

Deyse Gonzaga Gomes Delavi

**ESTUDO DO DESENVOLVIMENTO DE TENSÕES RESIDUAIS
MACROSCÓPICAS E DO COMPORTAMENTO À FRATURA
DE PORCELANATOS**

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/UNESC:

Agenor De Noni Jr

Supervisor/UJI:

Francisco Javier García Ten

Florianópolis

18/03/2016

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

Delavi, Deyse Gonzaga Gomes

Estudo do desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e do comportamento à fratura de porcelanatos / Deyse Gonzaga Gomes Delavi; orientador, Dachamir Hotza ; coorientador, Agenor De Noni Jr. - Florianópolis, SC, 2016. 128 p.

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. Tensão residual. 3. Porcelanato. 4. Fratura. 5. Resistência mecânica. I. Hotza, Dachamir. II. De Noni Jr., Agenor. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Deyse Gonzaga Gomes Delavi

**ESTUDO DO DESENVOLVIMENTO DE TENSÕES RESIDUAIS
MACROSCÓPICAS E DO COMPORTAMENTO À FRATURA
DE PORCELANATOS**

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, 18 de março de 2016.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
UFSC

Prof. Agenor De Noni Junior, Dr.
UNESC

Prof. Fco. Javier García Ten, Dr.
ITC - Espanha

Prof. Anselmo Ortega Boschi, Dr.
UFSCar

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, Dr.
UFSC

Prof. Marcelo Dal Bó, Dr.
IFSC

Prof. Antonio Pedro Novaes de
Oliveira, Dr.
UFSC

Esta tese é o resultado da influência dos valores, perseverança e caráter que os meus pais me ensinaram e da coragem, segurança e cumplicidade que meu esposo me proporcionou. Por isso, dedico esta obra à minha mãe, Rosinete, ao meu pai, Dilnei, e ao meu esposo Leandro que amo tanto. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui.

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:

- À minha família, meu pai (Dilnei Mendes Gomes), minha mãe (Rosinete Gonzaga Gomes), meu irmão (Francisco Gonzaga Gomes) e meu esposo (Eder Leandro Delavi);

- Ao Professor Dachamir Hotza, pela orientação desde o mestrado até o doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais;

- Ao professor Agenor De Noni Junior, pela amizade, incentivo, calma, pelas conversas e seu profundo conhecimento e pela coorientação desde o mestrado.

- Ao Professor Fco. Javier García, por participar de uma fase importantíssima em minha vida;

- Às colegas de estudos na UFSC (Carla, Ida, Denise, Karine e Tatiana) e aos de trabalho no ITC (Maria Rosa Pérez, Marisa Soriano, Carmen Moreda, Maria José Vicente, Javier Montolio, Monica Vicent, Alberto Escrig, Paqui Quereda) em especial a Alejandro Saburit.

- Às amigas Larissa Bortolato e Rejane Vieira.

- A Adriano Pavanatti "*por las clases de español*".

- À 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, pela prontidão e auxílio na parte burocrática;

- Finalmente, ao mais importante, agradeço a Deus, meu Pai, Criador e Salvador.

- *Eu sei como ele conseguiu.*

Todos perguntaram:

- *Pode nos dizer como?*

- *É simples*, respondeu Einstein.

- *Não havia ninguém ao seu redor, para lhe dizer que não seria capaz.*

(Albert Einstein)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a geração das tensões residuais macroscópicas e sua influência sobre a resistência mecânica e o comportamento à fratura de revestimentos cerâmicos tipo porcelanato. Para os porcelanatos laboratoriais, foi empregada uma composição de 52,8% feldspato, 31% de caulim e 16,2% de quartzo (% mássico). As tensões residuais foram medida pelo método *Strain Relaxation Slotting Method* (SRSM). O presente trabalho foi dividido em três partes. Na primeira parte, o desenvolvimento de tensões residuais em diferentes velocidades de resfriamentos foi estudado para porcelanatos laboratoriais. Mostrou-se que a velocidade de resfriamento, em altas temperaturas, influencia fortemente as tensões residuais geradas na superfície. As maiores tensões residuais de compressão foram encontradas para os resfriamentos rápidos realizados a $T_{\text{máx}}$ de 800°C. Temperaturas inferiores, como a de transformação alotrópica do quartzo, não apresentaram influências significativas no desenvolvimento das tensões residuais. Na segunda parte, estudou-se a influência das propriedades do material na geração de tensões residuais em porcelanatos laboratoriais. Dentre as propriedades estudadas, o tamanho de partícula do quartzo e a espessura do corpo de prova foram as que apresentaram maior influência sobre o incremento nas tensões residuais e na resistência mecânica à flexão. Para a variação do tamanho de partícula do quartzo, foi encontrado que as partículas menores desenvolvem maior compressão na superfície do material incrementando a resistência mecânica. Para a variação da espessura do material, corpos de prova com maiores espessuras, na etapa do resfriamento, apresentam maior gradiente térmico entre a superfície e o centro da peça, comprimindo a superfície e aumentando a resistência mecânica. Com as demais propriedades, porosidade e tamanho do poro, coeficiente de expansão térmica e fase vítrea, constatou-se que o aumento da tensão de compressão na superfície do material nem sempre é convertido em aumento na resistência mecânica. Na terceira parte, foi realizado um estudo sobre a influência das tensões residuais macroscópicas no comportamento à fratura de porcelanatos industriais. As peças, provenientes de diferentes empresas, foram submetidas a ensaios de flexão e seu comportamento à fratura foi analisado. Os resultados mostraram que peças que apresentaram perfis de tensões não parabólicos e assimétricos desenvolveram comportamento inadequado à fratura. Para essas peças, o ajuste das deformações experimentais, no ensaio de medidas de tensões residuais, exige a utilização de polinômios

de Legendre maior que grau 2. Ainda nesse capítulo, verificou-se que as peças tensionadas com resfriamento rápido apresentaram fratura não retilínea, enquanto que as peças provenientes de resfriamento lento (não tensionadas) mostraram fratura linear.

Palavras-Chave: Tensões residuais, porcelanato, fratura, resistência mecânica.

ABSTRACT

This work aims to study the generation of macroscopic residual stresses and their influence on mechanical strength and cutting behavior in Porcelain stoneware tiles. For laboratory porcelain a composition of 52.8% feldspar, 31% kaolin and 16.2% quartz was used (by mass). The residual stress was measured by SRSM method. This study was divided into three parts. In the first part, the development of residual stresses at different cooling rates was studied for laboratory porcelain. It was shown that the cooling rate at high temperature strongly influences the residual stresses generated on the surface. The highest residual compressive stresses were found for rapid cooling performed around T_{\max} 800°C. Lower temperatures, such as the allotropic transformation of quartz, had no significant influence on the development of residual stresses. In the second part, the influence of the material properties on the generation of residual stresses in laboratory porcelain was studied. Among the properties analyzed, the particle size of quartz and the thickness of the specimen showed the greatest influence on the increase in residual stresses and mechanical strength. For the variation of the particle size of quartz, it was found that the smaller particles develop higher compression on the material surface increasing the mechanical strength. Regarding thickness variation of the material, samples with larger thickness in the cooling step have a higher thermal gradient between the surface and the center of the piece, compressing the surface and increasing the mechanical strength. For other properties, porosity and pore size, coefficient of thermal expansion and glass phase, it was found that increased compressive stress on the surface of the material is not always converted into increased mechanical strength. The third part was a study about the influence of macroscopic residual stresses on the fracture behavior of industrial porcelain. Pieces from different industries were submitted to a bending test and the fracture behavior was analyzed. The results showed that pieces with a non-parabolic and asymmetrical stress developed an inadequate fracture behavior. For those pieces, the fit of the experimental deformation, in the residual stress measures, require the use of Legendre polynomials of degree greater than 2. Still in this chapter, it was found that the stressed pieces with rapid cooling showed no rectilinear fracture whereas the (non-stressed) pieces from slow cooling showed a linear fracture.

Keywords: Residual stress, porcelain stoneware tile, fracture, mechanical strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do tamanho de partícula dos quartzos utilizados...	34
Figura 2 – Representação esquemática da deformação do corpo de prova durante o ensaio de medida das tensões residuais macroscópicas.	37
Figura 3 – Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental.	37
Figura 4 – Mecanismo de geração de tensões residuais macroscópicas, (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.	40
Figura 5 – Posicionamento dos termopares para leitura da temperatura.	41
Figura 6 – Aparato experimental para resfriamentos rápidos fora do forno: placa refratária e corpos-de-prova (P1), suporte refratário (P2), ventiladores laterais (P3) e distribuidor de ar comprimido (P4).	42
Figura 7 – Representação dos ciclos de queima com diferentes velocidades de resfriamento.	43
Figura 8 – Representação dos ciclos de queima com resfriamento sem patamar de quartzo (R/CP) e com patamar (R/SP).	44
Figura 9 – Representação esquemática dos resfriamentos utilizados: R-STD, R-1000, R-900, R-800 e R-L.	45
Figura 10 – Influência da velocidade de resfriamento nas tensões residuais macroscópicas.	46
Figura 11 – Incremento da resistência mecânica à flexão ($\sigma_f - \sigma_0$) em função da tensão residual na superfície (σ_{sfc}).	47
Figura 12 – Micrografias para resfriamento rápido (R-STD) com: baixo (esquerda) e médio nível de ampliação (direita): quartzo (Q) e poros (P). .	47
Figura 13 – Micrografias para resfriamento lento (R-L) com: baixo (esquerda) e médio nível de ampliação (direita): quartzo (Q) e poros (P). .	48
Figura 14 – Micrografias para resfriamento dentro do forno (R-DF) com: baixo (esquerda) e médio nível de ampliação (direita): quartzo (Q) e poros (P).	48
Figura 15 – Perfil de tensões residuais para resfriamentos com e sem patamar de quartzo.	49
Figura 16 – Perfil de tensões residuais para os resfriamentos: R-STD, R-1000, R-900, R-800, R-L.	50
Figura 17 – Tensão residual em função da temperatura de quenching.	50
Figura 18 – Difrações de raios-X para as composições com variações do tamanho de quartzo.	57
Figura 19 – Difrações de raios-X comparativas dos picos entre 20-35 graus.	58

Figura 20 – Variação da resistência mecânica em função do tamanho de partícula do quartzo.	58
Figura 21 – Variação da tensão residual em função: (a) do tamanho de quartzo e (b) da resistência mecânica (RM).	60
Figura 22 – Micrografia da composição CQ-2: poro (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA) e mulita + vidro de caulinita (M+VC).	61
Figura 23 – Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) partículas remanescentes de albita (A); (b) vidro de albita (VA); (c) partículas de quartzo; (d) predomínio de mulita+vidro de caulinita (M+VC).	62
Figura 24 – Micrografia da composição CQ-1: poro (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA) e mulita + vidro de caulinita (M+VC).	63
Figura 25 – Micrografia da composição CQ-4: poro (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA) e mulita + vidro de caulinita (M+VC).	64
Figura 26 – Seção transversal das amostras: a) C2-3; (b) C5-3; (c) C7-3 e (d) distribuição dos tamanhos dos poros	65
Figura 27 – Variação da resistência mecânica em função da área ocupada pelos poros: CQ-2 (●) e composições com coque (●)	66
Figura 28 – Variação do módulo de Weibull em função da área ocupada pelos poros.	67
Figura 29 – Seção transversal das amostras: a) C5-1, b) C5-2, c) C5-3 e..	68
Figura 30 – Distribuição de tamanhos dos poros: C5-1, C5-2, C5-3 e C5-4.	69
Figura 31 – Variação da resistência mecânica em função do tamanho médio do coque: CQ-2 e composições com coque.	69
Figura 32 – Redução da resistência mecânica em função do tamanho do poro. (Valores em parênteses indicam a área ocupada pelos poros)	70
Figura 33 – Variação da tensão residual em função do tamanho dos poros.	71
Figura 34 – Variação da resistência mecânica e da tensão residual em função da espessura dos corpos de prova.	72
Figura 35 – Distribuição do tamanho de partículas para quartzo e refratário de cordierita.	73
Figura 36 – Curva dilatométrica para as composições CQ-2 (—) e COR (- -).	74
Figura 37 – Difrações de raios-X para CQ-2 (—) e COR (—).	75
Figura 38 – Seção transversal das amostras CQ-2 (esquerda) e COR (direita) vista ao MEV e análise de EDX.	76
Figura 39 – Seção transversal da amostra CQ-2 vista ao MEV: identificação e análise de EDX.	77
Figura 40 – Seção transversal da amostra COR observada por MEV: identificação e análise de EDX.	78
Figura 41 – Difrações de raios-X para CQ-2 (—), CK-5 (—) e Fd-K (—).	80

Figura 42 – Seção transversal da amostra Fd-K observada por MEV: área próxima à superfície do corpo de prova (esquerda) e área central do corpo de prova (direita). Análise de EDX das áreas identificadas nas micrografias.	81
Figura 43 – Seção transversal da amostra CK-5 observada por MEV: área próxima à superfície do corpo de prova (esquerda) e área central do corpo de prova (direita). Análise EDX das áreas identificadas nas micrografias.	82
Figura 44 – Seção transversal de CQ-2 observada por MEV e análise de EDX.	83
Figura 45 – Variação do conteúdo dos óxidos de Al, Si, Na e K com a distância da superfície.	84
Figura 46 – Variação do coeficiente de expansão térmica: Fd-K, CK-5 e CQ-2.	85
Figura 47 – Perfil de tensão residual para a composição CK-5.	86
Figura 48 – Cortes defeituosos em porcelanatos: (a) com cortador manual e (b) com cortador de disco a úmido.	90
Figura 49 – Cortador manual do tipo rubi.	91
Figura 50 – Equipamento para ensaio de flexão.	92
Figura 51 – Divisão da peça industrial P2 em corpos de prova de 15x15 cm: vista inferior.	93
Figura 52 – Representação dos ciclos de queima empregados: (---) P5-Lento e (· ·) P5-600°C.	95
Figura 53 – Comportamento à fratura das peças (20x40 cm) sem entalhe: (a) PO cortador manual e (b) PO máquina universal de ensaios; (c) P1 cortador manual e (d) P1 máquina universal de ensaios.	96
Figura 54 – Comportamento à fratura das peças (15x15 cm) sem entalhe: coluna da esquerda em cortador manual e coluna da direita na máquina universal de ensaios; (a e b) PO; (c e d) P1; (e e f) P2.	97
Figura 55 – Comportamento à fratura de P1 (15x15 cm) em máquina universal de ensaios: (a) sem entalhe e (b) com entalhe de 0,2 mm.	98
Figura 56 – Comportamento à fratura de P2 (15x15 cm) em máquina universal de ensaios: (a) sem entalhe, (b) com entalhe de 0,2 mm, (c) 0,3 mm e (d) 0,4 mm.	99
Figura 57 – Comportamento tensão x deformação: (—) P1 entalhe de 0,2 mm; P2: (=) sem entalhe; (- ·) entalhe de 0,2 mm; (""") 0,3 mm e (---) 0,4 mm.	100
Figura 58 – Perfil de tensão residual: (- -) P1, (---) P2, e (—) PO.	101
Figura 59 – Comportamento à fratura P5-Lento e P5-600.	102
Figura 60 – Comportamento tensão-deformação do ensaio de flexão.	103
Figura 61 – Topografia para P5-Lento.	104
Figura 62 – Topografia para P5-600.	104
Figura 63 – Perfil de tensão residual: P1, P2, POSE e PO.	109
Figura 64 – Ajustes das deformações: P1, P2, POSE e PO.	110

Figura 65 – Perfil de tensões residuais para CQ-1, CQ-2 e CQ-4.	111
Figura 66 – Ajuste das deformações das composições com diferentes tamanhos de quartzo: deformações experimentais; deformações teóricas.	112
Figura 67 – Perfil de tensão residual para a composição CK-5.	112
Figura 68 – Ajuste das deformações para a composição CK-5: deformações experimentais; deformações teóricas.	113
Figura 69 – Resíduos para a composição CK-5.	113
Figura 70 – Perfil de tensões para resfriamento rápido com patamar: 6 min e 12 min.	114
Figura 71 – Perfil de tensões residuais para P5-Lento e P5-600°C.	114
Figura 72 – Ajuste das deformações experimentais às teóricas para P5-Lento e P5-600°C.	115
Figura 73 – Gráfico de resíduos: P5-Lento e P5-600°C.	115

LISTA DE QUADROS

Tabela 1 – Composição química e mineralógica das matérias-primas (% massa).....	33
Tabela 2 – Tamanhos médios dos quartzos utilizados.....	33
Tabela 3 – Resultados obtidos para os ensaios realizados com diferentes velocidades de resfriamento.....	46
Tabela 4 – Diâmetros médios dos quartzos utilizados.....	55
Tabela 5 – Distribuição granulométrica do coque.....	55
Tabela 6 – Composição de minerais para a composição com cordierita.....	56
Tabela 7 – Composição de minerais para a composição com K_2CO_3 e feldspato de potássio.....	56
Tabela 8 – Resultados experimentais das composições para diferentes tamanhos de quartzo.....	57
Tabela 9 – Parâmetros do módulo de Weibull para composições para diferentes tamanhos de quartzo.....	59
Tabela 10 – Caracterizações mecânicas das composições para diferentes percentuais de coque.....	65
Tabela 11 – Parâmetros do módulo de Weibull para as composições para diferentes tamanhos de poros.....	66
Tabela 12 – Caracterizações mecânicas das composições com diferentes tamanhos de poros.....	68
Tabela 13 – Parâmetros do Módulo de Weibull para as composições com variação do tamanho do coque.....	70
Tabela 14 – Resultados experimentais para as composições com diferentes espessuras.....	71
Tabela 15 – Parâmetros do Módulo de Weibull para as composições com variação de espessura.....	73
Tabela 16 – Composição mineralógica do refratário de cordierita.....	73
Tabela 17 – Composição e coeficiente de expansão térmica para CQ-2 e Cor.....	74
Tabela 18 – Composição das fases cristalinas de CQ-2 e Cor.....	75
Tabela 19 – Valores experimentais para a composição Cor.....	79
Tabela 20 – Parâmetros do módulo de Weibull para a composição Cor.....	79
Tabela 21 – Valores experimentais para as composições Fd-K e CK-5.....	85
Tabela 22 – Parâmetros do módulo de Weibull.....	86
Tabela 23 – Módulo elástico (E) e espessura do suporte e esmalte para P1, P2 e PO.....	93
Tabela 24 – Dados de fratura de P1 e P2.....	100
Tabela 25 – Dados de fratura de P2 proveniente do centro e da borda da peça industrial.....	101
Tabela 26 – Caracterização das composições com variação do tamanho de partícula do quartzo.....	127

Tabela 27 – Caracterização das composições com variação na espessura	127
Tabela 28 – Caracterização das composições com variação no tamanho do poro	127
Tabela 29 – Caracterização das composições com variação na porosidade	128
Tabela 30 – Caracterização das composições CK-5, Fd-K e COR	128
Tabela 31 – Caracterização de CQ-2 submetida a diferentes resfriamentos	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A = Albita;

AA = Absorção de água (%)

a_i = Profundidade do entalhe durante o ensaio de medida das tensões residuais;

CL = Contração linear (%)

D_{ap} = Densidade aparente (g/cm^3)

D_{50} = Tamanho de partícula mediano de uma distribuição de tamanho de partículas (μm);

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

DTP = Distribuição de tamanho do poro (μm);

E = Módulo de elasticidade longitudinal (GPa);

ϵ_p = Deformação livre do corpo de prova;

F_m = Força máxima (N);

λ_k = Coeficiente de Legendre;

m = Módulo de Weibull;

M = Mulita;

n_p = Número de polinômios de Legendre;

P = Porosidade;

P_k = Combinação linear de polinômios de Legendre;

PPC = Perda por calcinação (%)

Q = Quartzo;

Ra = Parâmetro de rugosidade superficial (μm);

R/CP = Resfriamento com patamar de quartzo;

R-DF = Resfriamento dentro do forno;

R-L = Resfriamento lento ($10^\circ C/min$);

R/SP = Resfriamento sem patamar de quartzo;

R-STD = Resfriamento padrão;

R-venturi = Resfriamento dentro do forno com tubo de venturi para auxiliar a extração do ar quente;

S = Distância entre apoios (mm);

SRSM = Strain relaxation Slotting Method

$T_{\text{máx}}$ = Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$);

u = Largura do corpo de prova (mm);

VA = Vidro de Albita;

VC = Vidro de Caulinita;

w = Espessura do corpo de prova (mm);

z = Coordenada na direção da espessura;

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

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

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

$\sigma_{\text{r}(z)}$ = Perfil de tensão residual macroscópica ao longo da espessura da peça (MPa);

σ_{f} = Resistência mecânica à flexão do material com tensão residual macroscópica (MPa);

σ_{o} = Resistência mecânica do material sem tensão residual (MPa);

σ_{sfc} = Tensão residual macroscópica na superfície (MPa);

\varnothing = Diâmetro das bolas de alumina (mm).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVO GERAL.....	31
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
2. MATERIAIS E MÉTODOS GENÉRICOS	33
2.1 MATERIAIS	33
2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	35
2.2.1 Equipamentos e análises	35
2.2.2 Medidas de tensão residual	36
3. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA GERAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS EM PORCELANATOS LABORATORIAIS	39
3.1 INTRODUÇÃO.....	39
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.2.1 Velocidade de resfriamento	42
3.2.2 Transformação alotrópica do quartzo	43
3.2.3 Temperatura de desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas	44
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.3.1 Velocidade de resfriamento	45
3.3.2 Transformação alotrópica do quartzo	49
3.3.3 Temperatura de desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas	49
3.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS.....	51
4. INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL NA GERAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS EM PORCELANATOS LABORATORIAIS	53
4.1 INTRODUÇÃO.....	53
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.2.1 Tamanho de partícula do quartzo	55

4.2.2 Porosidade e tamanho de poros.....	55
4.2.3 Espessura do corpo de prova	56
4.2.4 Fase cristalina.....	56
4.2.5 Coeficiente de dilatação.....	56
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.3.1 Tamanho de partícula do quartzo.....	56
4.3.2 Porosidade e tamanho de poros.....	64
4.3.3 Espessura do corpo de prova	71
4.3.4 Fase cristalina.....	73
4.3.5 Coeficiente de dilatação.....	80
4.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	86
5. INFLUÊNCIA DAS TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS NO COMPORTAMENTO À FRATURA DE PORCELANATOS	89
5.1 INTRODUÇÃO.....	89
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	91
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	104
6. PERFIL DAS TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS EM PORCELANATOS INDUSTRIAIS E LABORATORIAIS.....	107
6.1 INTRODUÇÃO.....	107
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	108
6.2.1 Porcelanatos industriais	108
6.2.2 Porcelanatos laboratoriais	108
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	108
6.3.1 Porcelanatos industriais	108
6.3.2 Porcelanatos laboratoriais	111
6.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	116
7. CONCLUSÕES.....	117
8. REFERÊNCIAS.....	121

APÊNDICE A: Caracterização das composições utilizadas..... 127

1. INTRODUÇÃO

O porcelanato é um revestimento cerâmico, em geral esmaltado, denso, obtido por sinterização convencional e tendo porosidade aberta, expressa como absorção de água, geralmente inferior a 0,3%.

É um produto de qualidade superior com relação aos tradicionais revestimentos gresificados, em consequência da utilização de matérias-primas cuidadosamente selecionadas e diferentes condições de ajuste dos parâmetros de processamento. Em virtude das excelentes propriedades tecnológicas dos revestimentos cerâmicos, a produção industrial desses materiais vem aumentando nos últimos anos.

O setor brasileiro de revestimentos cerâmicos está constituído por 93 empresas, com maior concentração nas regiões Sudeste e Sul, e em expansão no Nordeste do país. A produção brasileira em 2014 foi de aproximadamente 900 milhões de m² ocupando o segundo lugar no ranking internacional (ANFACER, 2016)

Tecnicamente, o porcelanato é caracterizado por apresentar (após a queima) uma matriz vítrea abundante, entre 50 e 65%, e por ser formado por matérias primas triaxiais (materiais plásticos, fundentes e inertes). Assim, na produção de porcelanatos, as matérias-primas correspondem a argilominerais (plásticos), feldspatos (fundentes) e quartzo (inerte) (DE NONI JR et al., 2010b; SÁNCHEZ et al., 2010).

O processamento industrial de porcelanato contempla fundamentalmente três etapas: (i) preparação do pó, a partir da homogeneização das matérias-primas por via úmida, com posterior secagem por atomização da suspensão resultante, (ii) conformação, por compactação a partir do pó atomizado, com conteúdo de umidade entre 5 e 7% e pressão de compactação entre 35 e 50 MPa; (iii) queima, em ciclo rápido entre 40-60 min e temperatura máxima entre 1180 e 1220 °C (OLIVEIRA; HOTZA, 2011).

A etapa de sinterização consiste num tratamento térmico com um aquecimento inicial, seguido de um tempo de permanência a máxima temperatura e finalmente um resfriamento. O resfriamento rápido, comumente chamado de têmpera (*quenching*), acelera significativamente o processo de produção e nesta etapa são geradas as tensões residuais.

Pesquisas anteriores mostraram que o porcelanato é susceptível ao desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície quando submetido ao resfriamento rápido, de modo similar a têmpera de vidros. No entanto, o tamanho dos defeitos naturais

também tende a aumentar significativamente à medida que a velocidade de resfriamento aumenta, principalmente por causa da presença de partículas cristalinas de quartzo (BANNIER et al., 2013; BRAGANÇA; BERGMANN; HÜBNER, 2006; CANTAVELLA, VICENTE et al., 2006; DE NONI JR et al., 2008a; MARSHALL; EVANS, 1988).

De Noni et al. (DE NONI JR et al., 2008b;2011) mostraram que em algumas condições de microestrutura e resfriamento, nem toda tensão residual de compressão converte-se em incremento na resistência mecânica, devido ao aumento de degradações na microestrutura do material.

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; enquanto que tensões de compressão na superfície reforçam o material. Cantavella et al., ao avaliar o efeito das tensões residuais na curvatura de porcelanatos, presume que, dependendo da magnitude e do perfil, essas tensões residuais podem ocasionar alguns problemas: (CANTAVELLA, V et al., 2008):

- O alívio das tensões conduz a variações na curvatura depois da queima;
- Durante os processos de corte na instalação do material, as peças podem fraturar ou cortar por trajetórias indesejadas;
- No processo de retificação ocorre a eliminação de áreas tensionadas, podendo acarretar uma mudança na curvatura

Para porcelanas triaxiais tradicionais, existem basicamente três teorias aceitas sobre os mecanismos de reforço que poderiam ser aplicadas para o porcelanato (CARTY; SENAPATI, 1998; CAVALCANTE et al., 2004):

- O reforço da matriz devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz com respeito ao das partículas cristalinas dispersas;
- A interconexão de cristais aciculares de mulita;
- A dispersão de fases cristalinas que limitam o tamanho do defeito natural de Griffith.

No entanto, esses mecanismos atuam de modo simultâneo, dificultando a identificação de qual deles representa a contribuição mais significativa.

Na literatura, são encontrados diversos estudos sobre tensões residuais. Alguns mostram o desenvolvimento de ferramentas matemáticas no estudo das tensões residuais em materiais cerâmicos (DAL BÓ, 2012; NARAYANASWAMY; GARDON, 1969), outros a influência das tensões na escolha de ferramentas de cortes de diversos materiais (BLACK; CHUA, 1997; HO et al., 2007; YAN et al., 2013; YILBAS; AKHTAR; KARATAS, 2014) e ainda sobre o tipo do método escolhido para as medições (GERMAUD et al., 1994; SCHAJER, 2010).

O presente trabalho mostra o estudo da influência da etapa do resfriamento e das propriedades do porcelanato no desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e o comportamento à fratura de porcelanatos quando submetido à ensaio de flexão.

