499001779> >.

TRIBAUDINO, M.; ANGEL, R.; CÁMARA, F.; NESTOLA, F.; PASQUAL, D.; MARGIOLAKI, I. Thermal Expansion of Plagioclase Feldspars. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 160, n. 6, p. 899-908, 2010. ISSN 0010-7999. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-010-0513-3> >.

TSUNEYUKI, S.; AOKI, H.; TSUKADA, M.; MATSUI, Y. Molecular-dynamics Study of the  $\alpha$  to  $\beta$  Structural Phase Transition of Quartz. **Physical Review Letters**, v. 64, n. 7, p. 776-779, 1990. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.64.776> >.

TUTLUOGLU, L.; KELES, C. Mode I Fracture Toughness Determination with Straight Notched Disk Bending Method. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, v. 48, n. 8, p. 1248-1261, 2011. ISSN 1365-1609. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1365160911001687> >.

VALERIE, P. Effect of Alumina Concentration on the Thermal Diffusivity of Dental Porcelain. **Journal of Dentistry**, v. 17, n. 6, p. 290-294, 1989. ISSN 0300-5712. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0300571289900420> >.

WANG, M.; PAN, N. Predictions of Effective Physical Properties of Complex Multiphase Materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 63, n. 1, p. 1-30, 2008. ISSN 0927-796X. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X08000673> >.

WARSHAW, S. I.; SEIDER, R. Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 7, p. 337-343, 1967. ISSN 1551-2916. Disponível em: <  
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15128.x> >.

WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Cleveland, OH: CRC Press, 1974.

WEBB, S.; KNOCHE, R. The Glass-transition, Structural Relaxation and shear Viscosity of Silicate Melts. **Chemical Geology**, v. 128, n. 1-4, p. 165-183, 1996. ISSN 0009-2541. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009254195001719> >.

WIEDERHORN, S. M. Brittle Fracture and Toughening Mechanisms in Ceramics. **Annual Review of Materials Science**, v. 14, n. 1, p. 373-403, 1984. Disponível em: <  
<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.ms.14.080184.002105> >.

XU, C. Effects of Particle Size and Matrix Grain Size and Volume Fraction of Particles on the Toughening of Ceramic Composite by Thermal Residual Stress. **Ceramics International**, v. 31, n. 4, p. 537-542, 2005. ISSN 0272-8842. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288420400389X> >.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JR., A. R. Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. **Cerâmica**, v. 37, n. 247, p. 7-16, 1991. Disponível em: <  
[www.lamav.ufscar.br/artpdf/c37m.pdf](http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/c37m.pdf) >.



## ANEXO A – Dedução da equação do tamanho natural com tensões residuais na superfície do material

### A-1 Fator de intensidade de tensões

O fator de intensidade de tensões em presença de tensões residuais pode-se escrever como:

$$\text{Equação 41} \quad K_{IC} = K_{IC0} - K_{Ire}$$

$$\text{Equação 42} \quad K_{Ire} = \frac{Y}{\pi\sqrt{a}} \int_0^a \sigma_{re}(z)g(z)dz$$

onde  $g(z)$  é a função de Green, que se escreve como:

$$\text{Equação 43} \quad g(z) = \frac{2a}{\sqrt{a^2 - z^2}}$$

No caso de uma fissura que se encontra na superfície da peça tem-se:

$$Y=1.985$$

Integração numérica de  $K_{Ire}$

Fazendo o câmbio de variável, tem-se:

$$\text{Equação 44} \quad z = ax$$

Tem-se:

$$\begin{aligned} \text{Equação 45} \quad K_{Ire} &= \frac{Y}{\pi\sqrt{a}} \int_0^1 \sigma_{re}(ax) \frac{2a}{\sqrt{a^2 - a^2x^2}} adx = \frac{2Ya}{\pi\sqrt{a}} \int_0^1 \frac{\sigma_{re}(ax)}{\sqrt{1-x^2}} dx \\ K_{Ire} &= \frac{2Y\sqrt{a}}{\pi} \int_0^1 \frac{\sigma_{re}(ax)}{\sqrt{1-x^2}} dx \end{aligned}$$

A integral que aparece na Equação 45 se resolveu mediante o método de Gauss-Chevyshev.

$$\text{Equação 46} \quad \int_0^1 \frac{f(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx = \frac{\pi}{2(2n-1)} \left( 2 \sum_{i=1}^n f \left( \cos \left( \frac{(2i-1)\pi}{2(2n-1)} \right) \right) + f(0) \right)$$

### A-2 Perfil de tensões linear

As tensões residuais podem ser escritas como:

$$\sigma_{re} = -E \sum_{k=2}^{\infty} \lambda_k P_k(\chi)$$

Equação 47

onde

$$\chi = \frac{2z-h}{h}$$

Onde o  $\chi$  é a distância (adimensional) desde o centro do corpo de prova. Se considerarmos unicamente um termo da Equação 47 temos:

$$\sigma_{re} = -E \lambda_2 P_2(\zeta)$$

onde

Equação 48

$$P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}$$

então

$$\sigma_{re} = -\frac{E \lambda_2}{2} (3\zeta^2 - 1)$$

A tensão residual na superfície é dada por:

$$\text{Equação 49} \quad \sigma_{re0} = -\frac{E \lambda_2}{2} (3-1) = -E \lambda_2$$

e



Equação 50

$$\sigma_{re} = \frac{\sigma_{re0}}{2} (3\zeta^2 - 1)$$

$$\sigma_{re} = \frac{\sigma_{re0}}{2} \left( 3 \left( \frac{2z-h}{h} \right)^2 - 1 \right)$$

Fazendo um desenvolvimento em série de Taylor em função ao ponto  $z=0$ , e ficando somente com o termo linear tem-se:

Equação 51

$$\sigma_{re} = \sigma_{re0} \left( 1 - \frac{6z}{h} \right)$$

Da Equação 45 temos:

Equação 52

$$K_{Ire} = \frac{2Y\sqrt{a}}{\pi} \sigma_{re0} \int_0^1 \frac{1 - \frac{6ax}{h}}{\sqrt{1-x^2}} dx$$

$$K_{Ire} = \frac{2Y\sqrt{a}}{\pi} \sigma_{re0} \frac{\pi h - 12a}{2h}$$

$$K_{Ire} = \sigma_{re0} Y \sqrt{a} \frac{\pi h - 12a}{\pi h}$$

Por outro lado, a tenacidade à fratura do corpo de prova com tensões residuais pode ser escrita como:

Equação 53

$$K_{IC} = \sigma_R Y \sqrt{a}$$

E a tenacidade dos corpos de prova sem tensões residuais:

Equação 54

$$K_{IC0} = \sigma_{R0} Y \sqrt{a_0}$$

Da Equação 41, Equação 53 e Equação 54, temos:

Equação 55 
$$\sigma_R Y\sqrt{a} = \sigma_{R0} Y\sqrt{a_0} - \sigma_{re0} Y\sqrt{a} \frac{\pi h - 12a}{\pi h}$$

Simplificando chega-se finalmente a:

Equação 56 
$$\sigma_R = \sigma_{R0} \sqrt{\frac{a_0}{a}} - \sigma_{re0} \frac{\pi h - 12a}{\pi h}$$

$$\sigma_R = \sigma_{R0} \sqrt{\frac{a_0}{a}} - \sigma_{re0} \left( 1 - \frac{12a}{\pi h} \right)$$