Primeiramente, foi estudada a influência da velocidade do resfriamento na geração das tensões residuais macroscópicas e o intervalo de temperatura na qual essas tensões são geradas. Neste capítulo espera-se:

- Verificar a influência da velocidade de resfriamento no desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas;
- Analisar se diferentes velocidades de resfriamento no intervalo de temperatura da transformação alotrópica do quartzo afetam as tensões residuais macroscópicas na superfície do material;
- Estudar o intervalo de temperatura de desenvolvimento das tensões residuais.

A segunda parte deste trabalho discute como algumas propriedades do material podem influenciar as tensões residuais macroscópicas e a resistência mecânica à flexão de porcelanatos laboratoriais. Com isso, objetiva-se responder algumas perguntas:

- A variação do tamanho de partícula do quartzo altera as tensões residuais macroscópicas de porcelanatos submetidos ao resfriamento rápido?
- As tensões residuais são afetadas com a introdução de poros nos corpos de provas?
- A variação na espessura do corpo de prova influencia as tensões residuais macroscópicas e a resistência mecânica?
- A resistência mecânica e as tensões residuais macroscópicas são afetadas com alteração da fase cristalina e o coeficiente de expansão térmica?

A terceira parte objetiva estudar o comportamento à fratura de diferentes porcelanatos industriais quando submetidos a ensaio de flexão e também analisar se as tensões residuais macroscópicas afetam esse comportamento à fratura. Espera-se que este capítulo possa contribuir para melhorar um entendimento do comportamento de porcelanatos quando submetidos ao processo de corte e ainda verificar a influência das tensões residuais macroscópicas sobre este comportamento.

Na última parte do trabalho foi analisado se as variações realizadas na primeira e segunda parte deste estudo provocam variações no perfil das tensões residuais e nos ajustes experimentais utilizados pelo método SRSM. Com isso realiza-se uma análise para verificar se o método empregado para as medições das tensões residuais macroscópicas é considerado adequado para o estudo.

Em cada capítulo é apresentada uma introdução sobre os conceitos básicos sobre o tema exposto, bem como os materiais utilizados para cada estudo.

Para essa pesquisa, procurou-se reproduzir condições industriais; no entanto, algumas variações se fizeram necessárias:

- As composições foram preparadas com matérias-primas que correspondem às principais fases mineralógicas tipicamente empregadas na fabricação de porcelanato. No entanto, essas não são as únicas. Buscou-se reproduzir um porcelanato com o mínimo de fases mineralógicas (caulinita, albita e quartzo) com o objetivo de obter maior controle sobre algumas propriedades das misturas, como composição química da matriz vítrea e coeficiente de expansão térmica, assim como também adotado em trabalho anterior (DE NONI JR, 2007).
- O processo de secagem e granulação foi reproduzido em escala laboratorial, não sendo capaz de reproduzir com fidelidade as características de um pó atomizado industrial, principalmente a dureza e a distribuição de tamanho dos grânulos.
- Efeitos de relevo executados na parte inferior de peças industriais, conhecidos como “muratura”, podem afetar as propriedades mecânicas de uma placa cerâmica; no entanto, essa característica não foi reproduzida em laboratório.
- Durante a queima, os corpos de prova foram apoiados em suporte refratário de cordierita e permaneceram estáticos em

relação ao apoio, diferentemente das peças industriais que se movimentam no interior do forno sobre rolos refratários de alta alumina.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é o estudo do desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas e sua influência sobre a resistência mecânica e o comportamento à fratura de revestimentos cerâmicos tipo porcelanato.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos desta pesquisa:

- Estudar a influência da velocidade do resfriamento no desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas.
- Estudar o efeito das tensões residuais macroscópicas sobre a resistência mecânica de porcelanatos.
- Avaliar a efeito das propriedades dos corpos de prova na tensão residual na superfície.
- Analisar a influência da tensão residual no comportamento à fratura de porcelanatos.
- Estudar o desenvolvimento do perfil de tensões residuais macroscópicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS GENÉRICOS

2.1 MATERIAIS

Para os porcelanatos laboratoriais, utilizaram-se corpos de prova que apresentam composição de 52,8% feldspato, 31% de caulim e 16,2% de quartzo (% mássico). Foram utilizados feldspato sódico (Kaltun) como fonte de albita, caulim Super Standard Porcelain (Imerys) como fonte de caulinita, e quartzo (Sibelco) como fonte de sílica. Na Tabela 1, estão as composições químicas e mineralógicas das matérias-primas utilizadas nas composições.

Tabela 1 – Composição química e mineralógica das matérias-primas (% massa).

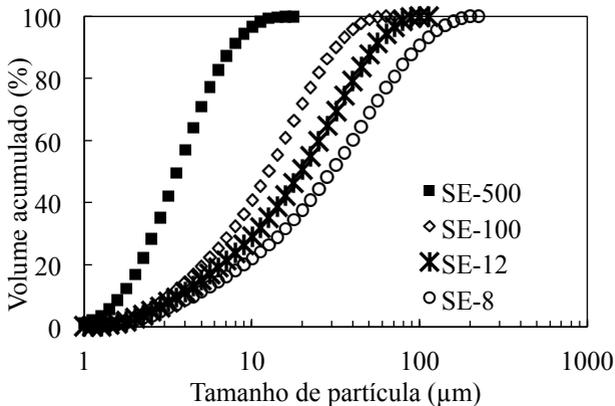
	Caulim	Quartzo	Feldspato
SiO ₂	47,0	98,9	68,0
Al ₂ O ₃	38,0	0,51	19,2
Na ₂ O	0,15	0,01	10,9
K ₂ O	0,80	0,06	0,23
CaO	0,10	0,03	1,10
Outros	0,64	0,11	0,34
Perda ao Fogo	13,0	0,27	0,14
Caulinita	93	1	0
Albita	1	0	91
Quartzo	1	98	6
Outros	5	1	3

Para o estudo da influência do tamanho de partícula do quartzo, foram empregados 4 tamanhos de partículas: SE-500, SE-100, SE-12 e SE-8, conforme a Tabela 2 e Figura 1.

Tabela 2 – Tamanhos médios dos quartzos utilizados.

Quartzo	Composição	D ₅₀ (μm)
SE500	CQ-1	3,3
SE100	CQ-2	13
SE12	CQ-3	21
SE8	CQ-4	28

Figura 1 – Distribuição do tamanho de partícula dos quartzos utilizados.



Para a análise das demais propriedades (espessura, porosidade e no tamanho do poro, fase cristalina e coeficiente de expansão térmica), utilizou-se a composição CQ-2 como padrão. A introdução de porosidade foi realizada com o uso de coque de petróleo. A variação da fase cristalina foi feita com a substituição de quartzo por cordierita. Para a variação do coeficiente de dilatação, realizou-se uma substituição parcial do feldspato de sódio por feldspato de potássio e por carbonato de potássio (K_2CO_3). Os valores de absorção de água dos corpos de provas com adição de coque permaneceram entre 0,2 – 1,7%. Para as demais composições a absorção de água foi $\leq 0,2\%$.

Ao longo do estudo, todos os corpos de prova seguiram o mesmo procedimento de preparação:

- *Moagem*: o caulim e o feldspato foram moídos via úmida até resíduo de 3-4% (malha 230 mesh), com bolas de alumina (286g bolas $\varnothing \approx 14-20$ mm + 191 g bolas $\varnothing \approx 4-7$ mm), carga de sólidos de 400 g e conteúdo de sólidos de 50%. A homogeneização do quartzo, e quando necessário, do coque, da cordierita e do K_2CO_3 foi realizada em agitador mecânico de haste por 10 min para não alterar o tamanho de partícula destes. A barbotina seca foi desaglomerada em agitador mecânico, passada em peneira com abertura de 1,18 mm e depois moída a seco por 10 min (180 g de bolas $\varnothing \approx 14-20$ mm) com carga de sólidos de 400 g. Para homogeneização do coque, foi utilizado espumante para auxiliar na dispersão.

- *Prensagem*: os corpos-de-prova foram prensados em prensa uniaxial (CASMON®), com tamanho de 70x20x6 mm, 5,5% de umidade e 45 MPa de pressão, com exceção da composição com cordierita, que foi prensada a 52 MPa.
- *Queima*: foi realizada em forno elétrico (Pirometrol R-Series, Espanha), com taxa de aquecimento de 70°C/min entre a temperatura ambiente e 500°C, seguido de uma segunda taxa de aquecimento de 25°C/min até temperatura máxima, e mantido por 6 min nesse patamar. A temperatura máxima de sinterização foi ajustada para cada composição estudada, de acordo com a máxima densificação, variando de 1213 à 1242°C. A descrição dos resfriamentos utilizados encontra-se nos capítulos seguintes.

Os valores de absorção de água, temperatura de queima, retração linear, densidade aparente das composições utilizadas se encontram no Apêndice A. Para a avaliação do comportamento à fratura, Capítulo 5, utilizaram-se porcelanatos industriais provenientes de diferentes empresas.

2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.2.1 Equipamentos e análises

A determinação do tamanho de partículas do quartzo foi realizada em 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 (D8 Advance, Bruker Theta-Theta). Os parâmetros de medida dependeram de cada amostra: a voltagem foi de 30 kV, a intensidade de 40 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 $2\theta = 90^\circ$, com radiação $K\alpha\text{Cu}$.

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

Para a medição do coeficiente de expansão térmica, foi utilizado um dilatômetro de contato (Adamel-Lhomargy, modelo DI-24) com ciclo de aquecimento de 5°C/min até 800°C.

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados com flexão por três pontos de apoio, utilizando uma máquina de ensaios mecânicos Hoytom, com velocidade de aplicação de 5 mm/min e distância entre apoios de 6,22 cm. Para cada composição foram ensaiados 12 corpos de provas.

A medição do módulo elástico dos corpos de provas foi realizado por método não destrutivo (Grindosonic).

2.2.2 Medidas de tensão residual

As tensões térmicas no interior dos corpos de prova foram determinadas usando o método o “relaxação de deformações por corte incremental” (*Strain Relaxation Slotting Method: SRS*M) (DAL BÓ et al., 2012; DE NONI JR et al., 2008b; LU, 1996; SCHAJER, 2010).

Esta técnica destrutiva 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 (ε_{gi}). A deformação livre (ε_f) do corpo de prova medida pelo extensômetro pode-se decompor em uma combinação linear de Polinômios de Legendre (P_k), segundo a Equação 1.

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

onde n_p é o número de polinômios de Legendre usado na expressão; λ_k são coeficientes de Legendre (desconhecidos); ζ é a coordenada na direção da espessura ($\zeta = -1$) para superfície inferior e ($\zeta = +1$) para superfície superior.

As constantes λ_k se calculam a partir dos valores de a_i e ε_{gi} a partir de “funções de calibração”, determinadas por cálculos de elementos finitos de acordo com a geometria do corpo de prova e a posição relativa do entalhe/extensômetro. Assim, a partir de λ_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 (CHENG; FINNIE, 2007; DE NONI JR et al., 2008b; SCHAJER, 2010).

A tensão residual na superfície do material é dada por $\sigma_{sfc} = -E\lambda_2$. Logo, o perfil completo das tensões residuais na seção transversal do material pode ser descrito unicamente como função da tensão na superfície (σ_{sfc}).

A Figura 2 e a Figura 3 ilustram, respectivamente, a deformação do corpo-de-prova devido à relaxação de tensões e o método de corte incremental.

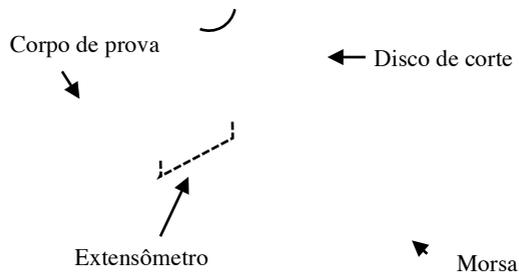
Figura 2 – Representação esquemática da deformação do corpo de prova durante o ensaio de medida das tensões residuais macroscópicas.



Fonte: (DE NONI JR et al., 2008b).

Habitualmente, em peças cerâmicas tipo porcelanato e com os resfriamentos convencionais, é suficiente considerar só o termo de segundo grau (DAL BÓ, 2012; DE NONI JR, 2007).

Figura 3 – Esquema experimental do método de relaxação de deformações por corte incremental.



Fonte: Adaptado de De Noni (DE NONI JR, 2007).

Com auxílio do procedimento de cálculo descrito anteriormente, pode-se obter o perfil de tensão cujo resultado experimental é representado graficamente pela deformação do extensômetro em função da profundidade do entalhe.

3. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA GERAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS EM PORCELANATOS LABORATORIAIS¹

3.1 INTRODUÇÃO

Tensões residuais são as tensões existentes em um corpo sem que sobre ele estejam agindo quaisquer forças externas. Essas tensões podem ser benéficas ou deletérias às estruturas e aos equipamentos, dependendo de sua magnitude, sinal (negativo para tensões de compressão e positivo para tensões de tração) e distribuição (DAL BÓ, 2012; DE NONI JR, 2007; LU, 1996).

As tensões residuais podem ser macroscópicas, quando se manifestam ao longo de vários grãos do material ou por toda sua espessura, ou microscópicas, quando se manifestam através de um grão, ou parte dele, entre fases ou grãos dispersos em uma matriz. Existem também as tensões que se manifestam em escala interatômica (BANNIER et al., 2013; DAL BÓ, 2012; LU, 1996).

Em se tratando de tensões residuais existentes em escala microscópica no porcelanato, estas são originadas em função da diferença entre os coeficientes de expansão térmica das partículas de segunda fase, em especial das partículas cristalinas, e da matriz vítrea. O quartzo- α , por possuir um coeficiente de expansão térmica maior que a matriz, origina tensão residual microscópica radial de tração e tangencial de compressão sobre a matriz vítrea (DE NONI JR et al., 2010b). Dependendo da magnitude destas tensões, as partículas podem desprender-se da matriz e gerar microfissuras. Nesse caso, as tensões residuais microscópicas são aliviadas.

O desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas em porcelanatos ocorre de modo similar ao existente nos vidros. Nos vidros, devido às elevadas velocidades de resfriamento empregadas e a baixa difusividade térmica do material, se estabelece um gradiente de temperatura. Nesse caso, as camadas exteriores se resfriam mais rápido, atingem sua rigidez e retraem antes que as camadas mais internas, ainda quentes e no estado viscoso (SARKISOV et al., 2009).

No instante em que as camadas interiores atingem a rigidez, já não podem mais se retrair livremente devido à resistência oferecida pelas camadas exteriores. Essa diferença de retrações gera as tensões de

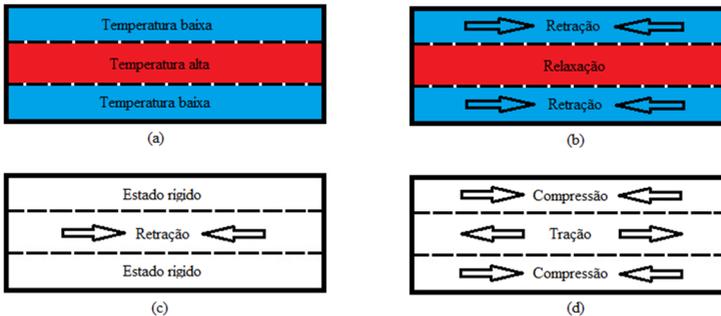
¹ Submetido para *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*

tração no interior da amostra e de compressão na superfície, como confirmam os perfis de tensão experimentais (Figura 4) (BANNIER et al., 2013).

Materiais com alto percentual de fase vítrea não apresentam um comportamento elástico em altas temperaturas. Nessas temperaturas, as tensões são relaxadas, enquanto que a maioria das tensões induzidas em estágios posteriores permanece no material (NARAYANASWAMY; GARDON, 1969).

A otimização das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos tem sido objetivo de muitos trabalhos (BERMEJO et al., 2008; CARTY; SENAPATI, 1998; CAVALCANTE et al., 2004; DAL BÓ et al., 2013; DE NONI JR et al., 2007). Dentre várias abordagens, o desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas vem sendo muito estudado (BANNIER et al., 2013; DE NONI JR et al., 2008b; MARSHALL; EVANS, 1988; PASCUAL; LUBE; DANZER, 2008).

Figura 4 – Mecanismo de geração de tensões residuais macroscópicas, (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.



Fonte: (DAL BÓ, 2012).

Pesquisas anteriores (BANNIER et al., 2013; DE NONI JR et al., 2007; 2008b) mostraram que porcelanatos submetidos a resfriamentos rápidos apresentam tensões residuais macroscópicas de compressão na superfície. Dal Bó (DAL BÓ, 2012) mostrou comportamento semelhante em matriz vítrea com partículas de quartzo dispersas. Estudos sobre geração de tensões residuais macroscópicas também foram realizados em outros tipos de materiais, como compósitos laminados cerâmicos (BERMEJO et al., 2008; CHEN;

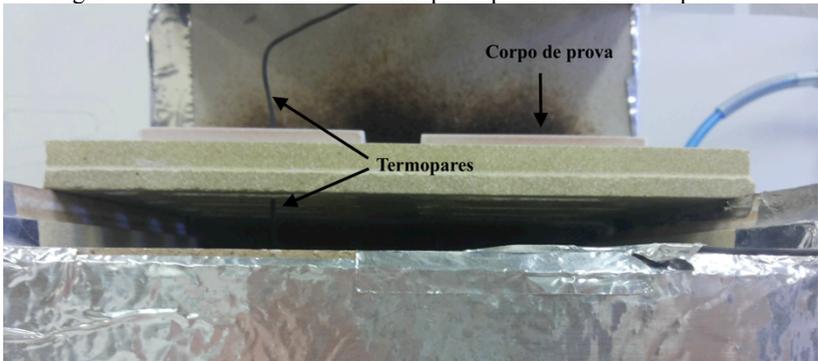
BERMEJO; KOLEDNIK, 2010), porcelana dentária (ASAOKA; KUWAYAMA, 1992; SONG et al., 2012) e metais (COTO et al., 2011; YILBAS; ARIF; ABDUL ALEEM, 2010).

Neste capítulo, será avaliada a influência da velocidade de resfriamento na formação de tensões residuais macroscópicas em porcelanatos. Para tal, alterou-se a velocidade de resfriamento em diferentes intervalos de temperatura. Com isso, espera-se verificar qual a faixa de temperatura em que as tensões residuais macroscópicas são geradas em maior magnitude para porcelanatos submetidos a resfriamentos rápidos. Além disso, pretende-se analisar a influência do resfriamento rápido, no intervalo de temperatura de transformação alotrópica do quartzo, sobre as tensões residuais macroscópicas na superfície do material.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este capítulo, foram aplicados diferentes ciclos de queima com aquecimento padrão e diferentes velocidades de resfriamento. A temperatura máxima foi equivalente à temperatura de máxima densificação dos corpos de prova e o tempo de permanência foi de 6 min. Após o tempo de permanência na temperatura máxima, os corpos de prova sofreram diferentes resfriamentos. Após cada tipo de resfriamento, realizou-se o ensaio de tensão residual em dois corpos de prova. A velocidade de resfriamento foi medida com termopares acoplados a um registrador de dados (Fluke-Hydra). Os termopares permaneceram em contato com a superfície inferior e superior dos corpos de provas como observado na Figura 5.

Figura 5 – Posicionamento dos termopares para leitura da temperatura.

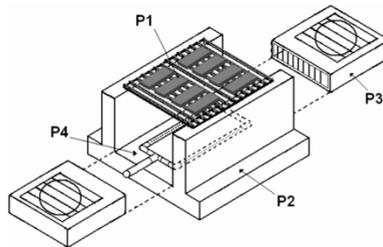


3.2.1 Velocidade de resfriamento

Para verificar a influência da velocidade de resfriamento utilizaram-se as seguintes condições:

- R-STD: após o tempo de permanência na temperatura máxima, os corpos de prova foram extraídos do forno e resfriados com jatos de ar comprimido, até a temperatura ambiente (como mostrado na Figura 6).
- R-Venturi: resfriamento dentro do forno até temperatura ambiente, com ventiladores do forno ligados e tubo de Venturi para extração de ar quente.
- R-DF: resfriamento dentro do forno até temperatura ambiente, com ventiladores ligados.
- R-L: resfriamento lento dentro do forno (10 °C/min) até a temperatura ambiente.

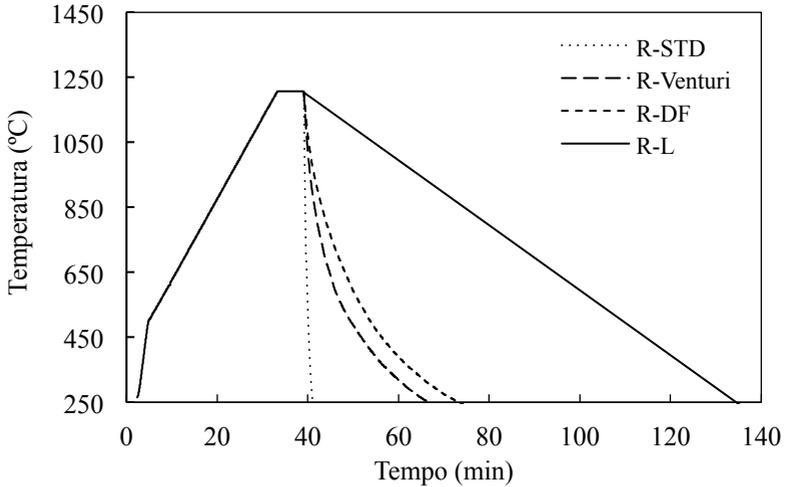
Figura 6 – Aparato experimental para resfriamentos rápidos fora do forno: placa refratária e corpos-de-prova (P1), suporte refratário (P2), ventiladores laterais (P3) e distribuidor de ar comprimido (P4).



Fonte: (DE NONI JR et al., 2011).

Uma representação esquemática dos resfriamentos pode ser vista na Figura 7.

Figura 7 – Representação dos ciclos de queima com diferentes velocidades de resfriamento.

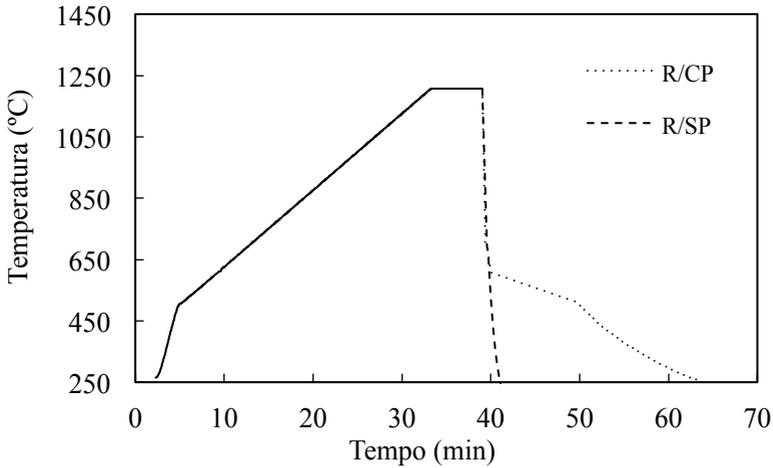


3.2.2 Transformação alotrópica do quartzo

Com o intuito de verificar se a transformação alotrópica do quartzo influi sobre as tensões residuais macroscópicas finais da peça, realizaram-se dois resfriamentos diferenciados apenas em sua velocidade no intervalo de temperatura correspondente à transformação alotrópica do quartzo (Figura 8).

- R/SP: resfriamento tipo *quenching* até a temperatura ambiente (como mostrado na Figura 6).
- R/CP: resfriamento tipo *quenching* até 600°C, seguido de patamar dentro do forno entre 600-500°C, com velocidade de 10°C/min. Esse procedimento foi realizado para evitar significativos gradientes térmicos durante a transformação alotrópica do quartzo (573 °C). Em seguida, o resfriamento seguiu dentro do forno com ventiladores ligados.

Figura 8 – Representação dos ciclos de queima com resfriamento sem patamar de quartzo (R/CP) e com patamar (R/SP).

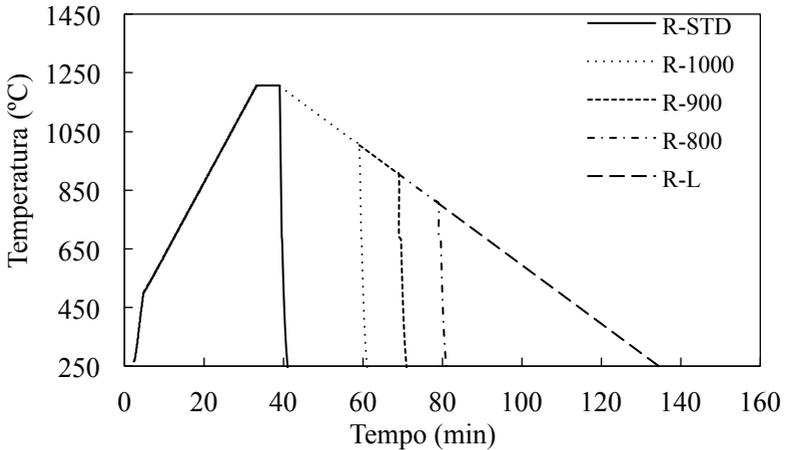


3.2.3 Temperatura de desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas

Para verificar o intervalo de temperatura que induz a geração de tensões, empregaram-se os seguintes resfriamentos:

- R-STD e R-L: já descritos.
- R-1000, R-900 e R-800: resfriamento lento (10 °C/min) até 1000, 900 e 800°C. A partir desta temperatura, os corpos de prova foram extraídos do forno e resfriados com ar comprimido, até a temperatura ambiente (como mostrado na Figura 9)

Figura 9 – Representação esquemática dos resfriamentos utilizados: R-STD, R-1000, R-900, R-800 e R-L.



3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Velocidade de resfriamento

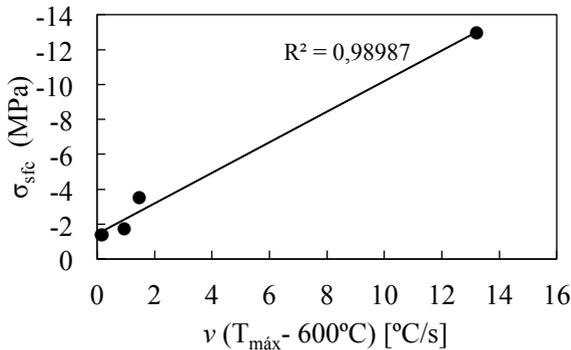
A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para a tensão residual na superfície (σ_{sf_c}), resistência mecânica à flexão (σ_f) e velocidade de resfriamento (v).

Pode-se observar que os resfriamentos mais severos geram tensão residual de compressão na superfície dos corpos de prova, sendo a máxima tensão de compressão (-12,9 MPa) obtida com o resfriamento mais rápido (R-STD). Os resfriamentos mais lentos (R-Venturi, R-DF e R-L) não geram tensões residuais significativas, como pode ser visto na Figura 10, que mostra a tendência do aumento das tensões residuais para os resfriamentos mais rápidos. Comportamento semelhante foi descrito por Dal Bó e De Noni Jr (DAL BÓ et al., 2012; DE NONI JR et al., 2008b). Segundo esses autores, o comportamento se deve ao baixo gradiente térmico entre a superfície e o interior dos corpos de prova.

Tabela 2 – Resultados obtidos para os ensaios realizados com diferentes velocidades de resfriamento.

Tipo de resfriamento	σ_{sfc} (MPa)	σ_f (MPa)	v [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$] ($T_{\text{máx}}-600^{\circ}\text{C}$)
R-STD	-12,9	$78,5 \pm 1,5$	13
R-Venturi	-3,5	$72,5 \pm 3,3$	1,5
R-DF	-1,8	$71,1 \pm 4,0$	0,9
R-L	-1,4	$70,8 \pm 3,0$	0,2

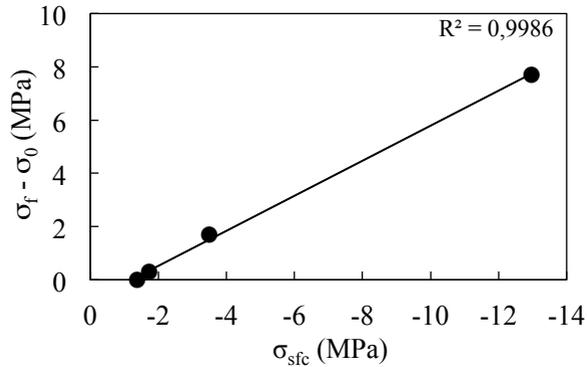
Figura 10 – Influência da velocidade de resfriamento nas tensões residuais macroscópicas



Os valores de resistências mecânicas apresentaram-se estatisticamente iguais para os resfriamentos lentos devido à pequena diferença entre as velocidades de resfriamentos. No entanto, com o aumento da velocidade de resfriamento, para o resfriamento R-STD, tem-se um incremento de $\approx 11\%$ na resistência mecânica.

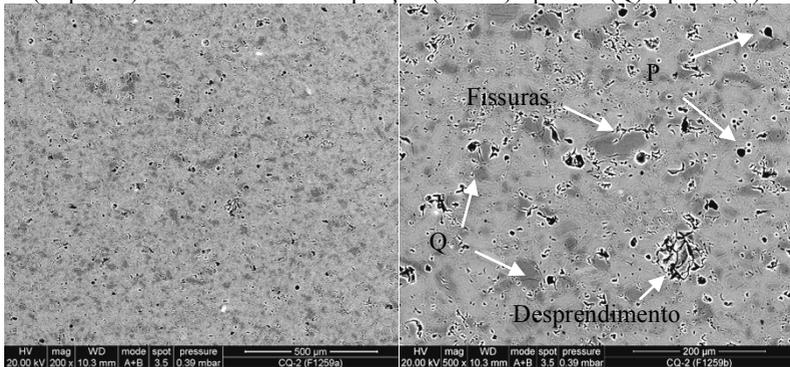
Considerando a resistência mecânica de um corpo de prova sem tensões residuais (σ_0), é possível calcular o incremento da resistência mecânica ($\sigma_f - \sigma_0$) para os corpos de prova tensionados. Dado que a tensão residual gerada na superfície foi de compressão, observa-se um incremento da resistência mecânica com o aumento da tensão residual (Figura 11). Nota-se que nem mesmo as significativas diferenças na velocidade de resfriamento no intervalo de transformação alotrópica do quartzo (R-STD e R-L) parece afetar este comportamento.

Figura 11 – Incremento da resistência mecânica à flexão ($\sigma_f - \sigma_0$) em função da tensão residual na superfície (σ_{sfc})



As micrografias mostradas na Figura 12, Figura 13 e Figura 14 representam os resfriamentos R-STD, R-DF e R-L, e apresentam microestruturas típicas de um porcelanato (DE NONI JR et al., 2009; SÁNCHEZ, 2002): matriz vítrea, partículas dispersas na matriz, poros e algumas regiões de desprendimento de partículas. Ao se comparar as micrografias referentes a R-STD e R-L (Figura 12 e Figura 13), nota-se a presença de fissuras periféricas ao redor das partículas de quartzo para o resfriamento R-STD. Sabe-se que o processo de polimento durante a preparação das amostras é uma causa adicional de deterioração microestrutural. No entanto, os corpos de prova dos resfriamentos R-STD e R-L com mesmas condições de polimento resultaram em diferentes estados de deterioração.

Figura 12 – Micrografias para resfriamento rápido (R-STD) com: baixo (esquerda) e médio nível de ampliação (direita): quartzo (Q) e poros (P).



Segundo De Noni (DE NONI JR et al., 2009), a diferença entre a expansão térmica do quartzo e da matriz vítrea gera, independentemente da velocidade de resfriamento, microfissuras periféricas em torno das partículas de quartzo e, com o aumento da velocidade de resfriamento, acentuam-se as tensões térmicas, proporcionando condições adequadas para que estas microfissuras cresçam.

Comparando-se os dois resfriamentos lentos (Figura 13 e Figura 14) não são observadas diferenças significativas.

Figura 13 – Micrografias para resfriamento lento (R-L) com: baixo (esquerda) e médio nível de ampliação (direita): quartzo (Q) e poros (P).

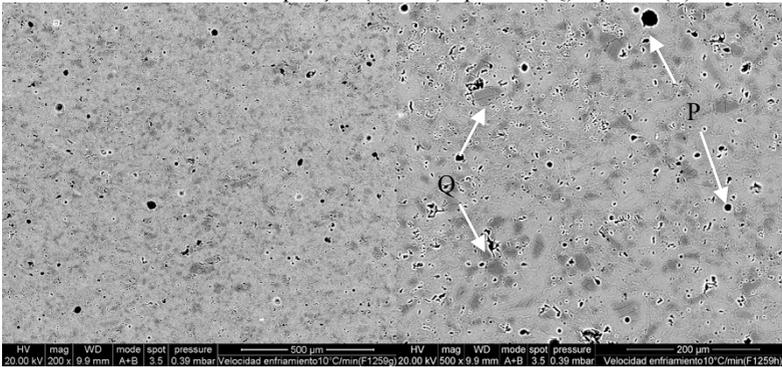
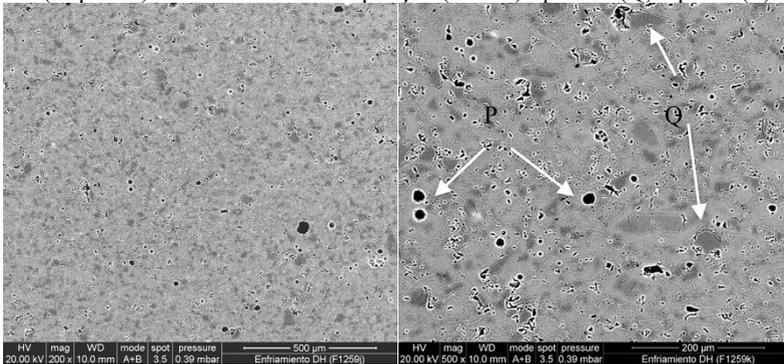


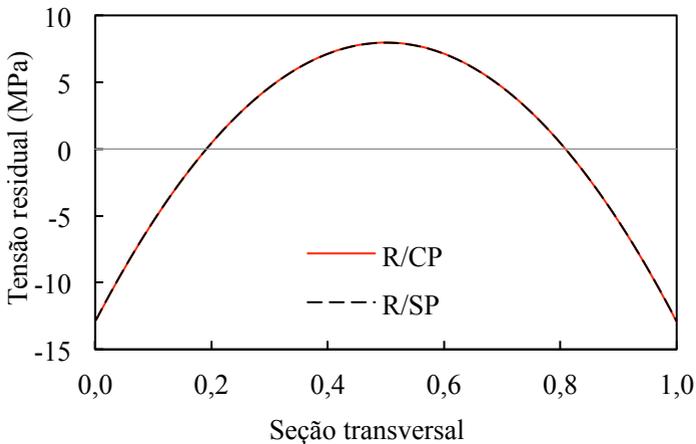
Figura 14 – Micrografias para resfriamento dentro do forno (R-DF) com: baixo (esquerda) e médio nível de ampliação (direita): quartzo (Q) e poros (P).



3.3.2 Transformação alotrópica do quartzo

Os perfis de tensões apresentados na Figura 15 mostram que a transformação alotrópica do quartzo não induz o desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas na superfície. Esse comportamento sugere que as tensões residuais são geradas unicamente a elevadas temperaturas (DAL BÓ et al., 2012; DE NONI JR, 2007). Assim, elevadas taxas de resfriamentos durante a transformação alotrópica do quartzo conduzem a tensões térmicas durante o resfriamento, mas que desaparecem a temperatura ambiente.

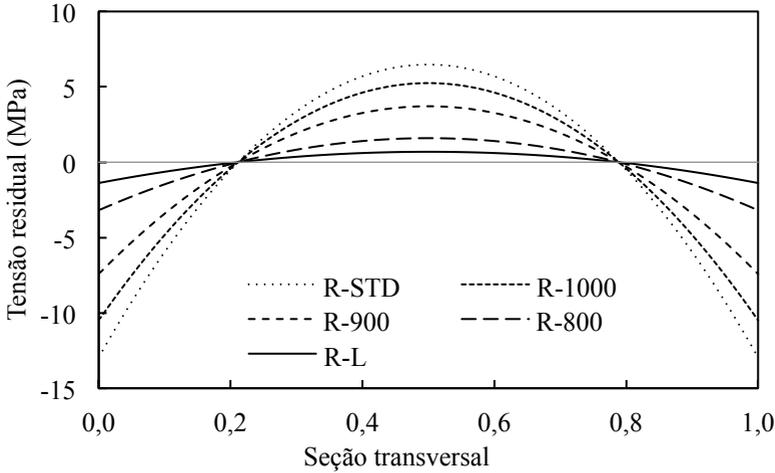
Figura 15 – Perfil de tensões residuais para resfriamentos com e sem patamar de quartzo.



3.3.3 Temperatura de desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas

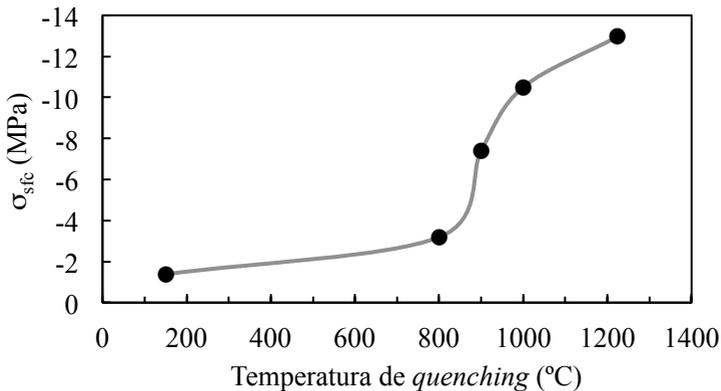
A Figura 16 mostra as tensões residuais macroscópicas para os resfriamentos em diferentes intervalos de temperaturas.

Figura 16 – Perfil de tensões residuais para os resfriamentos: R-STD, R-1000, R-900, R-800, R-L.



A realização de *quenching* em diferentes intervalos de temperaturas gerou corpos de prova com diferentes valores de tensões residuais. As máximas tensões foram verificadas para os resfriamentos R-STD, R-1000 e R-900. Os resfriamentos R-800 e R-L geram perfis de tensões residuais muito próximos de zero. Verificando a variação da tensão residual em função da temperatura de *quenching* (Figura 17), observa-se que o maior aumento nas tensões residuais macroscópicas ocorre em temperaturas superiores ($\approx 850^{\circ}\text{C}$).

Figura 17 – Tensão residual em função da temperatura de *quenching*.



Durante o resfriamento, o material suporta diferentes tipos de tensões, como as tensões geradas por gradiente térmico e as tensões viscosas (DAL BÓ, 2012). 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.

3.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

O desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas é sensível a variações da velocidade de resfriamento. Resfriamentos rápidos produzem tensões de compressão na superfície dos corpos de prova.

O aumento do nível das tensões de compressão eleva a resistência mecânica do porcelanato de modo similar ao processo de têmpera em vidros.

A transformação alotrópica não mostrou influência nas tensões residuais macroscópicas finais do porcelanato. No entanto, verificou-se que o maior aumento nas tensões é verificado exclusivamente a altas temperaturas, $\approx 900-1200^{\circ}\text{C}$, correspondentes ao intervalo de resfriamento da fase viscosa. Tensões desenvolvidas fora desse intervalo desaparecem a temperatura ambiente.

4. INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL NA GERAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS EM PORCELANATOS LABORATORIAIS

4.1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos tradicionais se caracterizam por apresentar uma microestrutura complexa devido à interação entre as matérias-primas e o processamento, influenciando fortemente as propriedades mecânicas (DAL BÓ, 2012; DE NONI JR et al., 2010a; MAGAGNIN et al., 2014; MARTÍN-MÁRQUEZ; RINCÓN; ROMERO, 2010).

Como já descrito, o porcelanato é um material que está susceptível a têmperas, semelhante ao ocorrido em vidros. Uma importante diferença da têmpera de vidros com a que ocorre em porcelanato está relacionada com a presença das partículas de quartzo. Algumas partículas de quartzo produzem fissuras periféricas na interface com a matriz, como consequência da relaxação de tensões residuais microscópicas (DE NONI JR et al., 2010b). A transformação alotrópica do quartzo, durante resfriamentos rápidos, gera tensões térmicas de tração na superfície do material, provocando crescimento subcrítico das fissuras periféricas de partículas de quartzo. Este comportamento pode conduzir o material a um estado de maior deterioração microestrutural, afetando o comportamento mecânico do produto (DAL BÓ et al., 2012; DE NONI JR et al., 2010b).

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 a deterioração da microestrutura varia conforme o teor e tamanho das partículas, outras fases presentes no sistema, bem como as condições de processamento a que os corpos de prova são submetidos.

Alguns trabalhos relatam 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). Outros mostram que partículas de quartzo provocam a deterioração da microestrutura do material provocando trincas periféricas e/ou interiores nas partículas de quartzo (CAVALCANTE et al., 2004; MARTÍN-MÁRQUEZ et al., 2010). Há ainda autores que descrevem que o reforço microestrutural é alcançado a partir de um tamanho crítico das

partículas de quartzo. Para valores abaixo do tamanho crítico ocorre deterioração da microestrutura (STATHIS et al., 2004).

Estudos demonstram que a porosidade também afeta as propriedades mecânicas. Foi relatado que o módulo de Young diminui com o aumento da porosidade (BERNARDO et al., 2010; GARCÍA-TEN et al., 2012) e em porosidades equivalentes, as amostras com pequenos poros apresentaram um maior módulo de Young do que amostras com poros maiores (MORSELLI, 2009).

Pérez e Romero (PÉREZ; ROMERO, 2014), estudando as propriedades tecnológicas do porcelanato, afirmaram que a resistência à ruptura é maior para revestimentos com maior número de poros de tamanho pequeno e que as propriedades tecnológicas são independentes da espessura. No entanto, a carga de ruptura é dependente da espessura dos corpos de prova e da forma dos poros, sendo a maior resistência à ruptura exibida por revestimentos com o maior número de poros de tamanho inferior.

Com o objetivo de estudar a influência de algumas propriedades do material na geração das tensões residuais macroscópicas, este capítulo visa melhorar a compreensão da relação entre tensões residuais macroscópicas, resistência mecânica e propriedades do material. Para tal, foram variados o tamanho das partículas de quartzo, a porosidade e o tamanho dos poros, a espessura dos corpos de prova, a fase cristalina e o coeficiente de dilatação da fase cristalina.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

As composições deste capítulo (com variação no tamanho de partícula de quartzo, na espessura, na porosidade e no tamanho do poro, na fase cristalina e no coeficiente de expansão térmica) foram sinterizadas no mesmo ciclo de queima, com resfriamento rápido tipo *quenching* com ar comprimido, como mostrado na Figura 6.

Para as composições com variação no tamanho de quartzo, na porosidade e no tamanho do poro não foram realizadas medidas de tensões residuais para todas as composições, apenas para as composições dos extremos (maior e menor tamanho do quartzo, maior e menor tamanho do coque e maior e menor conteúdo de coque). Nos casos em que a diferença entre os extremos foi expressiva, realizou-se então a medição das demais composições.

4.2.1 Tamanho de partícula do quartzo

O quartzo utilizado correspondeu a 4 tamanhos de partículas: SE-500, SE-100, SE-12 e SE-8, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Diâmetros médios dos quartzos utilizados.

Quartzo	Composição	D ₅₀ (µm)	D ₉₉ (µm)
SE500	CQ-1	3,3	22
SE100	CQ-2	13	59
SE12	CQ-3	21	94
SE8	CQ-4	28	183

Para o estudo da influência das demais características dos corpos de prova (espessura, porosidade e tamanho de poro, coeficiente de expansão térmica e fase cristalina), foi utilizada como referência a composição CQ-2. Todas as composições seguiram o mesmo procedimento de moagem e prensagem como descrito na Seção 2.1.

4.2.2 Porosidade e tamanho de poros

Para introdução de poros de diferentes tamanhos foi adicionado 5% de coque de petróleo (base em massa de sólidos) com quatro frações granulométricas diferentes (separadas por peneiramento) como mostrado na Tabela 4:

Tabela 4 – Distribuição granulométrica do coque.

Tamanho do coque	Composição
600-300 µm	C5-1
300-150 µm	C5-2
150-75 µm	C5-3
75-25 µm	C5-4

Para a mudança da fração volumétrica dos poros foi utilizado coque com granulometria entre 150-75 µm nos percentuais de 2,5; 5 e 7% (base em massa de sólidos), formulações C3-2; C3-5 e C3-7, respectivamente. Para as composições com coque, o ciclo de queima diferenciou-se das demais composições na etapa do aquecimento entre 500 e 650 °C. Onde foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min para eliminação do coque.

4.2.3 Espessura do corpo de prova

Para a análise da influência da espessura, foram prensados corpos de prova com espessura de 3, 7 e 8 mm.

4.2.4 Fase cristalina

A mudança da fase cristalina foi realizada substituindo-se o quartzo da composição CQ-2 por cordierita (Tabela 5).

Tabela 5 – Composição de minerais para a composição com cordierita.

Feldspato	Caulim	Cordierita
52,8%	31,0%	16,2%

A cordierita é proveniente de suporte refratário de forno moído em moinho de anéis (Herzog, HSM-100), via seca, por 30 s e em seguida em moinho planetário via úmida, com 50% de conteúdo de sólidos, até distribuição de tamanho de partícula semelhante a do quartzo substituído). A composição mineralógica foi determinada por difração de raios-X.

4.2.5 Coeficiente de dilatação

Para se variar o coeficiente de dilatação dos corpos de prova, foi adicionado carbonato de potássio em substituição a 5% do feldspato de sódio (base em massa de sólidos) utilizado na composição CQ-2 e para outra composição foi substituído 45% do feldspato de sódio por feldspato de potássio (Tabela 6).

Tabela 6 – Composição de minerais para a composição com K_2CO_3 e feldspato de potássio.

Feldspato Na	Feldspato K	K_2CO_3	Caulim	Quartzo
50,2%	-	2,6%	31,0%	16,2%
29,0%	23,8%	-	31,0%	16,2%

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Tamanho de partícula do quartzo

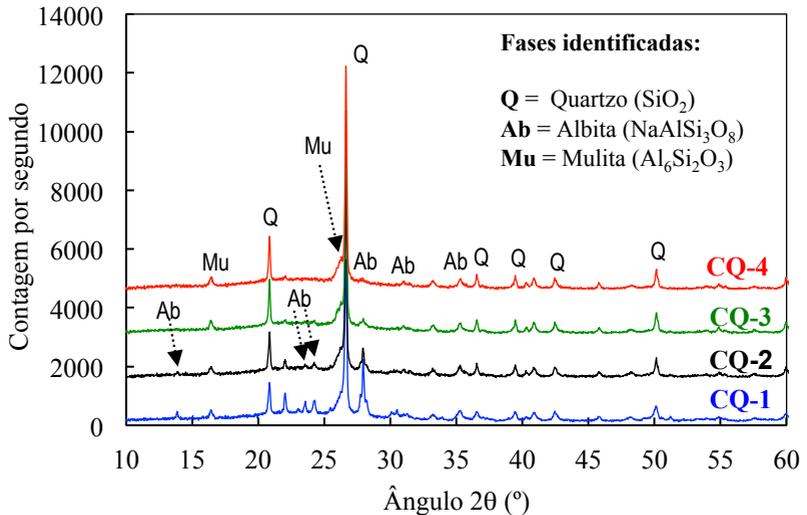
Na Figura 18 e na Na Figura 19, observa-se o aumento na intensidade dos picos de albita para as composições com menor

tamanho de partícula de quartzo, devido à menor temperatura de queima para essas composições. Nesses casos, a albita não completou seu processo de fusão.

Figura 19 são mostrados os difratogramas para as quatro composições, e identificados os picos de máxima intensidade, assim como outras reflexões características de menor intensidade.

Pode-se observar que a intensidade do pico de mulita (Mu) é semelhante para todas as composições. No entanto, a intensidade do pico de quartzo (Q) aumenta com o aumento do tamanho da partícula de quartzo, sugerindo que para os pequenos tamanhos de partícula há uma tendência de maior solubilização do quartzo.

Figura 18 – Difrações de raios-X para as composições com variações do tamanho de quartzo.



Na Tabela 7, estão os resultados experimentais das composições com diferentes tamanhos de quartzo: tamanho médio (D_{50}), resistência mecânica à flexão (σ_f); módulo elástico (E) e tensão residual macroscópica na superfície (σ_{spe}).

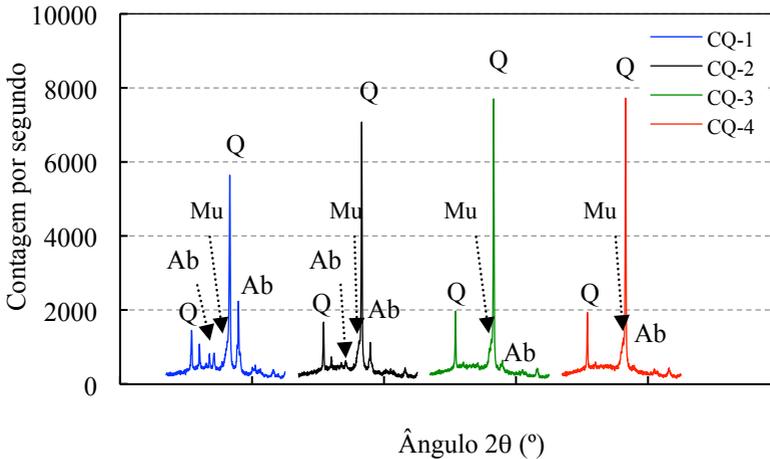
Tabela 7 – Resultados experimentais das composições para diferentes tamanhos de quartzo.

Composição	D_{50} (μm)	σ_f (MPa)	E (GPa)	σ_{spe} (MPa)
CQ-1	3,3	92	78	-13,4

CQ-2	13	86	72	-12,8
CQ-3	21	66	63	-
CQ-4	28	63	62	-8,3

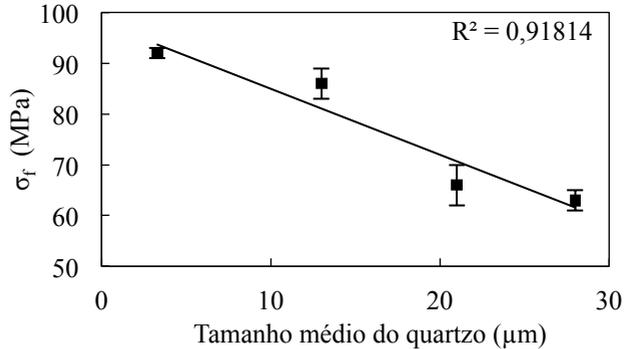
Na Figura 19, observa-se o aumento na intensidade dos picos de albита para as composições com menor tamanho de partícula de quartzo, devido à menor temperatura de queima para essas composições. Nesses casos, a albита não completou seu processo de fusão.

Figura 19 – Difrações de raios-X comparativas dos picos entre 20-35 graus.



O aumento do tamanho da partícula do quartzo provocou redução significativa na resistência mecânica dos corpos de prova, como pode ser visto na Figura 20, onde a redução da resistência mecânica em função do tamanho de partícula de quartzo apresenta correlação negativa.

Figura 20 – Variação da resistência mecânica em função do tamanho de partícula do quartzo.



Diversos autores (BRAGANÇA et al., 2006; HAMANO et al., 1991) mostraram que a resistência mecânica de porcelanatos aumenta à medida que diminui o tamanho de partículas do quartzo. Esse comportamento também é observado entre as composições onde se verificou aumento de 29 MPa da composição CQ-4 para CQ-1. Os valores de resistência mecânica ficaram compreendidos entre 63 e 92 MPa.

Para se obter a resistência mecânica experimentalmente não é suficiente apresentar somente o valor médio, mas é essencial levar em consideração a dispersão dos resultados. Quantitativamente, esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através da distribuição de Weibull. O módulo de Weibull “*m*” é considerado um indicador da confiabilidade do valor da resistência característica obtida pelo material. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica (MENEGAZZO; PASCHOAL; ANDRADE, 2002).

O módulo de Weibull foi determinado pela inclinação da reta e a tensão característica foi obtida onde a reta corta o eixo de \ln tensão e $\ln \ln[1/(1-PF)]=0$. Nesse ponto, a probabilidade de falha foi de 63,2%. O módulo de Weibull (*m*) e a tensão característica (σ_0) foram obtidos através da equação da reta obtida graficamente. Os dados estão apresentados na Tabela 8.

Nota-se que as tensões características (σ_0) apresentam valores muito próximos às das médias aritméticas experimentais. De modo geral, os valores obtidos para o módulo de Weibull apresentam-se satisfatórios, com boa reprodutibilidade e dentro dos valores normalmente esperados para porcelanato (HAMANO et al., 1991; MENEGAZZO et al., 2002).

Tabela 8 – Parâmetros do módulo de Weibull para composições para diferentes tamanhos de quartzo.

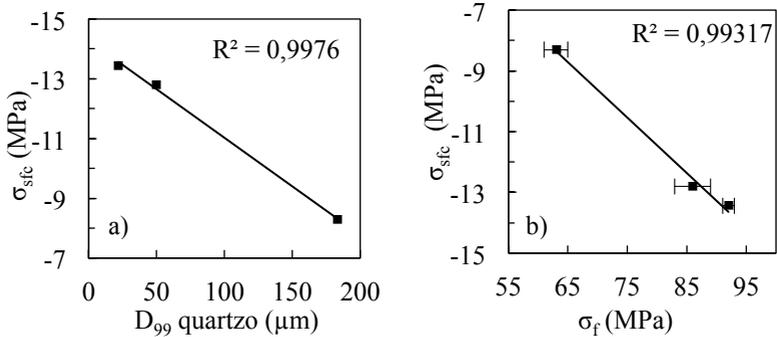
	CQ-1	CQ-2	CQ-3	CQ-4
m	43	21	12	22
σ_0	85	88	69	65
R^2	0,997	0,904	0,867	0,923

A tensão característica para CQ-1 apresenta-se levemente inferior que CQ-2. Alguns estudos afirmam que para haver reforço microestrutural há um tamanho ótimo para as partículas de quartzo. Abaixo desse valor mínimo, tem-se uma inversão na tendência de reforço. Para Stathis et al., (STATHIS et al., 2004) o tamanho ótimo encontrado foi de 5-20 μm . Para De Noni (DE NONI JR et al., 2009) esses valores ficaram compreendidos entre 10-20 μm . Neste estudo, os valores médios apresentam-se entre \approx 8-30 μm .

Não foi observada nenhuma relação clara do módulo de Weibull com o tamanho de partícula do quartzo. Para as tensões residuais, observa-se que a redução é mais significativa para CQ-4, aproximadamente 35%, onde também há maior diferença entre os tamanhos médios dos quartzos.

Na Figura 21-a, nota-se a excelente correlação da tensão residual com o tamanho de partícula do quartzo. A Figura 21-b mostra que o aumento na tensão residual induz o incremento da resistência mecânica, como sugerido por alguns pesquisadores, que a diferença no coeficiente de expansão térmica, α , entre partículas de quartzo ($\alpha \approx 15-26 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e a matriz de vidro de silicato ($\alpha \approx 5-8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) aumenta a tensão de compressão na matriz, gerando um reforço microestrutural incrementando a resistência mecânica (MATTYASOVSKY-ZSOLNAY, 1957; STATHIS et al., 2004; SUGIYAMA et al., 1995).

Figura 21 – Variação da tensão residual em função: (a) do tamanho de quartzo e (b) da resistência mecânica (RM).

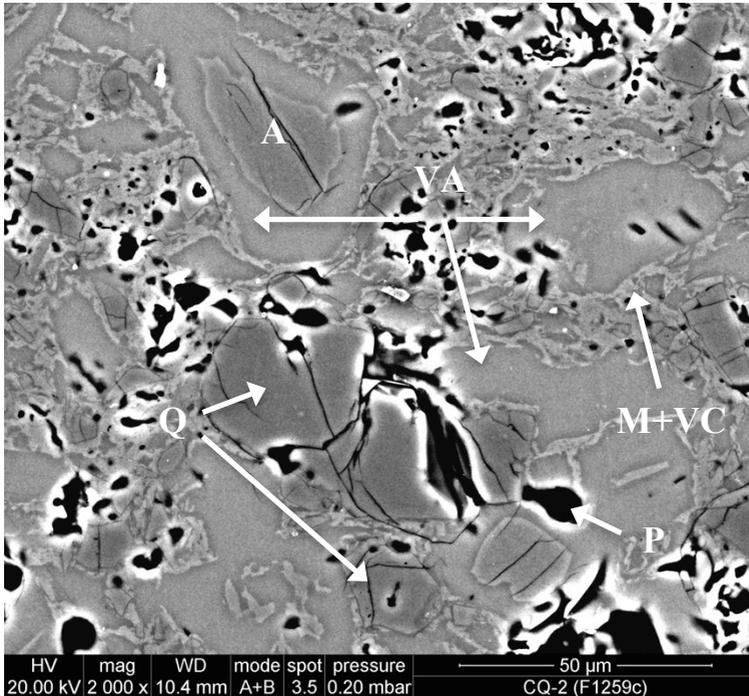


Na Figura 22, é mostrada a micrografia da composição CQ-2, composição padrão, como mencionado na Seção 2.1. Na micrografia, é possível ver todos os componentes do sistema: porosidade fechada (P), partículas de quartzo (Q) e de albita (A), vidro de albita (VA), mulita primária (M) e vidro de caulinita (VC). Observam-se também fissuras nas partículas de quartzo, que se devem principalmente ao processo de polimento ao qual as amostras foram submetidas.

As elevadas tensões residuais entre a matriz e a partícula de quartzo levam à formação de fissuras periféricas. No entanto, essa deterioração observada na micrografia está maximizada pelo efeito do polimento. Neste caso, não se observam fissuras periféricas ao redor das partículas de albita.

O conteúdo de quartzo residual diminui à medida que diminui o tamanho de partícula, pois os grãos de quartzo muito finos são dissolvidos na matriz de vidro. Por outro lado, os grãos muito grosseiros, induzem a geração de trincas, resultando em menor resistência à flexão devido ao desenvolvimento de uma microestrutura prejudicial para as propriedades mecânicas (CARTY; SENAPATI, 1998; DE NONI JR et al., 2009; HAMANO et al., 1991; SUGIYAMA et al., 1995).

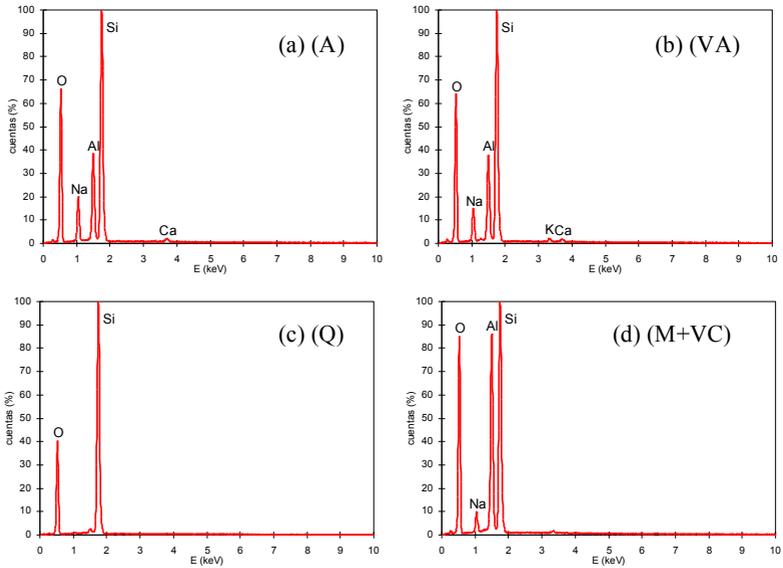
Figura 22 – Micrografia da composição CQ-2: poro (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA) e mulita + vidro de caulinita (M+VC).



A discussão exposta no parágrafo anterior também se aplica às micrografias das composições CQ-1 e CQ-4 mostradas nas Figura 24 e Figura 25. As diferenças mais significativas entre as composições são: (a) a distribuição de tamanho de partícula do quartzo; (b) a maior dispersão dos cristais de mulita associada a maior superfície específica aportada pelo quartzo, em CQ-1; (c) com o aumento tamanho de partícula do quartzo, observam-se mais fissuras periféricas e transgranulares e em casos mais extremos (CQ-4), partículas desprendidas ou arrancadas.

As microestruturas dos materiais com quartzo comprovam que quanto maior o tamanho do quartzo, maior foi o tamanho do defeito microestrutural gerado (defeito de Griffith), reduzindo a resistência mecânica à flexão, como relatado em estudos anteriores (DAL BÓ, 2012; DE NONI JR et al., 2011; STATHIS et al., 2004).

Figura 23 – Análise química por EDX de regiões da microestrutura: (a) partículas remanescentes de albita (A); (b) vidro de albita (VA); (c) partículas de quartzo; (d) predomínio de mulita+vidro de caulinita (M+VC).



Através da micrografia, não é possível fazer distinção entre mulita primária e o vidro de caulinita, já que ambos estão presentes entre as partículas de quartzo e albita, pois durante os ciclos rápidos de queima não existe tempo suficiente para que o vidro de caulim se difunda pela matriz. Essas regiões podem ser identificadas ao se visualizar os limites das regiões ocupadas pela matriz vítrea proveniente da albita (VA). A análise por EDX (Figura 23-d) sugere que a região ocupada pela mulita e o vidro de caulinita resulte numa composição equivalente ao caulim calcinado (LEE et al., 2008). As regiões de vidro de albita, (Figura 23-b), mantêm a mesma composição química que as partículas precursoras (Figura 23-a).

Figura 24 – Micrografia da composição CQ-1: poro (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA) e mulita + vidro de caulinita (M+VC).

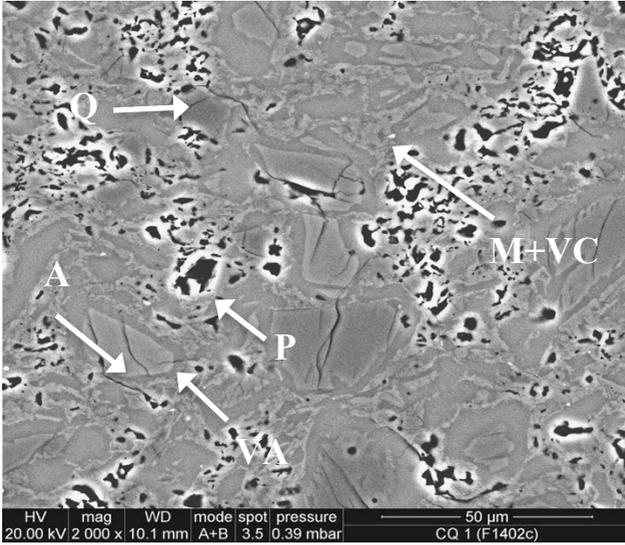
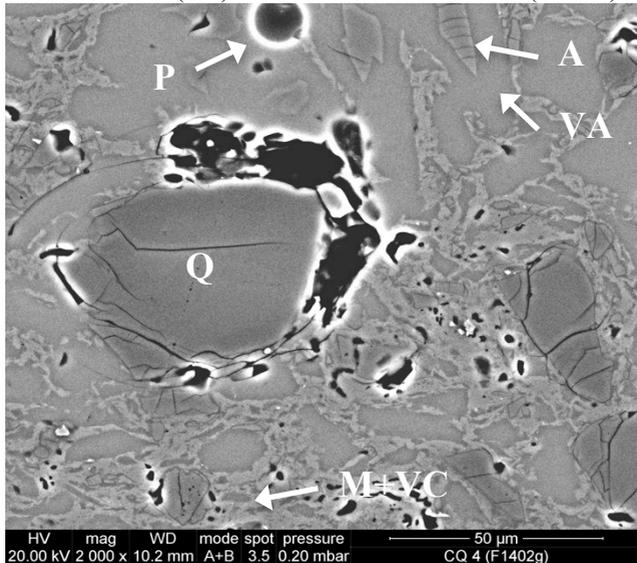


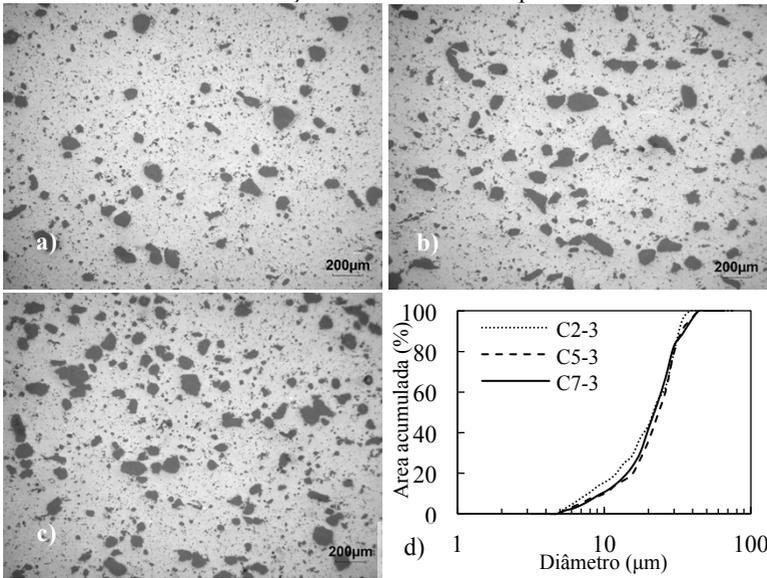
Figura 25 – Micrografia da composição CQ-4: poro (P), quartzo (Q), albita (A), vidro de albita (VA) e mulita + vidro de caulinita (M+VC).



4.3.2 Porosidade e tamanho de poros

Observando-se a distribuição de tamanho de poros (DTP) do corpo de prova (Figura 26), nota-se que as amostras apresentam poros de mesmo tamanho e distribuídos de modo uniforme (Figura 26-d). Não foram encontrados resíduos de coque, mostrando a total eliminação durante a queima. Nota-se ainda a homogeneidade da distribuição e o significativo aumento na porosidade.

Figura 26 – Seção transversal das amostras: a) C2-3; (b) C5-3; (c) C7-3 e (d) distribuição dos tamanhos dos poros



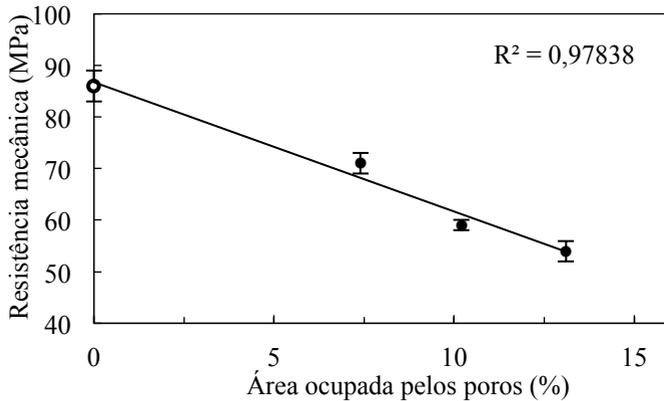
Na Tabela 9, estão detalhados os resultados obtidos na DTP (obtidos por análise de imagem, software *Micro Image*) e as caracterizações mecânicas das amostras. Os poros apresentam um diâmetro médio de aproximadamente 23 μm , estando 90% abaixo de $\sim 36 \mu\text{m}$. Com o aumento do percentual do coque de 2 para 7%, tem-se um aumento de aproximadamente 56% na área ocupada pelos poros. Ocorre também uma redução significativa na resistência mecânica, $\sim 31\%$ (Figura 27) com excelente correlação com a área ocupada pelos poros.

Tabela 9 – Caracterizações mecânicas das composições para diferentes percentuais de coque.

Composição	% Área ocupada por poros	Diâmetro do poro (μm)		σ_f (MPa)	E (GPa)	σ_{spc} (MPa)
		d_{50}	d_{90}			
CQ-2	0	-	-	86	72	-12,8
C2-3	7,4	23,1	34,9	71	69	-12,0
C5-3	10,2	25,1	36,1	59	68	-
C7-3	13,1	23,5	37,7	54	68	-9,3

Pérez e Romero (PÉREZ; ROMERO, 2014) também mostraram que a resistência mecânica de porcelanatos diminui com o aumento da porosidade. No entanto, para porosidades equivalentes as amostras com pequenos poros apresentaram maior resistência mecânica do que amostras com poros maiores.

Figura 27 – Variação da resistência mecânica em função da área ocupada pelos poros: CQ-2 (●) e composições com coque (●)



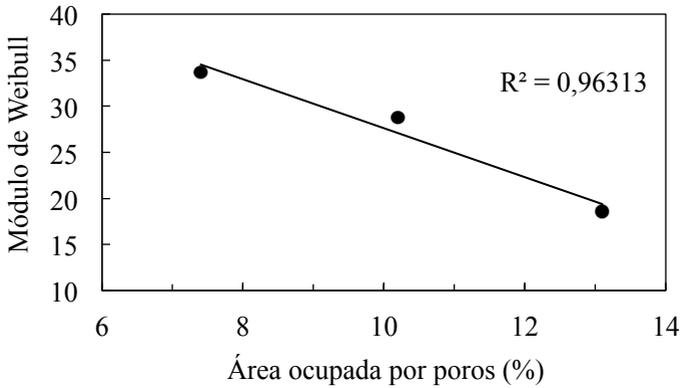
Os parâmetros de Weibull (Tabela 10) apresentaram valores altos, entre 18 e 33, indicando confiabilidade nos resultados. Os coeficientes de correlação tendem a 1, mostrando que as resistências mecânicas se ajustam à teoria de Weibull.

Tabela 10 – Parâmetros do módulo de Weibull para as composições para diferentes tamanhos de poros.

	C2-3	C5-3	C7-3
m	34	29	18
σ_0	72,4	60,3	55,8
R^2	0,97	0,91	0,90

Foi observada uma tendência na redução do módulo de Weibull com a área ocupada pelos poros, Figura 28, pois com o aumento da porosidade tem-se o aumento de defeitos na estrutura do material, o que provoca a redução do módulo de Weibull.

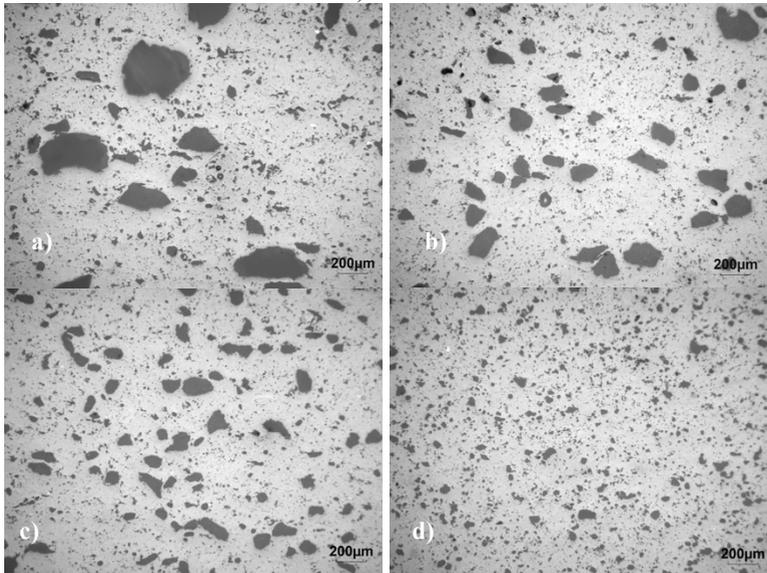
Figura 28 – Variação do módulo de Weibull em função da área ocupada pelos poros.



Apesar da grande redução na resistência mecânica, os diferentes tamanhos de poros não ocasionaram variações significativas nas tensões residuais macroscópicas. No entanto, pode-se notar uma tendência de redução das tensões residuais com aumento da porosidade.

A distribuição do tamanho de poros (DTP), Figura 29, mostra que os diferentes tamanhos de coque contribuíram com o aumento do tamanho dos poros nos corpos de prova. Nota-se que as amostras apresentam poros de formatos irregulares e distribuídos de modo uniforme. Assim como na variação da porosidade, não foram encontrados resíduos de coque, mostrando a total eliminação durante a queima.

Figura 29 – Seção transversal das amostras: a) C5-1, b) C5-2, c) C5-3 e d) C5-4.



Todas as composições apresentam 5% de coque. Logo, as áreas ocupadas pelos poros (Tabela 11) são semelhantes apenas para as composições C5-1, C5-2 e C5-3. A diferença para a composição C5-4 pode ser ocasionada pela alta quantidade de poros pequenos que poderia ocasionar erros nas variações da análise.

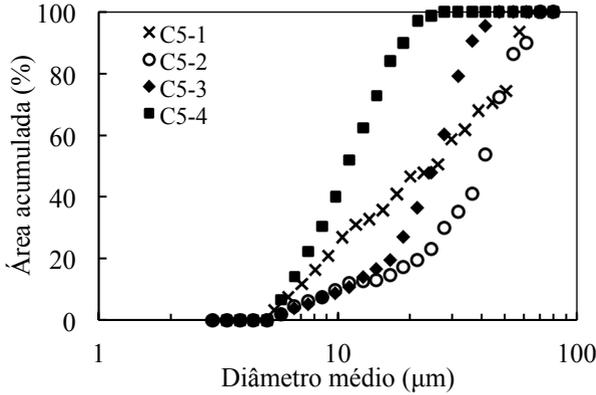
Tabela 11 – Caracterizações mecânicas das composições com diferentes tamanhos de poros.

Composição	% Área ocupada por poros	Diâmetro do poro (μm)		σ_f (MPa)	E (GPa)	σ_{spc} (MPa)
		d_{50}	d_{90}			
C5-1	13,3	27,3	60,1	53	67	-9,3
C5-2	10,1	40,0	61,4	55	-	-
C5-3	10,2	25,1	36,1	59	-	-
C5-4	6,8	10,9	18,9	77	61	-10,5

Na Tabela 11, é observado que o diâmetro médio dos poros diminui com a diminuição do tamanho do coque. No entanto, a composição C5-1 não segue essa tendência, apresentando valores inferiores a C5-2. Isso se deve ao fato dos poros serem grandes; assim, é possível que a seção transversal do poro represente apenas a superfície

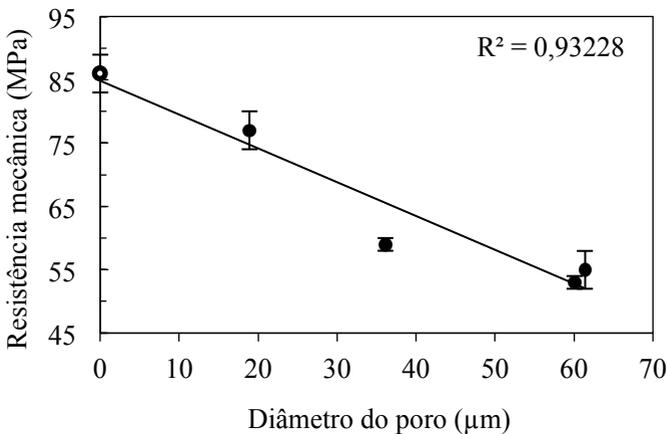
do poro, ocasionado uma leitura menor. Essa característica também pode ser vista na distribuição de tamanhos dos poros na Figura 30.

Figura 30 – Distribuição de tamanhos de poros: C5-1, C5-2, C5-3 e C5-4.



A resistência mecânica apresenta-se maior para as composições que possuem coque mais fino, porém é inferior à composição CQ-2. Com o aumento do tamanho de poros (C5-4 → C5-1), há uma redução de 24 MPa na resistência mecânica ($\approx 31\%$), como mostrado na Figura 31.

Figura 31 – Variação da resistência mecânica em função do tamanho médio do coque: CQ-2 e composições com coque.



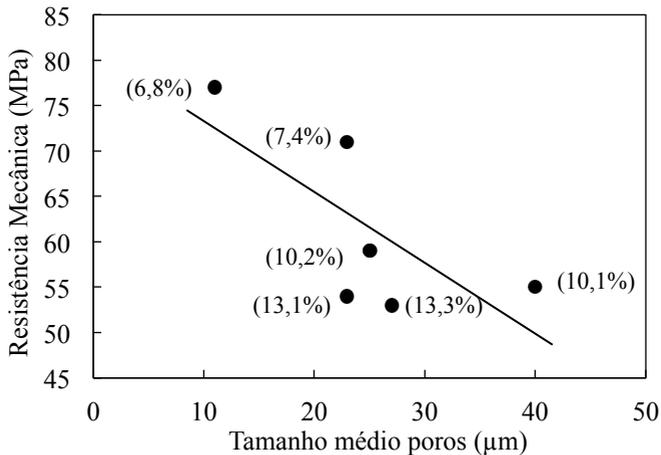
Avaliando-se o módulo de Weibull (Tabela 12), pode-se admitir que os resultados são estatisticamente confiáveis: os valores de “ m ” apresentam-se satisfatórios, e o ajuste da reta apresenta $R^2 \rightarrow 1$. Não foi verificada uma correlação clara do módulo de Weibull com o tamanho de poros.

Tabela 12 – Parâmetros do Módulo de Weibull para as composições com variação do tamanho do coque.

	C5-1	C5-2	C5-3	C5-4
m	31	13	29	20
σ_0	53,7	57	60,6	78,4
R^2	0,98	0,92	0,91	0,94

Assim como para a porosidade, o tamanho de poros ocasionou significativas variações na resistência mecânica. No entanto, a tensão residual foi pouco afetada. A partir dos valores de resistência mecânica das composições com variação na porosidade e no tamanho do poro, é possível observar a redução da resistência mecânica com base na composição CQ-2, Figura 32.

Figura 32 – Redução da resistência mecânica em função do tamanho do poro. (Valores em parênteses indicam a área ocupada pelos poros)

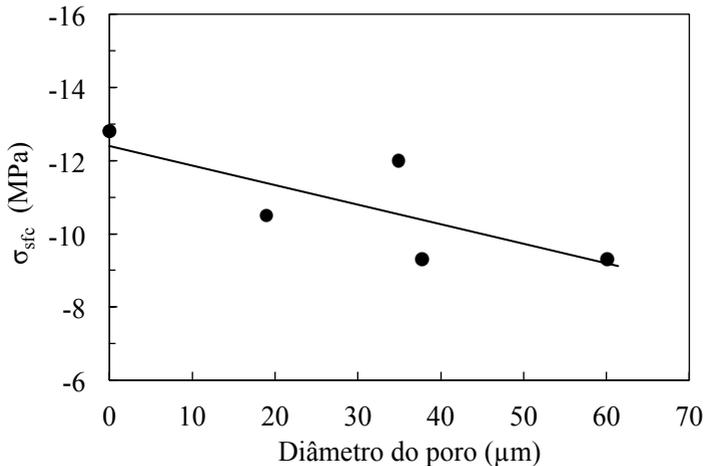


Observa-se que o aumento do diâmetro de poros ocasiona a redução da resistência mecânica à flexão. Para composições com tamanhos de poros semelhantes, a área ocupada pelos poros (valores

entre parênteses) influi sobre a resistência, de modo que a resistência mecânica é maior para composição com menor área ocupada pelos poros.

A variação da tensão residual para as composições com variação na porosidade e no tamanho de poros é mostrada na Figura 33. É notável a tendência de redução das tensões residuais com o aumento do tamanho dos poros. No entanto, essa redução não se apresenta tão significativa como na resistência mecânica.

Figura 33 – Variação da tensão residual em função do tamanho dos poros.



4.3.3 Espessura do corpo de prova

Os resultados experimentais para resistência mecânica à flexão (σ_f), módulo elástico (E) e tensão residual (σ_{spc}) estão na Tabela 13.

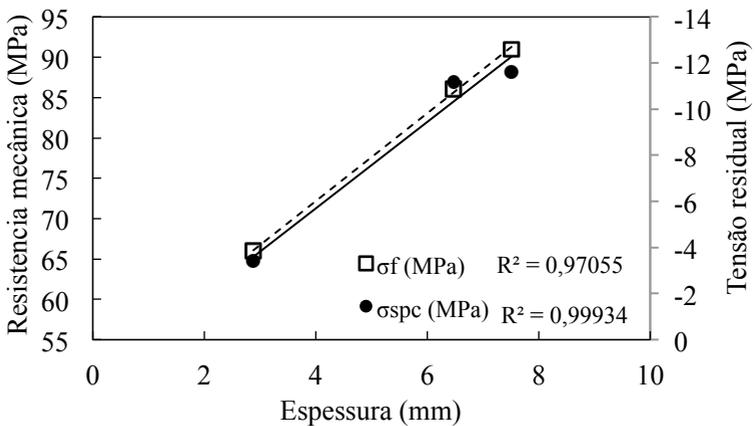
Tabela 13 – Resultados experimentais para as composições com diferentes espessuras.

Composição	Espessura após a queima (mm)	σ_f (MPa)	E (GPa)	σ_{spc} (MPa)
CE-3	2,9	66	71	-3,4
CE-6	6,5	86	72	-11,2
CE-7	7,5	91	68	-11,6

Pérez e Romero (PÉREZ; ROMERO, 2014) mostraram que as propriedades tecnológicas de porcelanatos são independentes da

espessura, com exceção para a resistência mecânica. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 34, na qual se mostra que a redução da espessura do corpo de prova induz uma redução significativa na resistência mecânica. A resistência mecânica apresenta uma excelente correlação com a variação da espessura, de modo que a redução da espessura de 7,5 para 2,9 mm ocasionou uma redução de 25 MPa (~28%). No entanto, de 7,5 para 6,5 mm a redução da resistência mecânica foi de aproximadamente 5%.

Figura 34 – Variação da resistência mecânica e da tensão residual em função da espessura dos corpos de prova.



O grande incremento na resistência mecânica em função da espessura é devido principalmente ao incremento das tensões residuais macroscópicas com o aumento da espessura. Essa redução tão significativa na resistência mecânica para os corpos de prova de 2,9 mm também é observada nas tensões residuais, que são cerca de 71% menores para CE-3, como pode ser visto na Figura 34. Entretanto, os corpos de prova CE-6 e CE-7 apresentam praticamente a mesma tensão residual, devido à pequena diferença de espessura entre esses corpos de prova. O gradiente de temperatura entre a superfície e o centro é mais evidente para as composições com maiores espessuras, aumentando o nível de compressão na superfície dos corpos de prova, como visto na Figura 34. Para corpos de prova com espessuras reduzidas, o gradiente térmico é menor, reduzindo a magnitude das tensões residuais de superfície ao longo da espessura.

Os parâmetros do módulo de Weibull (Tabela 14) indicam que os valores experimentais são representativos.

Tabela 14 – Parâmetros do Módulo de Weibull para as composições com variação de espessura.

	CE-3	CE-6	CE-7
m	21	21	24
σ_0	68	88	93
R^2	0,927	0,904	0,985

4.3.4 Fase cristalina

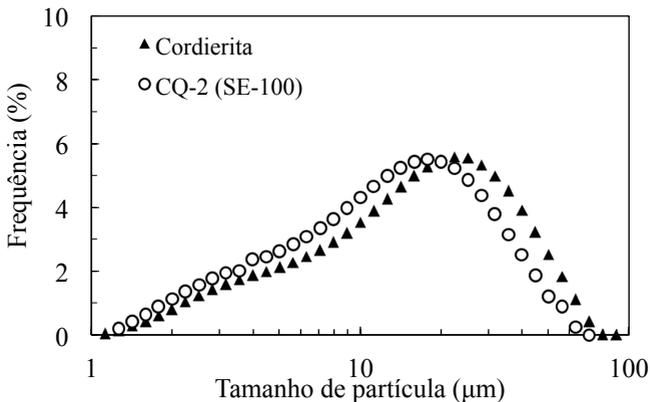
A composição do refratário de cordierita, determinada por difração de raios-X, é mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição mineralógica do refratário de cordierita.

Fase cristalina	Percentual (%)
Cordierita	72
Mulita	18
Quartzo	2
Fase amorfo	8

O refratário de cordierita moído apresentou distribuição de tamanho de partículas similar à do quartzo utilizado na composição padrão, SE-100 (Figura 35).

Figura 35 – Distribuição do tamanho de partículas para quartzo e refratário de cordierita.



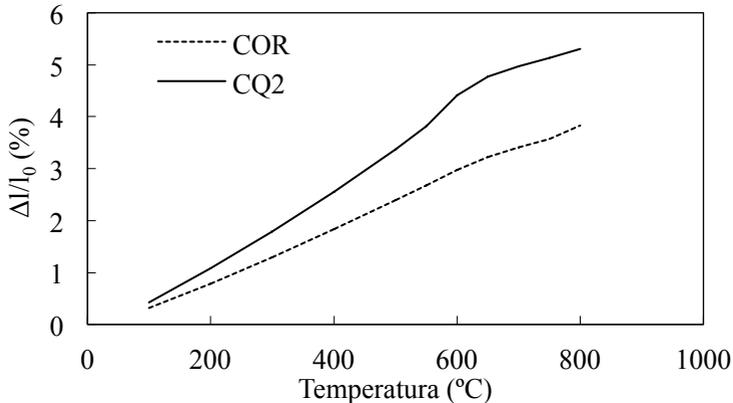
A composição com cordierita (COR) apresentou maior percentual de fase vítrea em comparação com a composição CQ-2, como visto na Tabela 16. A composição COR também apresentou menor coeficiente de expansão térmica devido ao baixo coeficiente da cordierita (Figura 36). Destaca-se ainda a diferença dos coeficientes de expansão térmica entre as fases cristalinas. Os coeficientes de dilatação para a fase vítrea e cristalina foram calculados segundo Appen (NAVARRO, 2003).

Tabela 16 – Composição e coeficiente de expansão térmica para CQ-2 e Cor.

	CQ-2	Cor
% Fase vítrea	72	80
% Fase cristalina	28	20
α^* Composição	70	50
α^* Fase vítrea	84	60
α^* Fase cristalina	34	8

$$*\alpha = \times 10^{-7} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

Figura 36 – Curva dilatométrica para as composições CQ-2 (—) e COR (- -).



A quantificação das fases cristalinas, realizada pelo método Rietveld, está na Tabela 17. A composição COR apresentou alto teor de mulita devido à alta temperatura de sinterização, 1239°C. A pequena quantidade de quartzo para essa composição é proveniente do refratário utilizado.

Tabela 17 – Composição das fases cristalinas de CQ-2 e Cor.

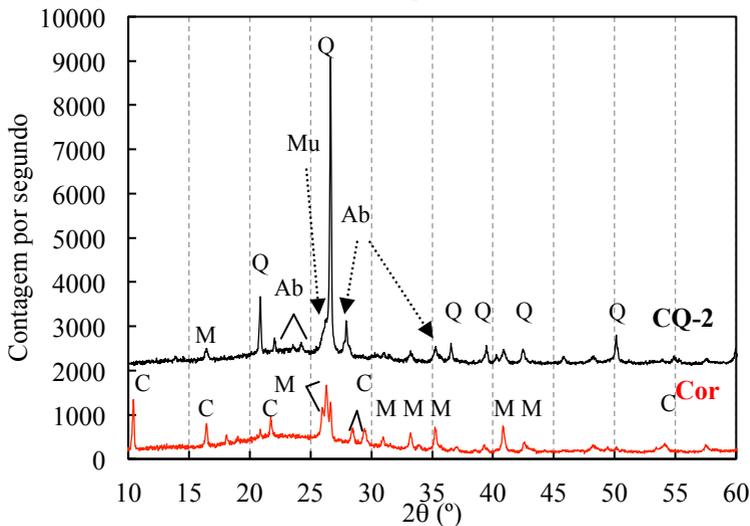
Fase cristalina (%)	CQ-2	Cor
Cordierita	0	30,0
Albita	21,4	0
Mulita	28,6	65,0
Quartzo	50,0	5,0

As difrações de raios-X (Figura 37) mostram que os picos de quartzos (Q) e albita (Ab) característicos da composição CQ-2 não estão presentes na composição Cor. Para esta amostra, é possível ver os picos de cordierita (C) e de mulita (M).

As micrografias e análise de EDX realizadas para as amostras CQ-2 e Cor, em seção transversal e para caracterização microestrutural estão na Figura 38.

Ao comparar as micrografias, destaca-se a presença em maior quantidade de partículas de quartzo na amostra CQ-2 e se observa o formato mais esférico dos poros na amostra Cor. Sobre a composição, a amostra COR apresenta maior conteúdo de oxigênio, magnésio e alumínio, típico da cordierita.

Figura 37 – Difrações de raios-X para CQ-2 (—) e COR (—).



A Figura 39 e a Figura 40 mostram as micrografias com maior aumento e as análises de EDX, nas quais se identificaram as fases majoritárias presentes. O aspecto da seção transversal mostra que em

ambas as amostras se encontram partículas de quartzo e de feldspato, essas últimas parcialmente dissolvidas e envolvidas por uma matriz vítrea. Na amostra Cor, ainda se distinguem regiões com uma matriz escura rica em magnésio, alumínio e silício que, em ocasiões, apresenta zonas de cor branca em seu interior. Essa amostra também se diferencia da CQ-2 pela presença de zonas brancas com texturas cuja análise pode ser observada no EDX.

Figura 38 – Seção transversal das amostras CQ-2 (esquerda) e COR (direita) vista ao MEV e análise de EDX.

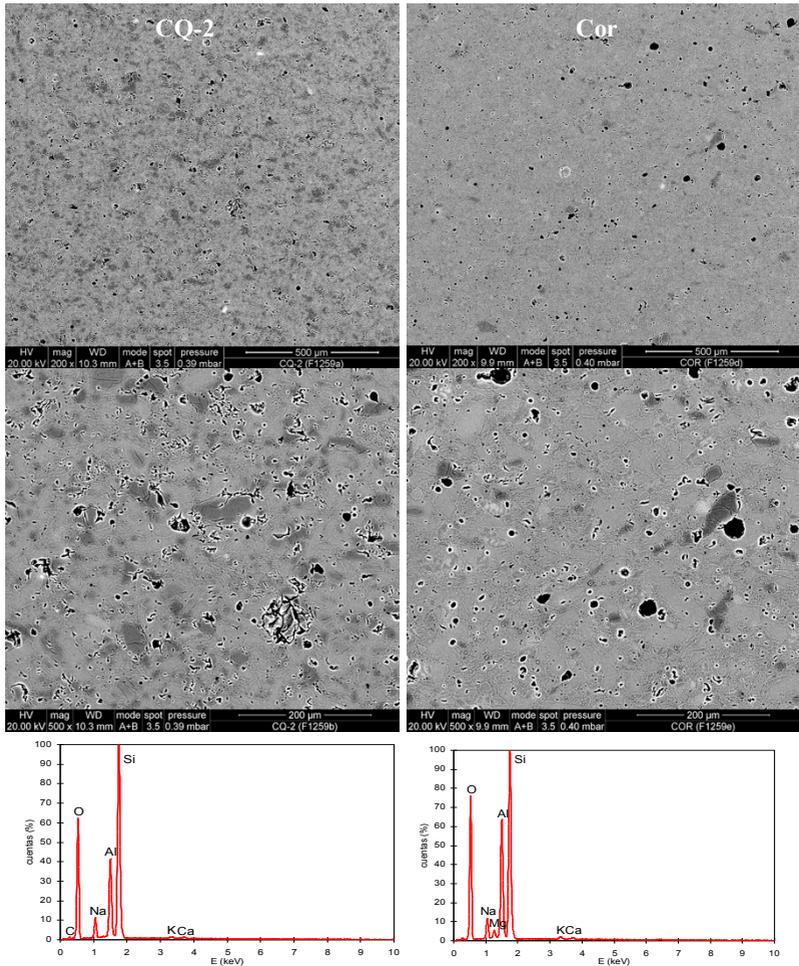


Figura 39 – Seção transversal da amostra CQ-2 vista ao MEV: identificação e análise de EDX.

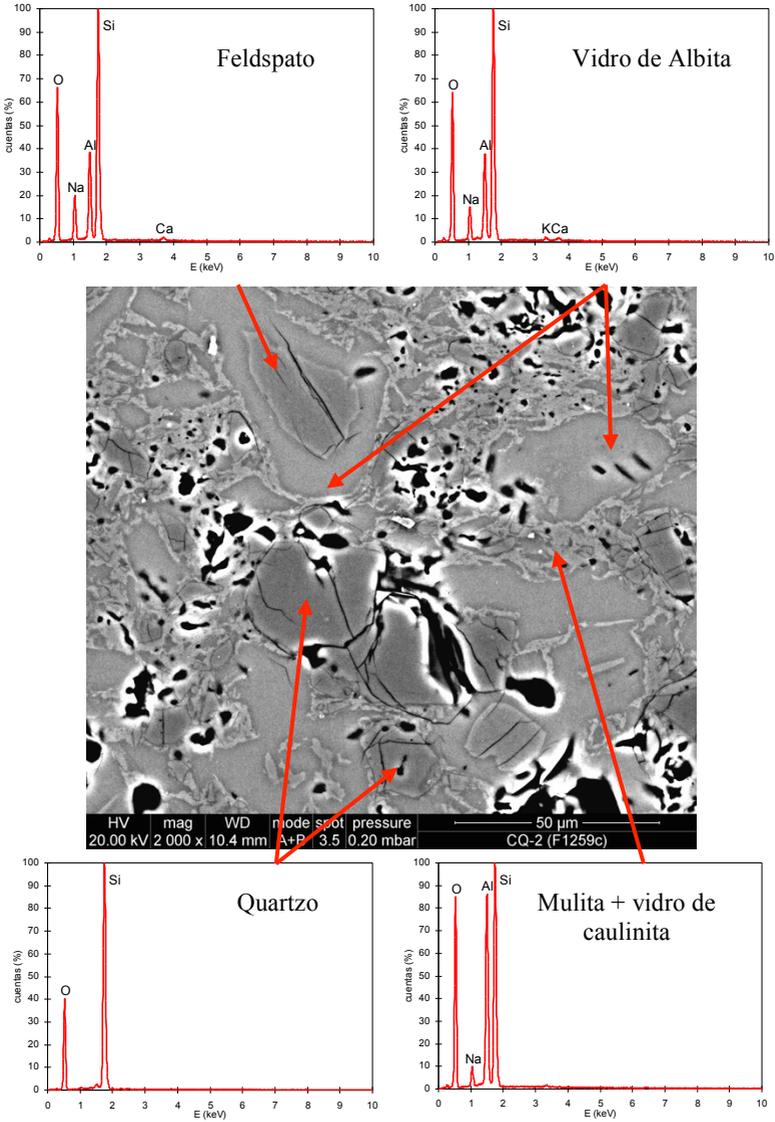
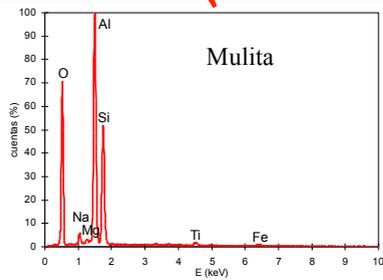
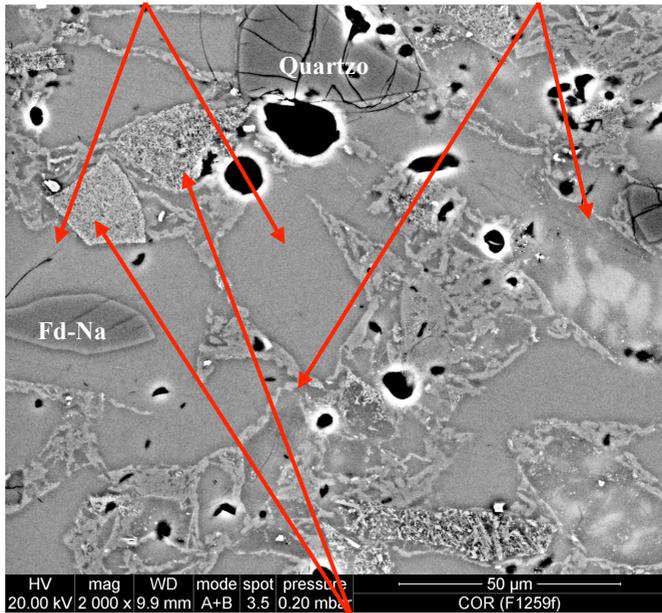
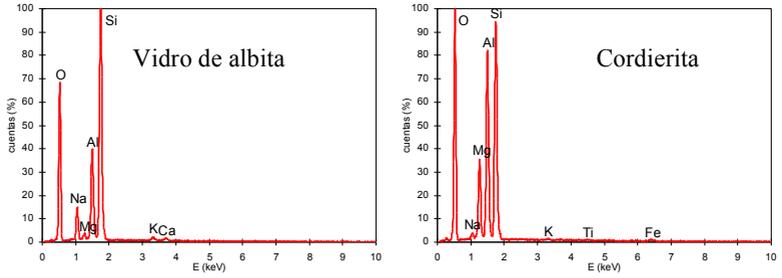


Figura 40 – Seção transversal da amostra COR observada por MEV: identificação e análise de EDX.



A substituição do quartzo por uma fase cristalina que apresenta menor coeficiente de dilatação ocasionou um incremento de aproximadamente 35% nas tensões residuais macroscópicas (Tabela 18). Com a mudança da fase cristalina, acentuou-se a diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz e das partículas cristalinas favorecendo o efeito de têmpera.

Tabela 18 – Valores experimentais para a composição Cor.

Composição	σ_f (MPa)	E (GPa)	σ_{spc} (MPa)
Cor	72	85	-15,1
CQ-2	79	72	-9,6

No entanto, esse incremento significativo nas tensões residuais não foi convertido em aumento na resistência mecânica. A composição COR apresentou uma redução de $\approx 9\%$ na resistência mecânica, quando comparada à composição CQ-2. Esse fenômeno pode ser devido à maior presença de fase vítrea em Cor. De fato, essa composição apresentou aspecto muito mais vitrificado que CQ-2, e ao se realizarem os cortes para medida das tensões residuais macroscópicas, o corpo de prova se fraturava a 2/3 da espessura de modo semelhante à fratura ocorrida em vidros. Embora CQ-2 apresente maior degradação microestrutural e menor tensão residual, apresenta maior resistência mecânica, evidenciando o importante papel das fases cristalinas dispersas e das microfissuras periféricas das partículas de quartzo como mecanismos de reforço.

Observando-se os valores de resistência mecânica, módulo elástico e tensão residual na superfície para CQ-2 (Tabela 18), percebe-se que esses valores são um pouco inferiores aos da composição CQ-2 apresentada anteriormente. Isso se deve à substituição da prensa utilizada para a conformação dos corpos de prova, devido a avarias. Com a mudança de prensa, se fez necessário refazer a composição CQ-2.

Os parâmetros do módulo de Weibull (Tabela 19) indicam a confiabilidade e a representatividade dos dados experimentais:

Tabela 19 – Parâmetros do módulo de Weibull para a composição Cor

m	σ_0	R^2
19	75	0,917

4.3.5 Coeficiente de dilatação

Analisando-se as difrações de raios-X para CQ-2, CK-5 e Fd-K (Figura 41), nota-se que a intensidade do pico de quartzo (Q) é semelhante para as composições, porém os picos de albita (Ab) apresentaram grande redução para a composição Fd-K devido à substituição parcial do feldspato de sódio.

Na Figura 42 e na Figura 43 estão as micrografias e análises de EDX realizadas para a composição Fd-K e CK-5, em áreas próximas à superfície (esquerda) e no interior do corpo de prova (direita). Ao se comparar as composições, não se observam diferenças significativas na microestrutura; na composição, observa-se um aumento no pico de sódio e potássio na superfície da amostra CK-5. Esse aumento pode ser devido à solubilização do carbonato de potássio. De fato, a superfície superior do corpo de prova dessa composição apresentava-se mais brilhante que a superfície inferior.

Figura 41 – Difrações de raios-X para CQ-2 (—), CK-5 (—) e Fd-K (—).

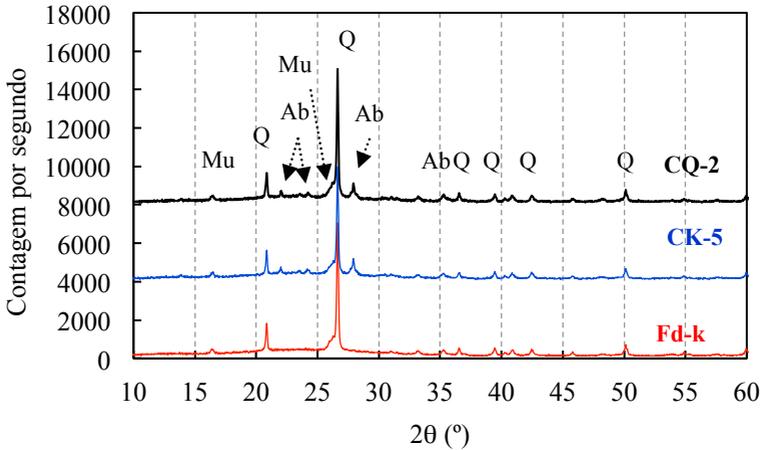


Figura 42 – Seção transversal da amostra Fd-K observada por MEV: área próxima à superfície do corpo de prova (esquerda) e área central do corpo de prova (direita). Análise de EDX das áreas identificadas nas micrografias.

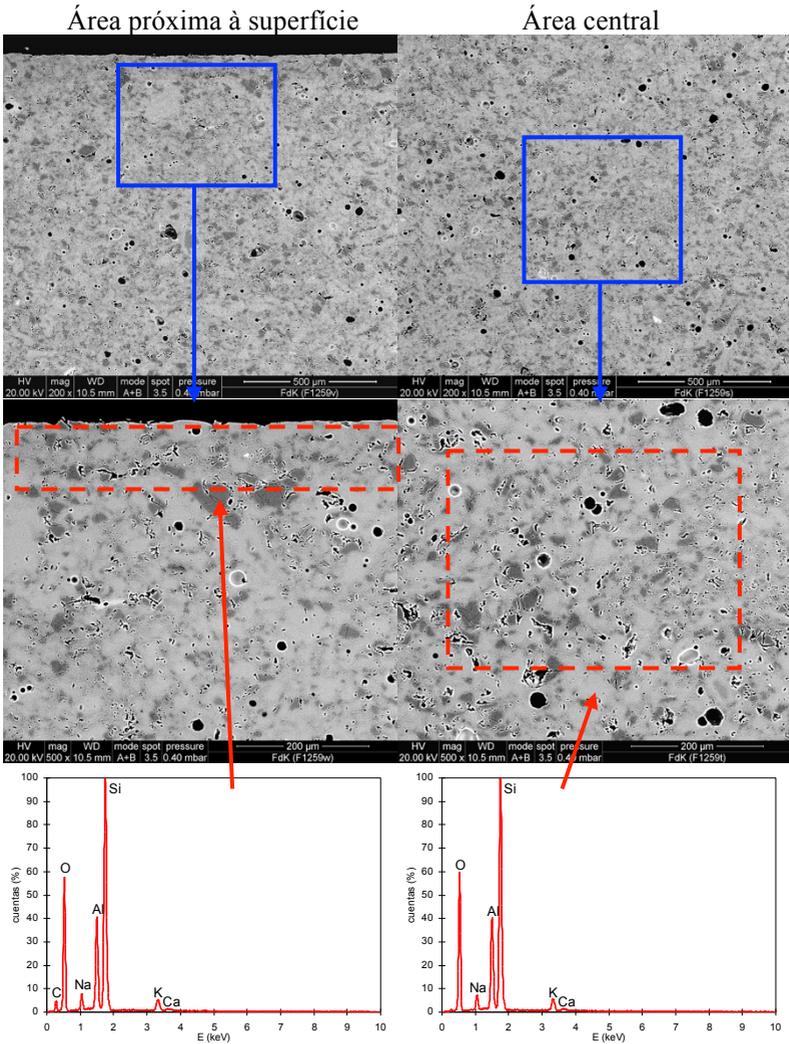


Figura 43 – Seção transversal da amostra CK-5 observada por MEV: área próxima à superfície do corpo de prova (esquerda) e área central do corpo de prova (direita). Análise EDX das áreas identificadas nas micrografias.

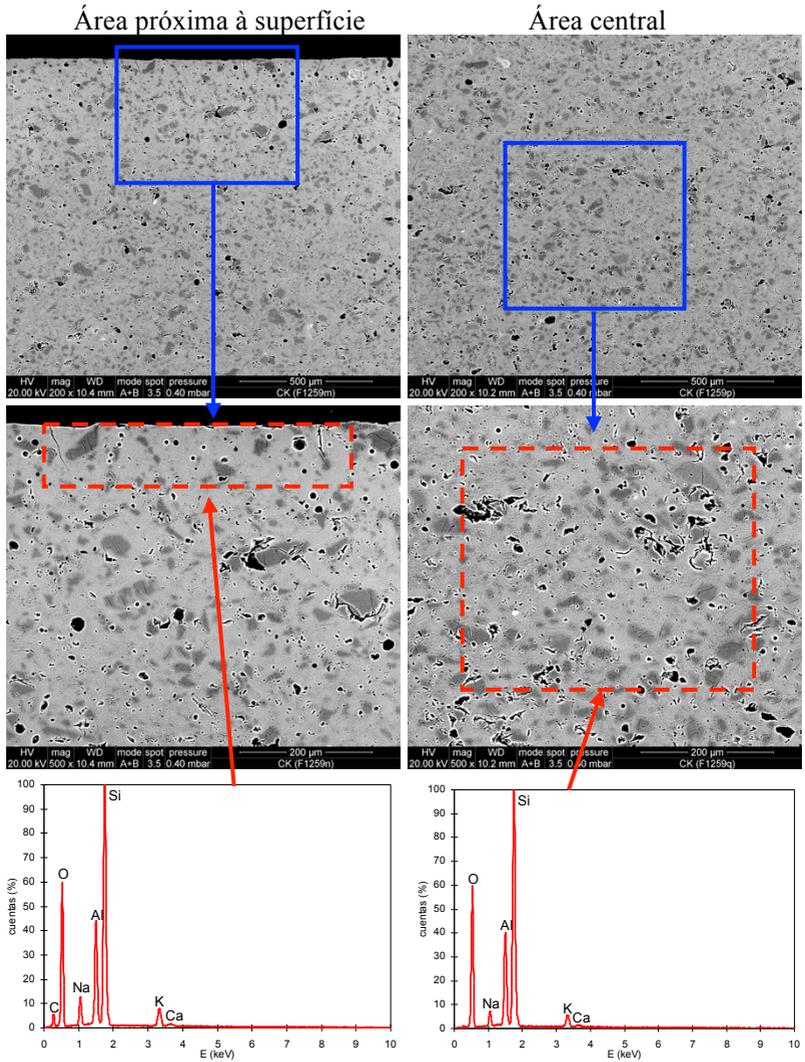
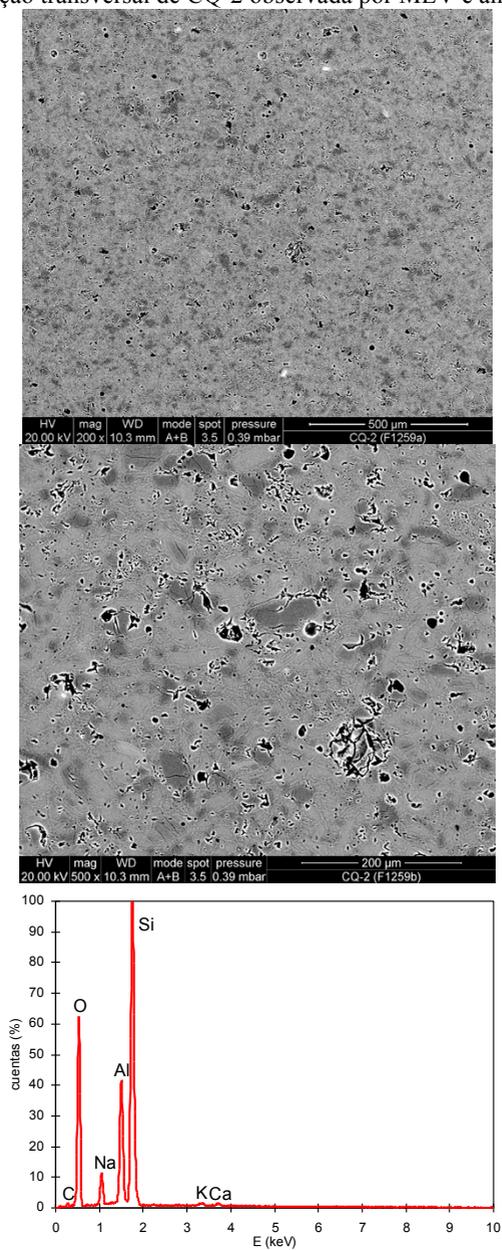


Figura 44 – Seção transversal de CQ-2 observada por MEV e análise de EDX.

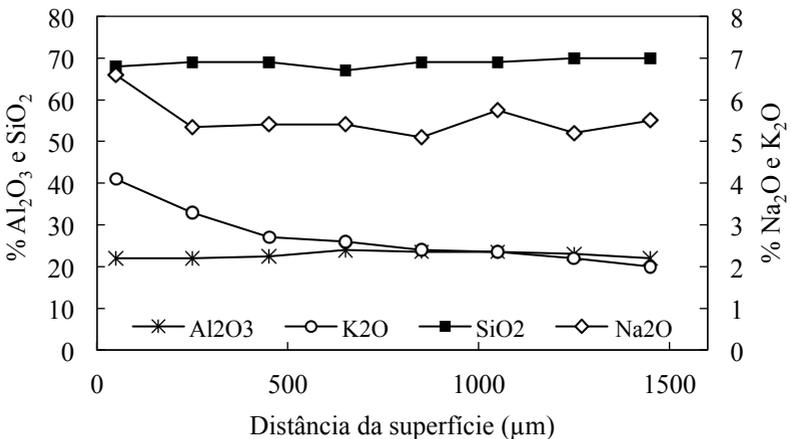


A seção transversal de CQ-2 vista ao MEV e a análise de EDX estão mostradas na Figura 44. Comparando-se as microestruturas das composições CK-5, Fd-K e CQ-2, observa-se que as partículas de quartzo das composições CQ-2 e CK-5 apresentam fissuras periféricas não observadas em Fd-K. Como as amostras sofreram o mesmo processo de polimento, a diferença da deterioração microestrutural não pode ser atribuída a esse processo. Nota-se ainda que as composições Fd-K e CK-5 apresentam maior porosidade.

As análises de EDX das composições indicam que as amostras CK-5 e Fd-K apresentam percentuais de potássio semelhantes e superiores aos da composição CQ-2.

Para se observar a variação da composição da amostra CK-5 efetuou-se um perfil em profundidade (Figura 45), em cujas abscissas se representa a distância da superfície do corpo de prova, em μm , e nas ordenadas, o conteúdo de óxidos. O perfil de composição destaca um decréscimo progressivo do conteúdo de sódio e potássio desde a superfície até o interior do corpo de prova, devido à solubilização dos óxidos e migração para a superfície do corpo de prova.

Figura 45 – Variação do conteúdo dos óxidos de Al, Si, Na e K com a distância da superfície.



Os coeficientes de dilatação das composições entre 100 e 800°C (Figura 46) mostraram-se semelhantes para CK-5 e Fd-K. No entanto, CQ-2 apresenta valores inferiores.

Os valores experimentais da Tabela 20 mostram que, apesar das composições Fd-K e CK-5 apresentarem microestruturas e coeficientes

de expansão térmica semelhantes, o comportamento mecânico foi distinto. A composição Fd-K apresentou um incremento nas tensões residuais de $\approx 32\%$ em relação à composição CQ-2. Contudo, esse incremento nas tensões residuais não se converteu em incremento na resistência mecânica. Considerando os erros experimentais, as composições CQ-2 e Fd-K apresentam mesma resistência mecânica.

Figura 46 – Variação do coeficiente de expansão térmica: Fd-K, CK-5 e CQ-2 .

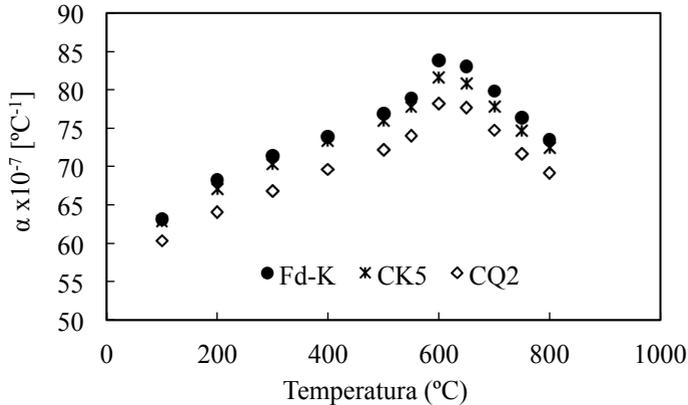


Tabela 20 – Valores experimentais para as composições Fd-K e CK-5.

	σ_f (MPa)	E (GPa)	σ_{spc} (MPa)
Fd-K	77 ± 3	72	-12,7
CK-5	69 ± 2	74	-0,9
CQ-2	79 ± 3	72	-9,6

Para CK-5, houve uma redução na resistência mecânica de $\approx 13\%$ em relação CQ-2. As tensões residuais macroscópicas apresentaram perfil muito assimétrico (Figura 47) onde a superfície superior (que apresenta maior teor de sódio e potássio) encontra-se tracionada (6,3 MPa) enquanto que a superfície inferior se apresenta praticamente livre de tensões (-0,96 MPa). Esse perfil assimétrico pode ser atribuído à heterogeneidade da composição como visto na Figura 45.

Devido a essa assimetria, não é possível estabelecer uma correlação com a resistência mecânica. Apesar da assimetria da tensão residual, os parâmetros de Weibull (Tabela 21) indicam a confiabilidade dos valores para a resistência mecânica.

Figura 47 – Perfil de tensão residual para a composição CK-5.

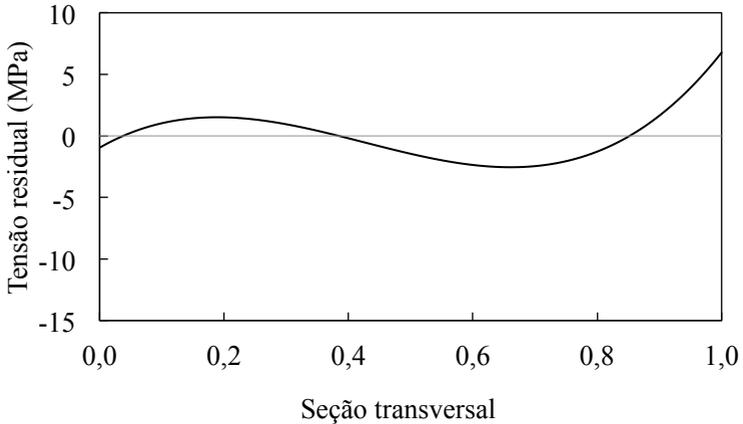


Tabela 21 – Parâmetros do módulo de Weibull.

	m	σ_0	R^2
Fd-K	23	77,8	0,935
CK-5	30	70,1	0,953

4.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Neste capítulo, foi estudada a influência de algumas propriedades sobre a formação de tensões residuais macroscópicas.

A adição de partículas de quartzo de diferentes tamanhos alterou as tensões residuais macroscópicas de superfície. Nesse caso, o aumento do diâmetro dos cristais reduziu fortemente as tensões residuais. A resistência mecânica também sofreu influência com a adição das partículas de quartzo. Partículas menores causaram reforço microestrutural, aumentando a resistência mecânica à flexão.

Modificando-se a porosidade e o tamanho dos poros houve uma redução de até 37% na resistência mecânica. O aumento do tamanho de poros reduz a resistência mecânica. Para composição com tamanhos de poros equivalentes, a resistência mecânica é maior para composição com menor porosidade. As tensões residuais macroscópicas mostraram uma tendência de redução com o aumento do tamanho do poro e da porosidade, embora essa redução não seja tão expressiva quanto a resistência mecânica.

A variação da espessura do corpo de prova apresentou ótima correlação com as tensões residuais, de modo que corpos de prova com menor espessura são menos susceptíveis ao processo de têmpera, devido ao menor gradiente de temperatura na etapa do resfriamento. A resistência mecânica também apresentou boa correlação com a espessura dos corpos de prova, com incremento para corpos de prova com maior espessura.

A substituição do quartzo por cordierita modificou consideravelmente a diferença do coeficiente de expansão térmica entre as fases cristalina e vítrea. A cordierita apresenta um coeficiente de expansão térmica menor que o da matriz, levando a matriz a um estado de tração favorecendo o processo de têmpera. Apesar do aumento da tensão residual, a resistência mecânica sofreu uma leve redução devido ao alto percentual de fase vítrea na composição.

A introdução de feldspato de potássio e de carbonato de potássio com o intuito de alterar o coeficiente de expansão térmica não provocou variações significativas na microestrutura. O uso do feldspato de potássio aumentou as tensões residuais sem alterar a resistência mecânica. Já a utilização de carbonato de potássio formou tensões distribuídas de maneira heterogênea ao longo da espessura, devido à solubilização do carbonato e migração para a superfície do corpo de prova. Devido a esse perfil heterogêneo, a resistência mecânica apresentou-se $\approx 13\%$ inferior a CQ-2.

5. INFLUÊNCIA DAS TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS NO COMPORTAMENTO À FRATURA DE PORCELANATOS²

5.1 INTRODUÇÃO

O porcelanato é um produto de alto rendimento que consiste basicamente em uma abundante matriz vítrea (50-65%), quartzo (10-25%), mulita (<10%) e feldspatos não fundidos (0-10%) (BAUCIA JR et al., 2010; COTO et al., 2011; DE NONI JR et al., 2008a). Ainda que essas composições se assemelhem às composições de porcelanas, o processo de fabricação se difere consideravelmente na fase da queima. Os ciclos de queima dos porcelanatos são muito mais rápidos (40-60 min) que os ciclos de queima das porcelanas típicas (12-24 h) (SÁNCHEZ et al., 2010).

O crescente desenvolvimento dos materiais cerâmicos e a alta competitividade entre os fabricantes ocasiona buscas pela redução dos custos de produção sem prejudicar os padrões de qualidade (HOFFMANN; SANTOS; MORELLI, 2012). A queima é a etapa principal da rota tecnológica de fabricação de revestimentos cerâmicos e vem passando nos últimos anos por constantes modificações, com redução cada vez mais significativa dos ciclos de queima levando a um incremento na produtividade (PINTO; SOUSA; HOLANDA, 2005).

Vários autores (BANNIER et al., 2013; DAL BÓ et al., 2012; DE NONI JR et al., 2008a;2008b; KE et al., 2013; MAGAGNIN et al., 2014) demonstram que o resfriamento rápido gera tensões residuais macroscópicas nas peças. Essas tensões podem aumentar a degradação microestrutural e afetar a resistência mecânica das peças. Podem ainda comprometer o desempenho durante operações de corte para a instalação dos revestimentos e fazer com que as peças fracturem segundo trajetórias aleatórias e não desejadas, conforme mostrado na Figura 48.

Essas tensões podem ser de dois tipos: (i) decorrentes de diferença do coeficiente de expansão térmica entre o suporte e o esmalte (BANNIER et al., 2013); (ii) decorrentes de gradiente térmicos ao longo da espessura devido à elevada taxa de resfriamento e à grande quantidade de fase líquida (DAL BÓ et al., 2012; DE NONI JR et al., 2008b).

Recentemente, Ke et al.(KE et al., 2013) estudaram os defeitos de corte recorrentes em linha de produção industrial. Concluíram que uma

² Submetido para publicação na Cerâmica Industrial.

mudança no ciclo de queima de 40 para 60 min reduziu o índice de cortes que originavam fratura de 37% para aproximadamente 3%. Segundo os autores, o dano microestrutural provocado pelo desprendimento das partículas de quartzo afeta significativamente as tensões residuais macroscópicas e o comportamento frente ao corte dos porcelanatos estudados.

Figura 48 – Cortes defeituosos em porcelanatos: (a) com cortador manual e (b) com cortador de disco a úmido.



Fonte: Autora.

Outros autores avaliaram a influência das tensões residuais sobre o comportamento frente ao corte de diversos tipos de materiais (MOHD SAFFE; NAGAMACHI; ONA, 2014; NISAR et al., 2009; YURDAKUL, 2015) e ferramentas (CHEN et al., 2010; MASMIATI; SARHAN, 2015; WANG; FANG; ZHANG, 2015). Dentre os materiais cerâmicos, os laminados vêm sendo amplamente estudados, em particular em relação ao modo de propagação de trincas e modelagem por elementos finitos para explorar a causa das fraturas (BERMEJO et al., 2008; HBAIEB; MCMEEKING; LANGE, 2007; KOTOUL; SEVECEK; VYSLOUZIL, 2012; PASCUAL et al., 2008).

Com relação às ferramentas, destaca-se a utilização de laser de CO₂. No entanto, o maior problema para a popularização deste método é a formação de trincas devido ao gradiente de temperatura na superfície de corte, gerando diferentes taxas de retração na superfície do corte e do esmalte (HO et al., 2007; WU et al., 2015; YAN et al., 2013; YILBAS et al., 2014).

Apesar dos vários estudos sobre tensões residuais e ferramentas de cortes, não foram encontrados na literatura ensaios normativos para determinar o comportamento frente ao corte para materiais cerâmicos ou similares.

Este capítulo descreve os resultados de uma avaliação do desempenho em condição à fratura de revestimento cerâmico do tipo porcelanato quando submetido a ensaio mecânico de flexão em três pontos. Esse procedimento visou simular um cortador manual de revestimentos e ainda correlacionar a influência das tensões residuais macroscópicas de gradiente térmico. Com isso, espera-se contribuir para melhorar o comportamento desses materiais frente ao corte e possivelmente auxiliar na definição de uma normativa para avaliar tal comportamento. O objetivo é determinar se as fraturas das peças durante a instalação são ocasionadas por defeitos do produto ou por manipulação inadequada do instalador.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do procedimento de fratura das peças foi realizado com dois grupos de estudos distintos. Primeiramente, foram utilizadas queimadas industrialmente e posteriormente foi utilizado um porcelanato cru industrial, submetido a uma queima laboratorial com diferentes ciclos de resfriamento.

O ensaio de flexão consistiu em aplicar uma força de flexão em três pontos em um corpo de prova. Uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron 5889) foi adaptada de modo a se assemelhar ao cortador manual de revestimentos do tipo “rubi” (Figura 49), utilizado para a realização de cortes no produto acabado.

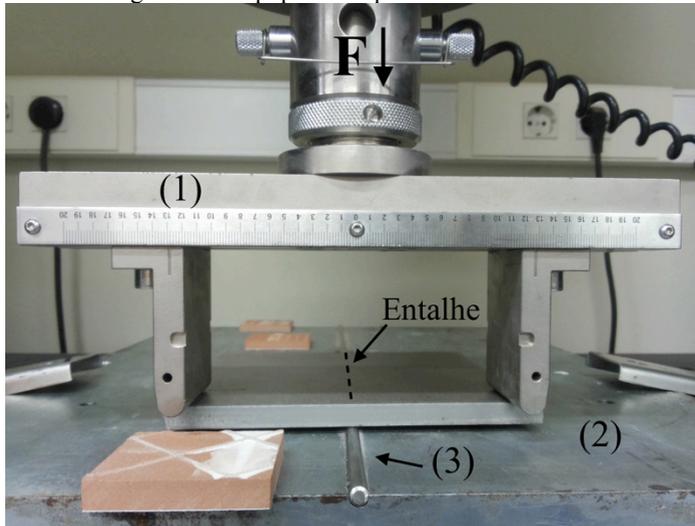
Figura 49 – Cortador manual do tipo rubi.



A configuração adotada é mostrada na Figura 50. Para se realizar o ensaio, foi utilizada uma célula de carga de 10 kN, velocidade de ensaio de 0,5 mm/min e ponte de flexão (1) com distância entre apoios de 13 cm. Sobre a máquina foi colocada uma mesa de ensaios (2) adaptada com um apoio central (3) que atua como ponto de flexão e apoio do corpo de prova. Com as peças devidamente centralizadas sobre o apoio central, a força foi aplicada na parte superior da peça, através da ponte de flexão. A ponte de flexão exerceu força em uma zona de 3 cm de longitude da peça.

Para peças entalhadas, foi utilizado um disco de cobre diamantado com espessura de 300 μm ; o entalhe foi realizado sempre no sentido da peça que apresentava menor curvatura.

Figura 50 – Equipamento para ensaio de flexão.



Fonte: Autora.

Para o ensaio de flexão, foram empregados revestimentos industriais (dois porcelanatos, P1 e P2 e uma monoporosa, PO) fornecidos por diferentes fabricantes segundo informações qualitativas do tipo de fratura.

Segundo os fabricantes, P1 apresentava bom comportamento de corte, ou seja, durante a instalação e/ou perfurações, não apresentava fratura irregular e não se rompia inesperadamente. Para P2, eram comuns quebras e fraturas não retilíneas durante o corte em sua instalação. A monoporosa (PO) foi utilizada como grupo de referência,

por apresentar fraturas e cortes muito regulares. Na Tabela 22 são mostrados os valores do módulo elástico (E), de espessura do suporte e da camada de esmalte para as amostras ensaiadas.

Tabela 22 – Módulo elástico (E) e espessura do suporte e esmalte para P1, P2 e PO.

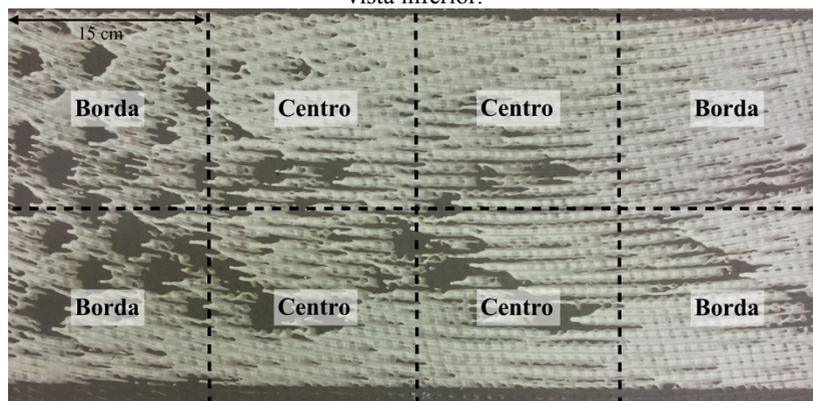
	E (GPa)		Espessura (mm)	
	Suporte	Esmalte	Suporte	Esmalte
P1	74	151	9,05	0,05
P2	66	114	8,90	0,23
PO	23	98	10,10	0,22

A espessura do esmalte foi medida através de análise de imagem. O módulo elástico do esmalte foi determinado por indentação e do suporte por método não destrutivo (Grindosonic).

As peças foram cortadas em tamanhos de 20x40 e de 15x15 cm. Para cada tipo de fratura, foram ensaiadas 9 amostras. A avaliação do comportamento foi realizada mediante contagem do número de peças que apresentavam fratura não retilínea, correspondendo a desvios maiores de 3 cm.

Em virtude da assimetria dimensional das peças industriais, considerou-se necessário determinar se a posição na qual foram obtidos os corpos de prova da peça industrial (Figura 51), o que poderia influenciar os resultados. Para tal, foram ensaiadas diferentes amostras (com entalhe de 0,3 mm) provenientes do centro e da borda da peça industrial.

Figura 51 – Divisão da peça industrial P2 em corpos de prova de 15x15 cm: vista inferior.



Posteriormente, para a verificação da influência da tensão residual no comportamento à fratura, utilizou-se um porcelanato industrial (P5) cru, não esmaltado, com espessura de 9,1 mm. Esse porcelanato era proveniente de empresa distinta de P1 e P2. A peça crua foi cortada em tamanhos de 17x17 cm e queimada em forno laboratorial com diferentes velocidades de resfriamentos.

O ciclo de queima utilizado apresenta temperatura máxima de 1207 °C, correspondente à máxima densificação, velocidade de aquecimento de 70 °C/min, entre 25 e 500 °C, de 25 °C/min, entre 500 e 1207 °C e tempo de permanência na temperatura máxima de 6 min. Utilizaram-se dois resfriamentos distintos, apresentados na Figura 52:

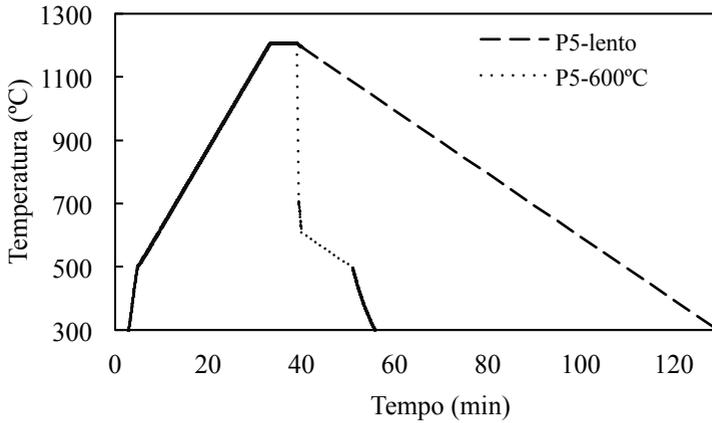
- P5-Lento: resfriamento controlado dentro do forno com velocidade de resfriamento de 10°C/min;
- P5-600°C: resfriamento tipo *quenching* na máxima temperatura, produzindo um resfriamento fora do forno até 600°C, seguido de patamar dentro do forno entre 600-500°C, com velocidade de 10°C/min. Esse procedimento foi realizado para evitar significativos gradientes térmicos durante a transformação alotrópica do quartzo (573 °C). Em seguida, o resfriamento continuou dentro do forno com ventiladores ligados.

Com os resfriamentos propostos, foram formados dois grupos com diferentes perfis de tensões, de modo a verificar a influência das tensões residuais macroscópicas no comportamento à fratura do porcelanato quando submetido a um esforço de flexão.

Foram ensaiadas 15 peças do resfriamento P5-600°C e 15 peças do resfriamento P5-Lento. A avaliação do comportamento foi realizada mediante contagem do número de peças que apresentavam fratura não retilínea, correspondendo a desvios maiores de 3 cm.

A rugosidade foi avaliada com rugosímetro (Hommelwerkr, T8000). Para o cálculo dos parâmetros, foi utilizado um *cut-off* de 0,8 mm. As tensões residuais foram determinadas pelo método SRSM para P1, P2, PO e P5.

Figura 52 – Representação dos ciclos de queima empregados: (---) P5-Lento e (···) P5-600°C.

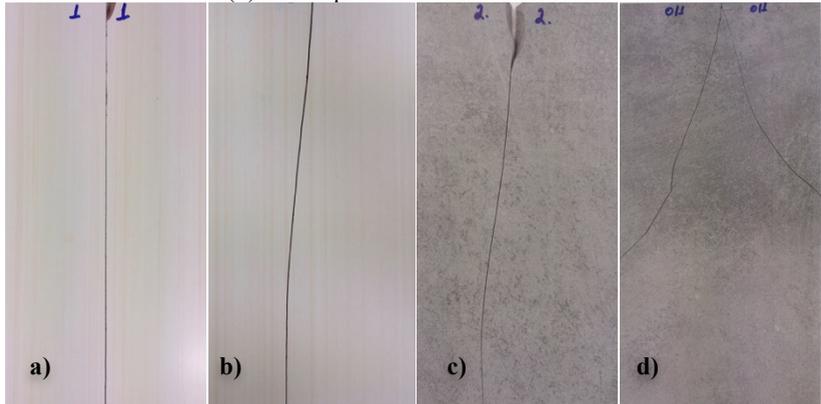


5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a escolha do tamanho dos corpos de prova, foram feitas fraturas no cortador manual e na máquina universal de ensaios com as peças P1 e PO. O tamanho considerado adequado é aquele em que a máquina universal de ensaios reproduza resultados semelhantes aos obtidos no cortador manual.

O comportamento à fratura para as peças em tamanho 20x40 cm se observa na Figura 53. Para PO (Figura 53-a e b). Nota-se que a fratura é retilínea para o cortador manual e não retilínea na máquina universal de ensaios.

Figura 53 – Comportamento à fratura das peças (20x40 cm) sem entalhe: (a) PO cortador manual e (b) PO máquina universal de ensaios; (c) P1 cortador manual e (d) P1 máquina universal de ensaios.



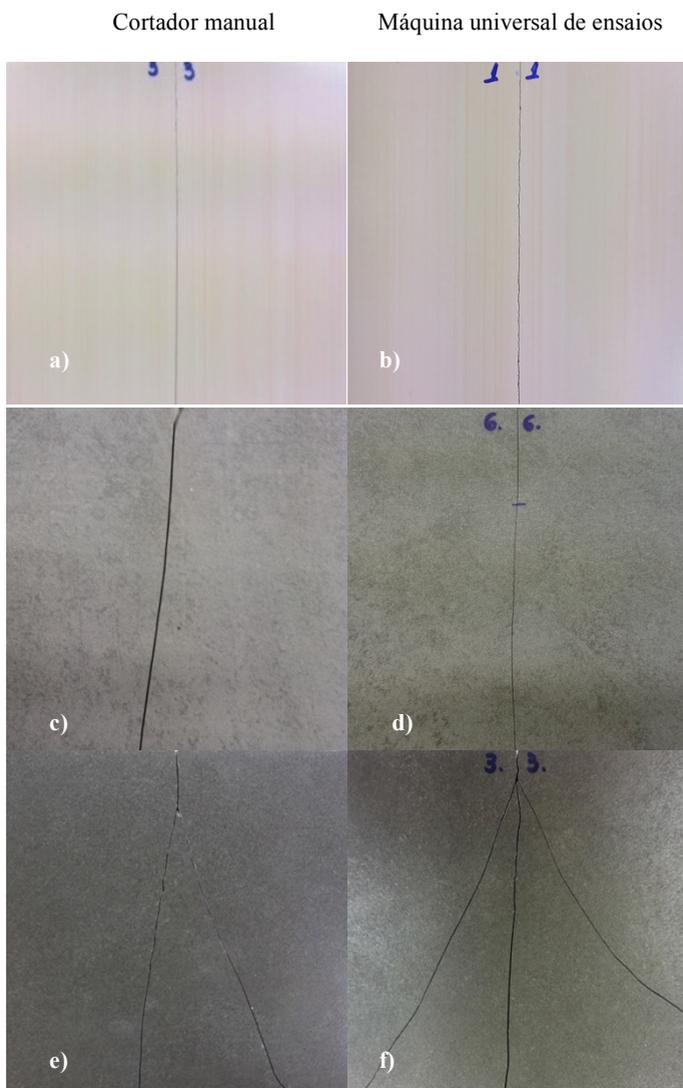
Fonte: Autora.

Para P1 (Figura 53-c e d), a fratura no cortador manual apresenta significativos desvios, sem fratura retilínea e sendo muito distinta da fratura na máquina universal de ensaios.

Em razão do diferente comportamento à fratura observado para a máquina universal de ensaios e o cortador manual, foram realizados novos ensaios com peças de tamanho de 15x15cm.

A amostra PO (Figura 54-a e b) apresentou fratura linear ao longo da peça sem desvios, para os dois métodos de fratura.

Figura 54 – Comportamento à fratura das peças (15x15 cm) sem entalhe: coluna da esquerda em cortador manual e coluna da direita na máquina universal de ensaios; (a e b) PO; (c e d) P1; (e e f) P2.



Fonte: Autora.

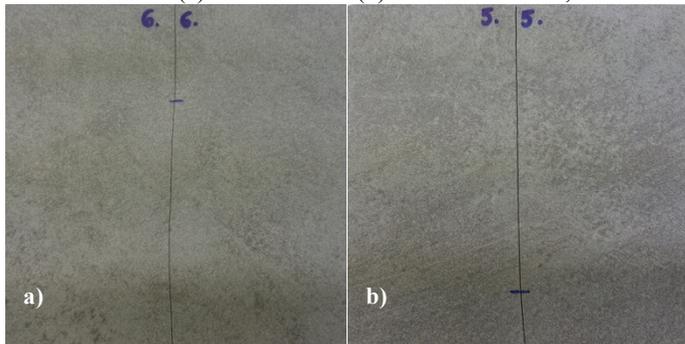
A amostra P1 (Figura 54-c e d) mostrou fraturas que sofrem desvios ao longo do comprimento da peça, sendo mais acentuados na fratura em cortador manual.

Com a semelhança entre os dois métodos de fratura, foi adotado o tamanho 15x15 cm como adequado para a realização das fraturas. Então, realizou-se o ensaio para o porcelanato P2 (Figura 54-e e f). A fratura apresentou desvios consideráveis desde o ponto de aplicação da força, tanto na fratura com cortador manual como na máquina universal de ensaios, gerando uma fratura muito distinta do porcelanato P1.

Considerando o tamanho 15x15 cm adequado para a realização dos testes, realizaram-se novos ensaios na máquina universal para PO, P1 e P2 com entalhes ao longo da peça.

Para P1 sem entalhe (Figura 55), a fratura é considerada “regular”, ou seja, apresenta um leve desvio já ao início da peça (marca azul horizontal). P1 com entalhe de 0,2 mm exibe fratura bastante linear considerada “boa”. O entalhe faz com que a fratura siga de maneira retilínea até próximo ao final (marca azul horizontal), onde sofre um pequeno desvio.

Figura 55 – Comportamento à fratura de P1 (15x15 cm) em máquina universal de ensaios: (a) sem entalhe e (b) com entalhe de 0,2 mm.



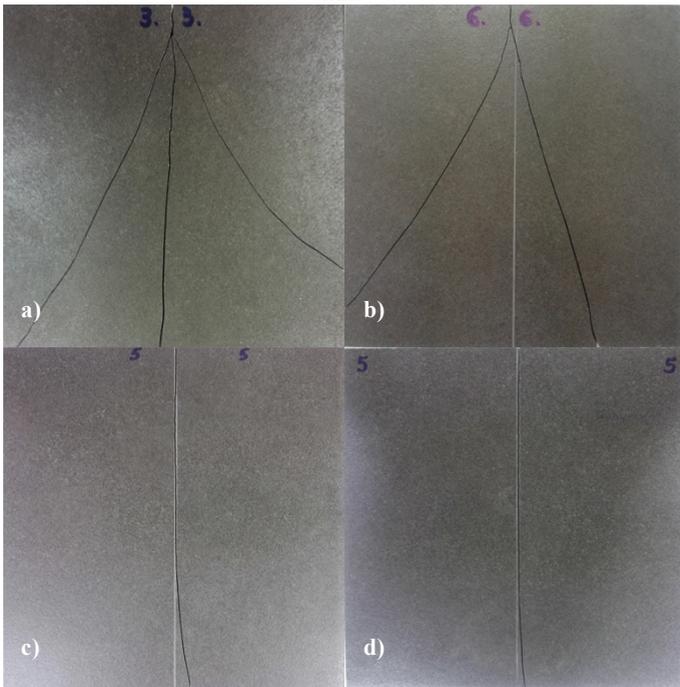
Fonte: Autora.

Nas mesmas condições de entalhe, não foi possível reproduzir um comportamento “adequado” de fratura para P2. Então, realizaram-se entalhes cada vez mais profundos até o ponto em que a fratura ocorresse de modo linear. Esses resultados são mostrados na Figura 56.

O comportamento à fratura de P2 demonstrou-se bastante distinto ao de P1. Para que P2 apresentasse um corte “adequado” foi necessário um entalhe com profundidade superior a 0,3 mm. Para as peças

ensaiadas sem entalhe e com entalhe de 0,2 mm não foi observada nenhuma predisposição da fratura em seguir linearmente. Com o aumento do entalhe para 0,3 mm, nota-se uma mudança significativa na fratura, que agora segue linearmente até pouco mais da metade da peça. Com entalhe de 0,4 mm, a fratura se dá de modo linear até próximo ao final da peça, sofrendo então um leve desvio, semelhante a P1 com entalhe de 0,2 mm (Figura 55-b).

Figura 56 – Comportamento à fratura de P2 (15x15 cm) em máquina universal de ensaios: (a) sem entalhe, (b) com entalhe de 0,2 mm, (c) 0,3 mm e (d) 0,4 mm.



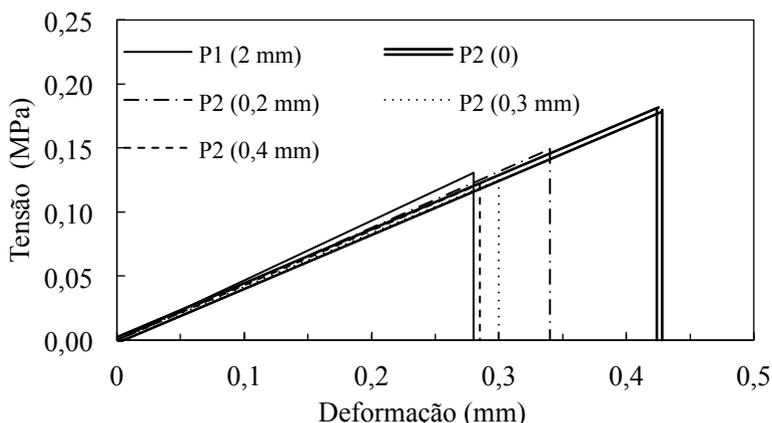
Fonte: Autora

Comparando as fraturas de P1 e P2, fica evidente que P1 apresenta um comportamento “apropriado” de corte, como mencionado pelos fabricantes (item 5.2). É esperado que P2 apresente problemas como fraturas inesperadas e cortes irregulares durante sua instalação.

Na Figura 57, é mostrada a curva tensão-deformação para P1 e P2, com diferentes entalhes, realizada na máquina universal de ensaios e na Tabela 23 os valores experimentais para o ensaio. Observando P1 e

P2 com mesmo entalhe, nota-se que P1 apresenta menor tensão necessária para a fratura ($\approx 13\%$ inferior). A energia de deformação para essas amostras, representada pela área sob a curva tensão-deformação, foi $\approx 0,25$ e $0,35$ J para P1 e P2, respectivamente. Para P1 e P2, com comportamentos de fratura semelhantes (entalhe de $0,2$ e $0,4$ mm), a energia de deformação foi de aproximadamente $0,25$ J para ambas as amostras.

Figura 57 – Comportamento tensão x deformação: (—) P1 entalhe de $0,2$ mm; P2: (=) sem entalhe; (- -) entalhe de $0,2$ mm; (····) $0,3$ mm e (- - -) $0,4$ mm.



Adotando-se $\sigma = E \cdot \epsilon$, e considerando-se uma deformação (ϵ) constante para P1 e P2 (com entalhe de $0,2$ mm, Figura 57), nota-se que P1 apresenta maior ângulo de inclinação, sugerindo maior módulo elástico e como consequência, maior tensão residual. De fato, o módulo elástico (medido com Grindosonic) foi de 74 GPa para P1 e 66 GPa para P2.

Tabela 23 – Dados de fratura de P1 e P2

Amostra	Propagação linear da fratura (cm)	Tensão máxima (MPa)	Energia de deformação (J)
P1 (2 mm)	$12,2 \pm 0,7$	$0,13 \pm 0,001$	$0,26 \pm 0,004$
P2 (0)	0	$0,18 \pm 0,003$	$0,54 \pm 0,01$
P2 (0,2 mm)	0	$0,15 \pm 0,003$	$0,35 \pm 0,01$
P2 (0,3 mm)	$11,2 \pm 1,1$	$0,12 \pm 0,001$	$0,25 \pm 0,003$
P2 (0,4 mm)	$12,1 \pm 3,3$	$0,12 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,04$

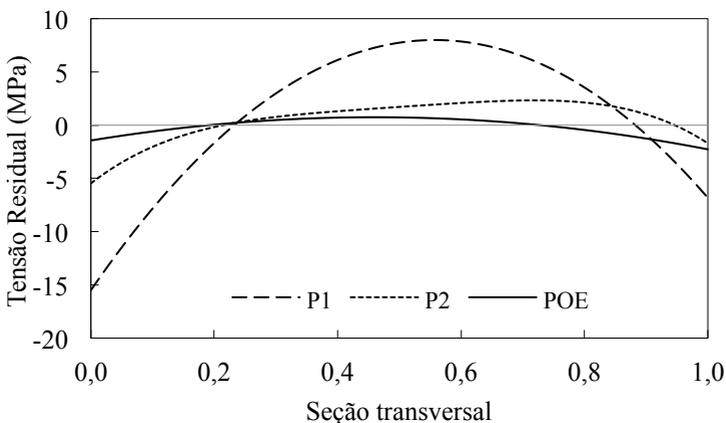
Na Tabela 24, estão os resultados de fratura para P2 (entalhe de 0,3 mm), observando-se a posição da amostra (centro e borda) dentro da peça industrial como mostrado na Figura 51. Esses resultados indicam que a posição do corpo de prova dentro da peça industrial não afeta o comportamento à fratura.

Tabela 24 – Dados de fratura de P2 proveniente do centro e da borda da peça industrial.

Posição do corpo de prova	Propagação linear da fratura (cm)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)
Lateral	$11,0 \pm 0,9$	$0,12 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,03$
Centro	$11,3 \pm 0,3$	$0,13 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$

O perfil de tensões das amostras P1, P2 e PO é mostrado na Figura 58. No eixo das abscissas, 0,0 é referente a superfície inferior do corpo de prova e 1,0 é referente a superfície esmaltada. As 3 amostras encontram-se comprimidas na superfície e tracionadas no centro. Ambos os porcelanatos apresentaram perfil de tensão assimétrico, no qual a superfície inferior do corpo de prova (não esmaltada) apresentou maiores valores de compressão (≈ 15 MPa para P1 e ≈ 5 MPa para P2). Nota-se ainda uma expressiva diferença na magnitude das tensões residuais. P1 apresenta-se mais tensionada, como sugerido pela Figura 57.

Figura 58 – Perfil de tensão residual: (---) P1, (- - -) P2, e (—) POE.



A diferença no comportamento à fratura entre P1 e P2 pode ser atribuída à distribuição de tensões ao longo da espessura, que é muito irregular e assimétrica para P2.

Para os porcelanatos queimados em laboratório (P5), foram gerados dois grupos de estudos distintos: os “não tensionados” e os “tensionados”, provenientes dos resfriamentos P5-Lento e P5-600°C, respectivamente. Para ambos os resfriamentos, os corpos de prova apresentaram tensões de compressão na superfície e de tração no centro. Os corpos de prova submetidos ao resfriamento P5-Lento apresentam tensões residuais cerca de 90% (-1,3 MPa) menores que os submetidos ao resfriamento P5-600°C (-9,8 MPa), devido à diferença de gradiente térmico na etapa do resfriamento entre 1207-600°C.

No ensaio de flexão, os corpos de prova não tensionados (P5-lento) apresentaram uma fratura retilínea ao longo da peça. Nos corpos de prova mais tensionados (P5-600°C), essa fratura dá lugar a uma fratura não retilínea, como pode ser visto na Figura 59.

Figura 59 – Comportamento à fratura P5-Lento e P5-600.



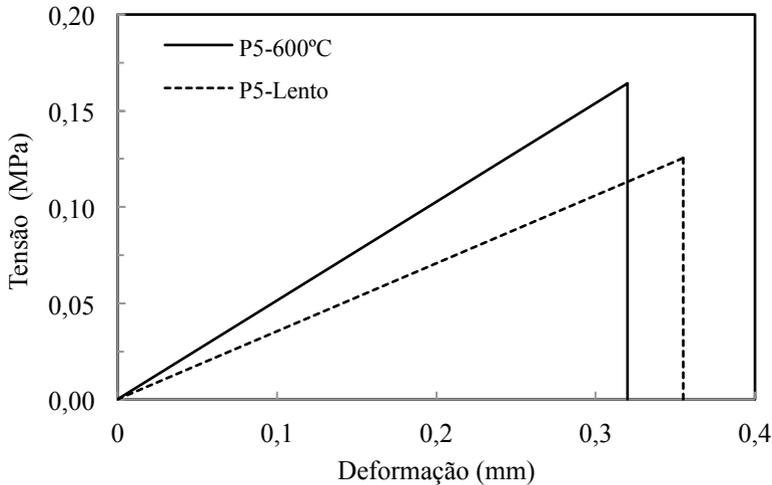
Fonte: Autora.

Para o resfriamento rápido, o percentual de peças com corte inadequado (fraturas não retilíneas) é elevado, alcançando 76% das peças ensaiadas. Já para o resfriamento lento, o percentual de peças com esse comportamento é de 7%. As peças que mostraram uma fratura não retilínea correspondem a um comportamento não desejado. Durante sua instalação, através de cortes e perfurações, tal comportamento pode representar perda de material.

A Figura 60 é o resultado da curva de tensão-deformação de uma peça tensionada (P5-600°C) e uma peça não tensionada (P5-lento).

Observa-se que a peça tensionada necessita de maior tensão para a fratura ($\approx 20\%$ superior), porém uma deformação inferior ($\approx 10\%$). Como $\sigma = E \cdot \varepsilon$, verifica-se um maior módulo elástico para a peça tensionada. Os ensaios laboratoriais confirmam que P5-600°C apresenta um módulo elástico levemente superior ao P5-Lento, 72 e 69 GPa, respectivamente. A energia de deformação, representada pela área sob a curva tensão-deformação foi semelhante para ambos os grupos de peças $\sim 0,35$ e $\sim 0,30$ J para P5-600°C e P5-Lento respectivamente. Quanto menor a tenacidade do material, menor será a capacidade de “absorver” a energia imposta pela força, logo com a fratura do material há maior liberação energia, gerando uma fratura não retilínea.

Figura 60 – Comportamento tensão-deformação do ensaio de flexão.



A resistência mecânica medida entre os dois grupos foi de 73 e 80 MPa, para P5-Lento e P5-600°C, respectivamente. Houve um incremento de 7 MPa. As tensões residuais macroscópicas medidas na superfície foram de -1,3 e -9,8 MPa, para P5-Lento e P5-600°C respectivamente, uma diferença de 8,5 MPa. De Noni et al. (DE NONI JR et al., 2008b;2011) mostraram que em poucas condições de microestrutura e resfriamento, a tensão residual de compressão converte-se em incremento na resistência mecânica. Isso se deve ao aumento de degradações na microestrutura do material, representado pelo aumento do tamanho do defeito natural. Para os resultados do presente estudo, observa-se que o incremento da resistência mecânica foi de aproximadamente 85% do valor gerado de tensão residual na

superfície. Esse resultado é compatível os dados publicados por De Noni et al. (DE NONI JR et al., 2008b;2011). Desse modo, é possível inferir que houve certa degradação da microestrutura da peça.

A rugosidade média (Ra) de ambas as amostras não apresentou diferença significativa, $7,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$ para P5-Lento e $6,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$ para P5-600°C (Figura 61 e Figura 62). Isso sugere que, a nível microestrutural, a fratura ocorre segundo mecanismos semelhantes.

Figura 61 – Topografia para P5-Lento.

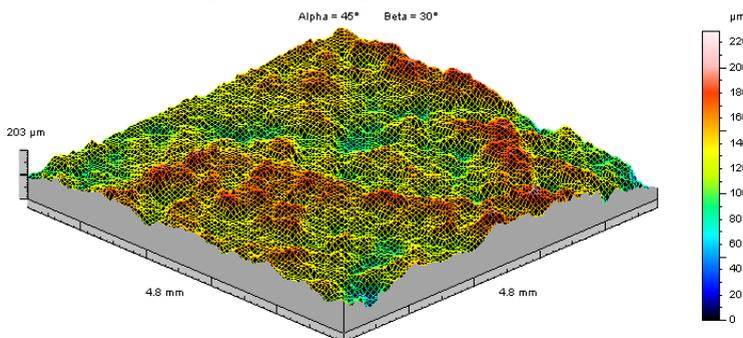
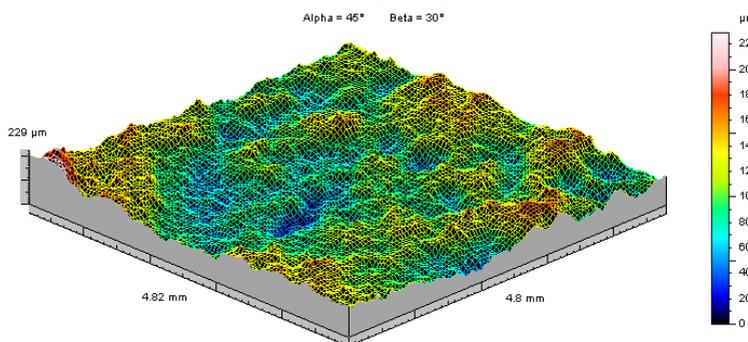


Figura 62 – Topografia para P5-600.



5.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Neste capítulo, foi estudado o comportamento à fratura de porcelanatos submetidos a esforço de flexão. Foi apresentado um procedimento de ensaio baseado no método de flexão por 3 pontos, que

permite diferenciar de forma semiquantitativa o comportamento à fratura de porcelanatos industriais. O procedimento pode ser utilizado como uma ferramenta comparativa entre os níveis de tensões residuais macroscópicas entre corpos de prova que potencialmente causariam problemas em procedimentos de corte.

Os porcelanatos industriais apresentavam diferentes comportamentos à fratura. O porcelanato P1, que segundo os fabricantes apresenta bom comportamento de corte, desenvolveu fratura considerada “adequada” com entalhe de 0,2 mm de profundidade. Porém, P2 necessitou de entalhe de 0,4 mm para produzir comportamento semelhante. Ambos os porcelanatos apresentaram tensões de compressão na superfície, sendo que P1 possui tensões $\approx 30\%$ superior a P2. O perfil assimétrico e não parabólico de P2 sugere a existência de maiores gradientes térmicos na etapa do resfriamento que poderia ocasionar seu mau comportamento à fratura.

Com a modificação dos resfriamentos a altas temperaturas, alteraram-se os níveis de tensões residuais macroscópicas de P5. Assim, verificou-se a existência de uma relação entre o comportamento à fratura, a velocidade de resfriamento e as tensões residuais presentes em peças de porcelanato. Um resfriamento mais lento não gera gradientes térmicos tão significativos correspondendo a um corpo de prova com menores tensões residuais macroscópicas. Nesse caso, as peças exibem fraturas retilíneas quando comparados com corpos-de-prova mais tensionados.

As peças que apresentaram fraturas não retilíneas foram as que exibiram maior energia de deformação, representada pela área sob a curva tensão-deformação, e como consequência menor tenacidade. Com isso, menor será a capacidade do material de “absorver” a energia imposta pela força. Logo, com a fratura há maior liberação energia, gerando uma fratura não retilínea.

6. PERFIL DAS TENSÕES RESIDUAIS MACROSCÓPICAS EM PORCELANATOS INDUSTRIAIS E LABORATORIAIS

6.1 INTRODUÇÃO

O método “relaxação de deformações por corte incremental” (*Strain Relaxation Slotting Method: SRSM*) vem sendo comumente usados para avaliar as tensões residuais macroscópicas de uma ampla gama de componentes de engenharia. Apesar de ser menos atraente que os métodos não destrutivos, o método de relaxamento é frequentemente usado por sua versatilidade e confiabilidade (SCHAJER, 2010).

Diferentes métodos de relaxamento vêm sendo desenvolvidos para medição de tensões residuais macroscópicas para áreas específicas. Eles diferem na geometria da amostra, nos cortes, no método de medição e os cálculos necessários. No entanto, todos eles compartilham o mesmo princípio geral: determinam a liberação de tensões quando o material é cortado.

Os extensômetros são aderidos na superfície (inferior e/ou superior) e as tensões aliviadas são medidas em forma de deformações a cada corte sucessivo. As tensões residuais são então determinadas a partir das deformações usando constantes de calibração calculadas com elementos finitos e equações lineares. O método permite avaliar o perfil de tensão ao longo de toda a espessura da amostra (GERMAUD et al., 1994).

Os métodos de relaxamento para medição de tensões residuais, tornam-se cada vez mais sujeitos a erros na medição de tensões residuais. A cada corte há uma concentração de tensão no entalhe. Essa concentração de tensão pode produzir deformações adicionais e, portanto, provocar um desvio do comportamento linear (CHENG; FINNIE, 2007; PRIME, 2010; SCHAJER, 2010).

Felizmente, os erros resultantes são conservadores, pois um pequeno aumento na relaxação leva a uma superestimação das tensões residuais (PRIME, 2010).

Neste capítulo, é estudado o perfil das tensões residuais macroscópicas para porcelanatos laboratoriais e industriais. Para os corpos de prova laboratoriais, utilizaram-se algumas composições apresentadas no Capítulo 4, e para as composições industriais selecionaram-se as amostras analisadas no Capítulo 5.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Porcelanatos industriais

Foram selecionados três porcelanatos (P1, P2, P5), e uma monoporosa, PO com e sem camada de esmalte, para verificar a influência desta no perfil da tensão residual. As amostras apresentaram diferentes tamanhos e foram obtidas por diferentes ciclos de queima. Para o ensaio de tensão residual, os corpos de prova foram cortados em tamanhos de 2x8 cm. As peças que apresentavam relevos de prensagem, “muratura”, na parte inferior, foram previamente lixadas antes da adesão do extensômetro. Testes preliminares realizados mostraram que o processo de lixamento não provoca alterações nos valores das tensões residuais macroscópicas. As amostras POSE e PO apresentam a mesma composição e ciclo de queima, e se diferenciam somente pela ausência da camada de esmalte em POSE.

6.2.2 Porcelanatos laboratoriais

Para os corpos de prova laboratoriais, utilizaram-se algumas composições apresentadas no Capítulo 4:

- CQ-1, CQ-2 e CQ-4 (variação do tamanho da partícula de quartzo);
- CK-5 (variação do coeficiente de dilatação);

Além das composições citadas, verificou-se a influência da variação do tempo de permanência na temperatura máxima de 6 para 12 min.

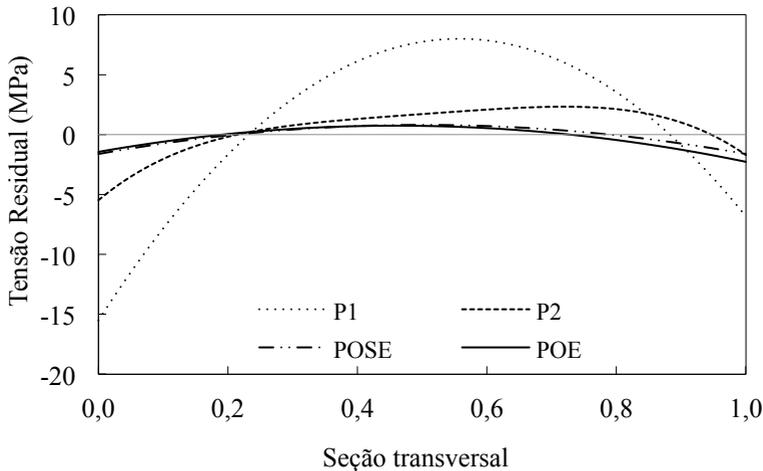
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Porcelanatos industriais

A Figura 63 mostra comparativamente os resultados das tensões residuais macroscópicas medidas para P1, P2 e PO e POSE. O eixo da abscissa (x) refere-se à espessura da peça de forma normalizada, ou seja, 0,0 para a superfície inferior e 1,0 para a superfície superior. O perfil parabólico na seção transversal da peça está de acordo com resultados obtidos em estudos anteriores (ASAOKA; KUWAYAMA, 1992; DAL BÓ et al., 2012; DE NONI JR, 2007; NARAYANASWAMY; GARDON, 1969)

Ainda que o método SRSM possa ser, teoricamente, aplicado em materiais com múltiplas camadas, na prática a reduzida espessura do esmalte e do engobe faz com que se tenham erros consideráveis na determinação do perfil de tensões residuais macroscópicas. Por esse motivo, também foram determinadas as tensões residuais para PO sem esmalte, POSE.

Figura 63 – Perfil de tensão residual: P1, P2, POSE e PO.



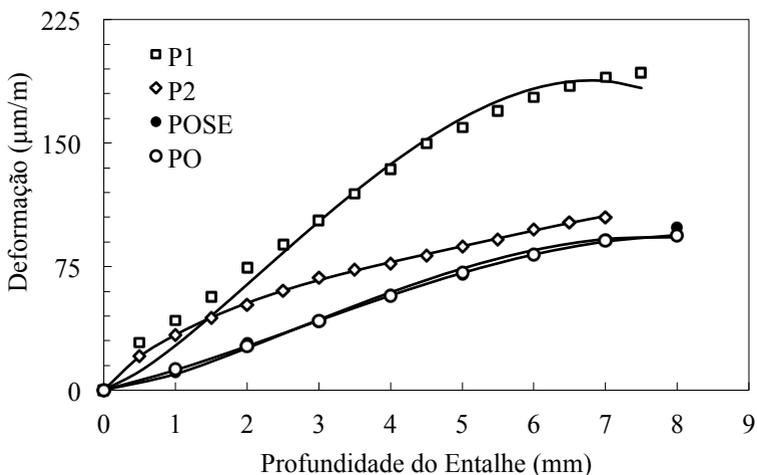
Na Figura 63, observa-se que as superfícies das amostras estão em compressão, enquanto que o interior apresenta tensões de tração. As tensões residuais medidas para PO com e sem esmalte apresentam valores baixos. P1 apresenta valores máximos de compressão em torno de -6,5 MPa, próximos à superfície esmaltada (valor de $z = 1$); de -15 MPa para a superfície inferior e tensões máximas de tração de cerca de 8 MPa no centro da amostra. P2 também desenvolveu perfil de tensões assimétrico com tensões de -5 MPa para a superfície inferior e -1 MPa para a superfície esmaltada. Para todas as amostras, a compressão foi maior na superfície não esmaltada como também relatado por Bannier et al. (BANNIER et al., 2013).

As amostras PO e POSE não apresentaram diferenças significativas para valores e perfil das tensões. Nota-se apenas uma pequena diferença de tensões na superfície superior da peça que se igualam em cerca de 20 % da espessura do corpo de prova, indicando que a camada de esmalte não influenciou nos resultados finais.

Segundo Bannier et al., a assimetria dos perfis de tensões pode ser explicada pelas diferentes velocidades de resfriamento (BANNIER et al., 2013).

Na Figura 64, é mostrada a deformação experimental medida pelo extensômetro (indicada pelos marcadores) e o ajuste das deformações experimentais aos dados teóricos (linha) em função da profundidade do corte. Pode-se observar que a medida em que se aumenta a profundidade do corte também se aumenta a deformação das peças: valores positivos indicam que a peça está adquirindo uma curvatura côncava.

Figura 64 – Ajustes das deformações: P1, P2, POSE e PO.



Os dados de deformação do suporte (POSE) podem ser bem ajustados utilizando o polinômio de Legendre de segundo grau (por tratar-se de um material homogêneo). No entanto, para PO e P1 foram utilizados os polinômios de grau 0, 1 e 2 (como descrito na equação 1), por se tratar de material multicamadas. Ambas as amostras apresentaram bom ajuste entre os dados experimentais e teóricos sugerindo um resfriamento simétrico e formando um perfil de tensões parabólico.

Os termos 0 e 1 do polinômio de Legendre são atribuídos à primeira camada do material em estudo, neste caso, a camada de esmalte + engobe. Esse termo leva em consideração a deformação livre da camada ao ser cortada. No entanto, como se trata de uma camada muito fina em relação à profundidade do corte, há erros consideráveis

na realização dessa medida. Os demais termos são referentes as deformações sofridas pelo suporte ao longo do ensaio, e quanto maior o número de graus de polinômios usados no ajuste menos parabólico será o ajuste final. Assim, quando se trata de um material de mais de uma camada, utilizam-se os termos 0 e 1 do polinômio de Legendre para ajustes da primeira camada e 2, 3 e 4 para o suporte, sendo preferível o uso do menor número de polinômios possíveis.

O ajuste experimental de P2 não foi satisfatório apenas com os polinômios de grau 0, 1 e 2, sendo necessária a inclusão dos polinômios 3 e 4, indicando um resfriamento assimétrico.

6.3.2 Porcelanatos laboratoriais

Os perfis de tensões para as composições estudadas no Capítulo 4 apresentaram perfis de tensões parabólicos e simétricos, tracionadas no centro do corpo de prova e comprimidos na superfície. Como exemplo, mostram-se os perfis de tensões das composições com diferentes tamanhos de quartzo na Figura 65. O perfil simétrico significa que a tensão residual está distribuída de modo uniforme ao longo da espessura e que as tensões são idênticas na superfície superior e na inferior.

As deformações experimentais foram facilmente ajustadas às teóricas com uso de polinômios de Legendre de segundo grau, como o exemplo da Figura 66. Os valores de R^2 para os ajustes apresentaram-se sempre maior que 0,95.

Figura 65 – Perfil de tensões residuais para CQ-1, CQ-2 e CQ-4.

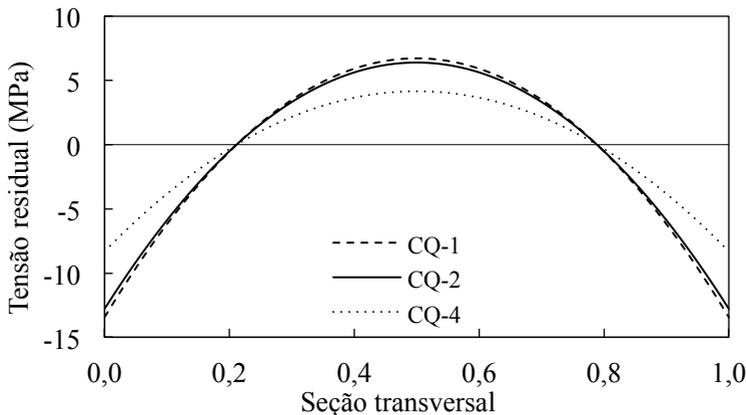
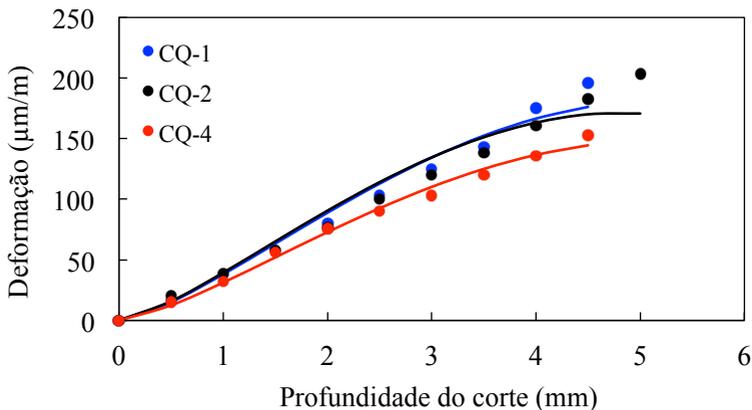
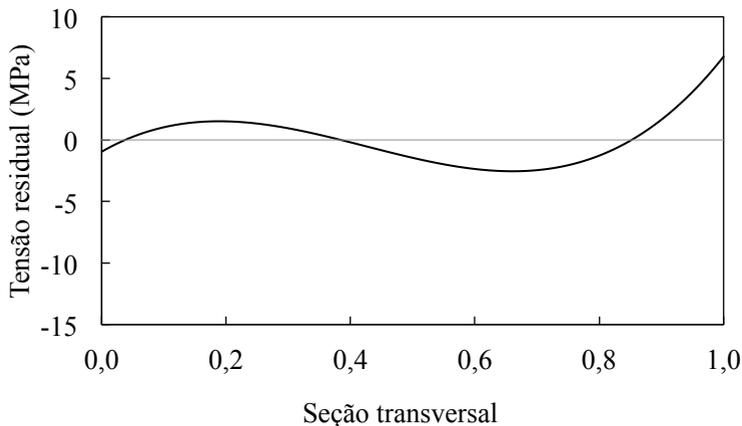


Figura 66 – Ajuste das deformações das composições com diferentes tamanhos de quartzo: deformações experimentais; deformações teóricas.



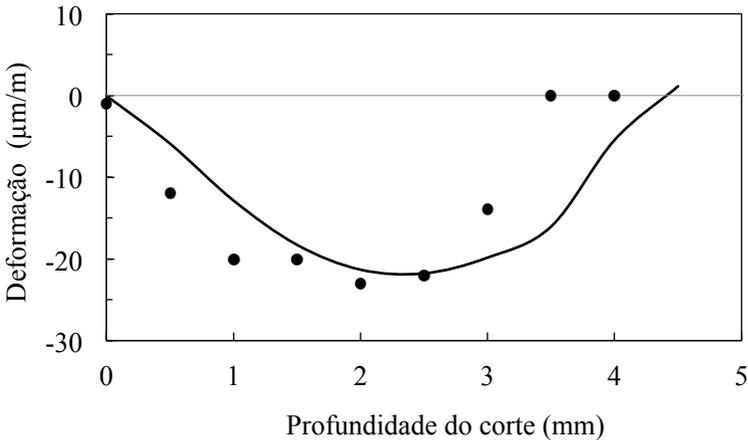
A composição CK-5, com carbonato de potássio, apresentou perfil de tensão bastante irregular (Figura 67). Nesse caso, a irregularidade não é atribuída ao resfriamento, mas sim à migração do potássio para a superfície do corpo de prova. A superfície superior, onde há maior teor de potássio, encontra-se tracionada (≈ 6 MPa) e ao longo da espessura há uma oscilação entre as tensões de tração e compressão, e finalizando, a superfície inferior encontra-se praticamente livre de tensões (-0,7 MPa).

Figura 67 – Perfil de tensão residual para a composição CK-5.



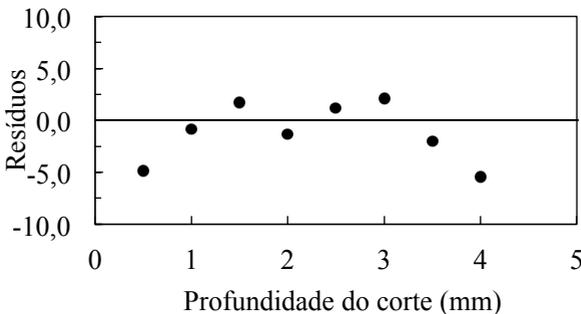
As deformações experimentais (Figura 68) apresentaram valores negativos, ou seja, a peça adquiriu curvatura convexa, diferentemente das demais composições que se apresentaram côncavas. Para o ajuste das deformações, foi necessária a utilização de polinômios de segunda e terceira ordem. No entanto, o ajuste ainda se apresentou deficiente, com valor de $R^2 \approx 0,8$.

Figura 68 – Ajuste das deformações para a composição CK-5: deformações experimentais; deformações teóricas.



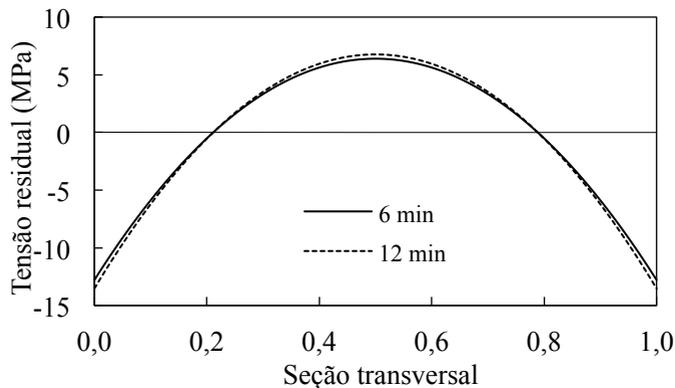
Analisando o gráfico de resíduos gerados com os valores experimentais e teóricos das deformações (Figura 69), observa-se uma leve variação. No entanto, os polinômios de Legendre ainda podem ser considerados adequados para a realização dos ajustes.

Figura 69 – Resíduos para a composição CK-5.



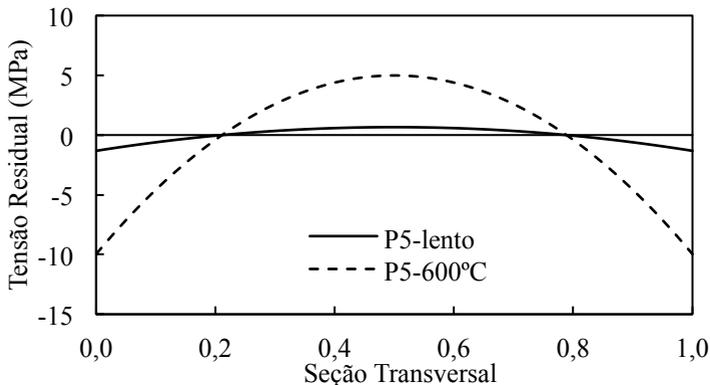
A variação do tempo de permanência na temperatura máxima de 6 para 12 min não gerou variações significativas na magnitude e no perfil das tensões residuais, como pode ser visto na Figura 70. As deformações foram facilmente ajustadas com o polinômio de segunda ordem e com $R^2 \approx 0,95$.

Figura 70 – Perfil de tensões para resfriamento rápido com patamar: 6 min e 12 min.



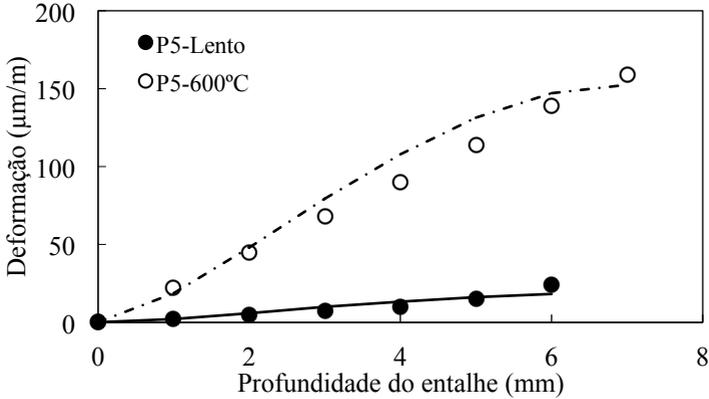
Para o porcelanato industrial (P5), queimado em forno laboratorial, observa-se que a velocidade de resfriamento não alterou a simetria do perfil de tensões, mas apenas a magnitude das tensões geradas (Figura 71).

Figura 71 – Perfil de tensões residuais para P5-Lento e P5-600°C.



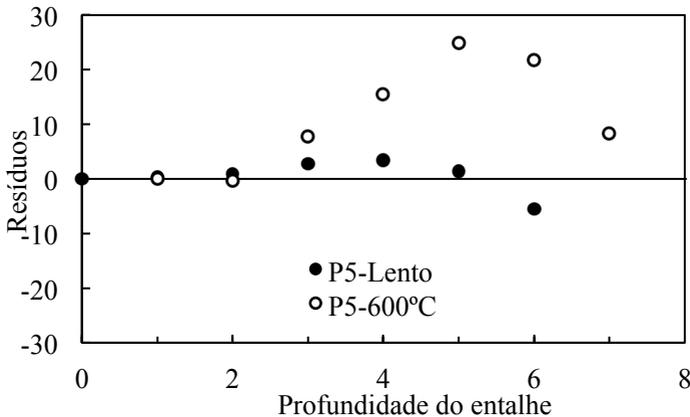
Para ambos os resfriamentos, utilizou-se polinômio de segunda ordem para o ajuste das deformações. No entanto, P5-Lento apresenta melhor ajuste devido à homogeneidade do resfriamento (Figura 72).

Figura 72 – Ajuste das deformações experimentais às teóricas para P5-Lento e P5-600°C.



O gráfico de resíduos para as deformações na Figura 73 mostra que a qualidade do ajuste é maior para P5 com resfriamento lento e que o resfriamento rápido ocasiona maior dispersão dos valores referente às deformações do centro e da superfície superior dos corpos de prova.

Figura 73 – Gráfico de resíduos: P5-Lento e P5-600°C.



6.4 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

As tensões residuais macroscópicas dos corpos de prova foram determinadas usando o método SRSM. Essa técnica destrutiva consiste na relaxação das tensões residuais através da realização de finos cortes na amostra. Como consequência das relaxações das tensões, a amostra sofre uma deformação que pode ser medida utilizando um extensômetro fixo na superfície inferior.

O método tem sido utilizado com sucesso para determinar o perfil de tensão residual no interior de amostras de porcelanatos, demonstrando que as tensões residuais macroscópicas podem ser calculadas a partir das curvas de deformações.

Para os ajustes das deformações experimentais às teóricas, fez-se uso dos polinômios de Legendre com os termos 0 e 1 referente à camada de esmalte + engobe de materiais multicamadas, e os termos 2, 3 e 4 para o suporte, sendo preferível o uso do menor número de polinômios possíveis. A utilização dos termos 3 e 4 do polinômio indicou uma deficiência no ajuste das deformações, ocasionando perfil de tensões assimétricos.

Para as peças industriais que apresentaram um perfil de tensões distribuídas assimetricamente ao longo da espessura do corpo de prova, os valores máximos de compressão foram encontrados para a superfície não esmaltada. O ajuste experimental de P2 não satisfatório indica um resfriamento assimétrico.

Com exceção da composição CK-5, que apresentou heterogeneidade na composição devido a solubilização do carbonato, os corpos de prova laboratoriais manifestaram tensões de modo simétrico e homogêneo ao longo da espessura dos corpos de prova. Para os ajustes das deformações, foram aplicados polinômios de segunda ordem que resultaram em R^2 maiores que 0,95.

Devido à alta diferença na velocidade entre os resfriamentos P5-600 e P5-Lento para o porcelanato P5, os ajustes das deformações para P5-600°C apresentaram maiores variações em relação ao valor teórico, tornando o ajuste das deformações de P5-Lento mais adequado.

O método SRSM mostrou-se adequado para a medição das tensões residuais macroscópicas nos casos avaliados. No entanto, a dificuldade de ajuste das deformações experimentais às teóricas, causado pelos resfriamentos rápidos e possíveis degradações microestruturais, indica uma superestimação das tensões. Como consequência, tem-se uma incerteza no formato do perfil e na magnitude das tensões obtidas.

7. CONCLUSÕES

No presente trabalho, estudaram-se o desenvolvimento das tensões residuais macroscópicas e o comportamento à fratura de porcelanatos. Parâmetros de processamento e propriedades do material foram variados para a determinação das tensões residuais e da resistência mecânica.

A variação na velocidade de resfriamento possibilitou o desenvolvimento de tensões residuais macroscópicas e o incremento da resistência mecânica do material. No resfriamento rápido (13 °C/s), foi desenvolvido um perfil de tensão residual tipicamente associado à têmpera. Resfriamentos lentos (0,2-1,5°C/s) não provocam tensões residuais macroscópicas na superfície, devido ao baixo gradiente térmico gerado entre o centro e a superfície dos corpos de prova.

A avaliação do perfil da tensão residual mostrou que as tensões residuais na superfície são formadas exclusivamente a altas temperaturas, superiores a $\approx 850^{\circ}\text{C}$, e próximas ao intervalo de fluxo viscoso. Um ajuste da velocidade de resfriamento abaixo deste valor não provoca variações significativas nas tensões residuais finais.

Resfriamentos rápidos no intervalo de temperatura de transformação alotrópica do quartzo não afetam as tensões residuais na superfície do material. Embora não se tenham verificado variações significativas nas tensões residuais macroscópicas de superfície, os resfriamentos rápidos induzem a geração de defeito microestrutural (desprendimento da partícula de quartzo da matriz vítrea, gerando trincas na sua microestrutura), podendo levar a uma redução drástica nas propriedades mecânicas do material, ou até a sua fratura catastrófica.

O estudo da influência das propriedades do material sobre as tensões residuais macroscópicas mostrou que o tamanho de partícula do quartzo e a espessura dos corpos de prova foram as propriedades que mais influenciam sobre as tensões residuais macroscópicas e a resistência mecânica.

Composições com partículas menores de quartzo apresentaram um incremento de 38% na tensão residual e de 31% na resistência mecânica em comparação à composição com maiores tamanhos de partícula de quartzo.

Com a mudança na espessura do material, alterou-se também o gradiente térmico entre a superfície e o interior do material na etapa do resfriamento. O processo de têmpera foi mais evidente para os corpos de prova com maior espessura, que apresentaram aumento de 8 MPa na

tensão de compressão na superfície e também resistência mecânica à flexão $\approx 38\%$ superior.

A introdução de poros permitiu constatar que o aumento diâmetro de poros ocasionou uma redução de aproximadamente 68% na resistência mecânica à flexão. No entanto, a redução nas tensões residuais macroscópicas não foi significativa, $\approx 11\%$. Para composições com tamanhos de poros semelhantes, a área ocupada pelos poros atua sobre as propriedades, de modo que a tensão residual e resistência mecânica são maiores para composição com menor área ocupada pelos poros.

Substituindo a fase cristalina da composição padrão por cordierita, intensificou-se a diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre a fase cristalina e a fase vítrea. O cristal de cordierita apresenta menor coeficiente de expansão térmica que a matriz, submetendo-a a um estado de tração. No entanto, foi verificado um incremento de 35% na tensão residual que não foi convertida em resistência. Devido ao alto teor de fase vítrea presente na composição, a resistência mecânica à flexão sofreu uma redução de $\approx 9\%$.

O ensaio de fratura baseado em um ensaio de flexão permitiu avaliar, de forma semiquantitativa, o comportamento à fratura dos porcelanatos ensaiados. Os resultados mostraram que há uma relação entre velocidade de resfriamento - tensões residuais macroscópicas - e o comportamento à fratura. Resfriamentos rápidos desenvolveram tensões residuais de compressão $\approx 85\%$ mais elevadas que os resfriamentos lentos. Em contrapartida, os corpos de prova submetidos a resfriamento lento desenvolveram fraturas lineares.

Para as peças queimadas industrialmente, com diferentes composições, verificou-se que o comportamento adequado à fratura pode estar relacionado com a distribuição do perfil de tensão ao longo da espessura do material. Um perfil não parabólico e assimétrico foi observado para o porcelanato P2 que apresentou comportamento indesejado durante a fratura.

O ajuste das deformações experimentais às deformações teóricas mostrou que para os porcelanatos que apresentaram fraturas lineares foi possível um ajuste empregando unicamente o polinômio de Legendre de segundo grau. Já que para o porcelanato com comportamento “inadequado” à fratura é necessária a utilização dos termos 3 e 4.

Com a análise dos perfis de tensões das composições laboratoriais foi possível verificar que a variação das propriedades do material não alterou o perfil (assimetria e comportamento parabólico) das tensões residuais. No entanto, a velocidade de resfriamento

modificou a qualidade dos ajustes das deformações. A técnica utilizada para medir as tensões residuais macroscópicas, SRSM, mostrou-se adequada e reprodutível, possibilitando o desenvolvimento deste estudo.

8. REFERÊNCIAS

- ANFACER. Números do setor. 2016. Acesso em: <http://www.anfacer.org.br/-lsetor/c1v8u>.
- ASAOKA, K.; KUWAYAMA, N. Influence of Tempering Method on Residual Stress in Dental Porcelain. **Journal of Dental Research**, v. 71, n. 9, p. 1623-1627, 1992.
- BANNIER, E. et al. Delayed curvature and residual stresses in porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 3, p. 493-501, 2013.
- BAUCIA JR, J. A. et al. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 56, p. 262-272, 2010.
- BERMEJO, R. et al. Optimal strength and toughness of Al₂O₃-ZrO₂ laminates designed with external or internal compressive layers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 8, p. 1575-1583, 2008.
- BERNARDO, E. et al. Lightweight Porcelain stoneware by engineered CeO₂ addition. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, p. 65-70, 2010.
- BLACK, I.; CHUA, K. L. Laser cutting of thick ceramic tile. **Optics and Laser Technology**, v. 29, n. 4, p. 193-205, 1997.
- BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.; HÜBNER, H. Effect of Quartz Particle Size on the Strength of Triaxial Porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3761-3768, 2006.
- CANTAVELLA, V. et al. Modelling of the generation of residual stresses of thermal origin in ceramic materials. **Proceedings of 11th CIMTEC: international ceramics congress & 4th forum on new materials**, 2006.
- CANTAVELLA, V. et al. Evolución de las tensiones y curvaturas en soportes porosos durante el enfriamiento. XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico - Qualicer 2008, 2008. Castellón.
- 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.
- CAVALCANTE, P. M. T. et al. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 953-963, 2004.

CHEN, C. R.; BERMEJO, R.; KOLEDNIK, O. Numerical analysis on special cracking phenomena of residual compressive inter-layers in ceramic laminates. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 77, n. 13, p. 2567-2576, 2010.

CHENG, W.; FINNIE, I. **Residual stress measurement and the slitting method**. Springer. New York 2007.

COTO, B. et al. Influences of turning parameters in surface residual stresses in AISI 4340 steel. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 53, n. 9-12, p. 911-919, 2011.

DAL BÓ, M. **Estudo de tensões residuais e defeitos microestruturais gerados no resfriamento de compósito de matriz vítrea com partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita**. 2012. 171 (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DAL BÓ, M. et al. Fracture toughness and temperature dependence of Young's modulus of a sintered albite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 363, p. 70-76, 2013.

DAL BÓ, M. et al. Modelización mecánica del enfriamiento rápido en sistemas tipo grés porcelánico. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio** v. 51, p. 95-102, 2012.

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. 125 (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DE NONI JR, A. et al. Influence of post-fire cooling on porcelain tile mechanical properties. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 46, n. 4, p. 163-170, 2007.

_____. 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.

_____. 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.

_____. 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.

_____. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 7–8, p. 1730-1735, 2010a.

_____. 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, 2010b.

_____. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 9, p. 3330-3336, 2011.

GARCÍA-TEN, J. F. et al. Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents. **Journal of the European Ceramic Society** v. 32, p. 745-752, 2012.

GERMAUD, M. et al. The compliance method for measurement of near surface residual stresses—analytical background. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 119, p. 550-555, 1994.

HAMANO, K. et al. Effect of Coarse Quartz Grain on Mechanical Strength of Porcelain Body. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 99, p. 1070-1073, 1991.

HBAIEB, K.; MCMEEKING, R. M.; LANGE, F. F. Crack bifurcation in laminar ceramics having large compressive stress. **International Journal of Solids and Structures**, v. 44, n. 10, p. 3328-3343, 2007.

HO, C. Y. et al. Temperature history for cutting of ceramics preheated by a CO₂ laser. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192-193, p. 525-531, 2007.

HOFFMANN, F. S.; SANTOS, G.; MORELLI, M. R. **Estudo de fundente e argilite com potencial para uso em formulações de porcelanato**: Cerâmica. 58: 174-185 p. 2012.

KE, S. et al. Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7943-7949, 2013.

KOTOUL, M.; SEVECEK, O.; VYSLOUZIL, T. Crack growth in ceramic laminates with strong interfaces and large compressive residual stresses. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 61, p. 40-50, 2012.

LEE, W. E. et al. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 465-471, 2008.

- LU, J. **Handbook of Measurement of Residual Stresses**. Fairmont Press, 1996. ISBN 9780881732290.
- MAGAGNIN, D. et al. Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 618, p. 533-539, 2014.
- MARSHALL, D. B.; EVANS, A. G. Influence of residual stress on the toughness of reinforced brittle materials. **Materials Forum**, v. 11, p. 304-312, 1988.
- 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.
- MASMIATI, N.; SARHAN, A. A. D. Optimizing cutting parameters in inclined end milling for minimum surface residual stress - Taguchi approach. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 60, p. 267-275, 2015.
- MATTYASOVSKY-ZSOLNAY, L. Mechanical strength of porcelain. **Journal American Ceramic Society**, v. 40, p. 299-306, 1957.
- MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; ANDRADE, A. M. Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. **Cerâmica Industrial**, v. 4, p. 24-32, 2002.
- MOHD SAFFE, S. N. B.; NAGAMACHI, T.; ONA, H. Residual stress around cut end of hat steel channel by roll forming. *Procedia Engineering*, 2014. C. p.239-244.
- MORSELLI, U. Plastic state shaping with variable thicknesses. **Ceramic World Review** v. 83, p. 96-100, 2009.
- NARAYANASWAMY, O. S.; GARDON, R. Calculation of Residual Stresses in Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 554-558, 1969.
- NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. Madrid, Spain: CSIC, 2003. ISBN 8400081587.
- NISAR, S. et al. Effect of thermal stresses on chip-free diode laser cutting of glass. **Optics and Laser Technology**, v. 41, n. 3, p. 318-327, 2009.
- OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. Florianópolis: UFSC, 2011. ISBN 9788532805829.
- PASCUAL, J.; LUBE, T.; DANZER, R. Fracture statistics of ceramic laminates strengthened by compressive residual stresses. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 8, p. 1551-1556, 2008.

- PÉREZ, J. M.; ROMERO, M. Microstructure and technological properties of porcelain stoneware tiles moulded at different pressures and thicknesses. **Ceramics International**, v. 40, p. 365–1377, 2014.
- PINTO, M. F.; SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica vermelha para revestimento poroso. **Cerâmica**, v. 51, n. 319, p. 225-229, 2005.
- PRIME, M. B. Plasticity effects in incremental slitting measurement of residual stresses. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 10, n. 1552–1566, 2010.
- SÁNCHEZ, E. Consideraciones Técnicas Sobre el Producto y el Proceso de Fabricación del gres porcelánico. **Cerámica Información**, v. 285, p. 73-91, 2002.
- SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831-845, 2010.
- SARKISOV, P. D. et al. Effect of thermal stresses on chip-free diode laser cutting of glass. **Optics & Laser Technology**, v. 41, p. 318-327, 2009.
- SCHAJER, G. S. Relaxation methods for measuring residual stresses: techniques and opportunities. **Experimental Mechanics**, v. 50, p. 1117-1127, 2010.
- SONG, X. F. et al. Cutting characteristics of dental glass ceramics during in vitro dental abrasive adjusting using a high-speed electric handpiece. **Ceramics International**, v. 39, p. 6237-6249, 2012.
- STATHIS, G. et al. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2357–2366, 2004.
- SUGIYAMA, T. et al. Study on high-silica porcelain bodies. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 44, n. 3, 1995.
- WANG, J.; FANG, F.; ZHANG, X. An experimental study of cutting performance on monocrystalline germanium after ion implantation. **Precision Engineering**, v. 39, p. 220-223, 2015.
- WU, Z. et al. Hybrid CO2 laser/waterjet (CO2-LWJ) cutting of Polycrystalline Cubic Boron Nitride (PCBN) blanks with phase transformation induced fracture. **Optics and Laser Technology**, v. 70, p. 39-44, 2015.

YAN, Y. et al. CO2 laser peeling of Al₂O₃ ceramic and an application for the polishing of laser cut surfaces. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 10, p. 1893-1905, 2013.

YILBAS, B. S.; AKHTAR, S. S.; KARATAS, C. Laser cutting of rectangular geometry into alumina tiles. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 55, p. 35-43, 2014.

YILBAS, B. S.; ARIF, A. F.; ABDUL ALEEM, B. J. Laser Cutting of Rectangular Blanks in Thick Sheet Steel: Effect of Cutting Speed on Thermal Stresses. **ASM International**, v. 19, p. 177-184, 2010.

YURDAKUL, M. Effect of cutting parameters on consumed power in industrial granite cutting processes performed with the multi-disc block cutter. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, v. 76, p. 104-111, 2015.

APÊNDICE A: Caracterização das composições utilizadas

Tabela 25 – Caracterização das composições com variação do tamanho de partícula do quartzo.

	CQ-1	CQ-2	CQ-3	CQ4
D ₅₀ quartzo (µm)	3,3	13	21	28
D ₉₉ quartzo (µm)	22	59	94	183
Dap _{cru}	1,932	1,929	1,932	1,947
Dap _{queimado}	2,433	2,417	2,412	2,408
CL (%)	8,0	7,8	7,7	7,5
PPC (%)	4,16	4,03	4,02	4,05
AA (%)	<0,1	<0,1	0,1	0,2
T (°C)	1213	1224	1229	1230
σ _f (MPa)	92±1	86±3	66±4	63±2

Tabela 26 – Caracterização das composições com variação na espessura.

	CE-3	CE-6	CE-7
Espessura após a queima (mm)	2,9	6,5	7,5
Dap _{cru}	1,914	1,929	1,919
Dap _{queimado}	2,415	2,417	2,416
CL (%)	7,9	7,8	7,9
PPC (%)	4,07	4,03	4,04
T (°C)	1224	1224	1224
σ _f (MPa)	66±2	86±3	91±3

Tabela 27 – Caracterização das composições com variação no tamanho do poro.

	C5-1	C5-2	C5-3	C5-4
D ₅₀ poros (µm)	27,3	40,0	25,1	10,9
Área ocupada poros (%)	13,3	10,1	10,2	6,8
Dap _{cru}	1,845	1,847	1,842	1,834
Dap _{queimado}	2,239	2,243	2,249	2,292
CL (%)	8,4	8,3	8,4	8,9
PPC (%)	9,13	8,65	8,63	8,58
AA (%)	0,4	0,4	0,4	0,1
T (°C)	1230	1228	1232	1236
σ _f (MPa)	53±1	55±3	59±1	77±3

Tabela 28 – Caracterização das composições com variação na porosidade

	C2-3	C5-3	C7-3
Conteúdo de coque (%)	2,5	5,0	7,0
D ₅₀ poros (µm)	23,1	25,1	23,5
Área ocupada poros (%)	7,4	10,2	13,1
Dap _{crú}	1,884	1,842	1,814
Dap _{queimado}	2,326	2,249	2,195
CL (%)	8,0	8,4	8,6
PPC (%)	6,41	8,63	10,33
AA (%)	0,2	0,3	1,7
T (°C)	1229	1232	1232
σ _f (MPa)	71±2	59±1	54±2

Tabela 29 – Caracterização das composições CK-5, Fd-K e COR

	CK-5	Fd-K	COR
Dap _{crú}	1,931	1,927	1,928
Dap _{queimado}	2,412	2,395	2,452
CL (%)	7,9	7,6	8,1
PPC (%)	4,78	4,08	3,79
AA (%)	<0,1	<0,1	<0,1
T (°C)	1213	1221	1239
$\alpha \times 10^{-7}$ (500-650°C)	95	102	50
σ _f (MPa)	69±2	77±3	72±3

Tabela 30 – Caracterização de CQ-2 submetida a diferentes resfriamentos

	Lento		Rápido	
	R-L	R-DF	R-STD	R-Venturi
Dap _{crú}	1,926	1,921	1,920	1,921
Dap _{queimado}	2,433	2,425	2,417	2,420
CL (%)	8,0	8,0	7,8	7,9
PPC (%)	4,05	4,03	4,03	4,05
AA (%)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
T (°C)	1224	1224	1224	1224
σ _f (MPa)	70,8±3	71,1±4	78,5±1,5	72,5±3