

Deformação pirolástica em porcelanatos: Uma breve revisão

Claudio de Oliveira Modesto^{a*}, Sabrina Arcaro^a, Fabiano Raupp-Pereira^a, Oscar Rubem Klegues Montedo^a

^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, Av. Universitária 1105, Criciúma, Santa Catarina

*e-mail: comodesto@hotmail.com

Resumo

A cada ano que passa, surgem novos estudos, pesquisas, e desenvolvimentos na área de materiais cerâmicos, que trazem novas tecnologias de processos e tipologias de produtos. Porém, também surgem dificuldades no ambiente fabril para fazer com que os produtos atendam a sua qualidade e normas específicas. As empresas possuem o desafio de produzir cerâmicas de baixa absorção de água, com exigências de processos cada vez mais enxutos, e conviver com problemas de deformações que surgem decorrentes destes processos. A deformação pirolástica é decorrente da necessidade de fabricar um produto de baixíssima porosidade, num curto espaço de tempo, utilizando composições porcelânicas que possam atender esta demanda. Vários estudos, trataram deste assunto no decorrer das últimas décadas, porém, o problema ainda persiste no interior das fábricas. Desta forma, este artigo é uma breve revisão de artigos e capítulos de livros sobre deformação pirolástica, principalmente sobre materiais porcelânicos quando submetidos à fase de queima, com ênfase na formulação dos produtos. Os autores citam fatores como compactação e queima como relevantes à pirolasticidade. É necessária atenção à composição química da massa e à variação dos óxidos presentes. São necessários mais estudos sobre a relação entre MgO e CaO na composição.

Palavras-chave: Deformação pirolástica; composições porcelânicas; fase líquida; produção.

1. INTRODUÇÃO:

Porcelanatos são placas cerâmicas com alto desempenho técnico, que podem ser utilizadas como revestimento de parede ou pavimento em ambientes internos ou externos. As principais características desta classe de revestimento são a elevada resistência mecânica, resistência ao desgaste e alto brilho no caso dos porcelanatos polidos. Porcelanatos são placas cerâmicas para revestimentos constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos [1]. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Os porcelanatos são divididos em duas categorias, esmaltados e não esmaltados [2].

O mercado nacional e internacional vem constatando a cada ano um crescimento considerável na produção de porcelanatos. As últimas décadas têm mostrado este fato, e conseqüentemente uma grande diferenciação dos produtos em relação às composições, tamanhos, espessuras e efeitos estéticos, também obtidos por aplicações de vidro e decorações. A crescente busca do mercado

consumidor por este tipo de revestimento é motivada pelo excelente desempenho técnico e pelos apelos estéticos.

Este material vem sendo produzido desde os anos 1990, e desde então, novos métodos de fabricação têm evoluído juntamente com sua qualidade, formas e tamanhos, utilizando as melhores tecnologias de fabricação, com equipamentos cada vez mais sofisticados que proporcionam produtos de altíssima qualidade, e porosidade quase nula. Em função da variedade de condições de produção, uma das maiores dificuldades está na conciliação destas condições com a necessidade de se obter um material com porosidade quase nula e boa estabilidade dimensional. Para obter a porosidade baixa para este material um dos fatores determinantes é a alta temperatura utilizada para o tratamento térmico (queima).

Conforme houve uma evolução nos processos industriais, os ciclos de queima tornaram-se cada vez mais rápidos, e alcançando temperaturas que podem chegar à 1.250 °C. Nestas condições, ocorrem reações bastante enérgicas entre as matérias-primas, havendo a formação de grande quantidade de fase líquida, a qual atua adensando o corpo porcelânico. As características desta fase líquida formada são de grande importância para as propriedades do produto, principalmente para a sua baixa porosidade [3]. Porém, a grande quantidade de fase líquida formada, necessária para obter em pouco tempo de queima a absorção de água dentro das especificações, ou seja, abaixo de 0,5%, pode causar uma deformação pirolástica, que é a curvatura da peça para baixo sob a ação da gravidade.

Sendo assim, o porcelanato é um produto que está sujeito a estas deformações pirolásticas no estágio de vitrificação durante o processo de queima, podendo causar variações na planaridade do produto. Este é um dos grandes problemas que os fabricantes desta tipologia de produto evidenciam atualmente. O problema tem algumas causas conhecidas, mas ainda com muitos desafios a serem enfrentados por estas empresas fabricantes e pelos pesquisadores desta área.

Desta forma, o objetivo deste artigo foi uma breve revisão do tema para compreender melhor o problema de deformação pirolástica e quais resultados foram obtidos com as pesquisas na área. Com a compreensão das pesquisas já realizadas pode-se então projetar novos estudos que possam ajudar neste entendimento, e principalmente, reduzir este problema na fabricação de porcelanatos.

2. COMPOSIÇÕES PORCELÂNICAS:

Uma quantidade considerável das massas de cerâmicas finas que são fabricadas hoje são do tipo triaxial, o que significa que os principais ingredientes são a argila, o quartzo e o feldspato. As composições clássicas de porcelanas utilizam normalmente cerca de 50% de argilas, 25% de quartzo e 25% de feldspatos. A fração de argila pode ser uma mistura de várias argilas, tais como caulins e argilas plásticas. Existem, claro, muitas variações de composições, dependendo das combinações de propriedades de trabalho e produto. As pequenas alterações de composição influenciam pouco na microestrutura da cerâmica após queima [4].

Nas massas comerciais, o quartzo e o feldspato tendem a um tamanho médio de partículas de 40 µm, o caulim em torno de 2 µm e a argila plástica em torno de 0,5 µm. Assim, por pura casualidade, o sistema aproxima-se do empacotamento dos três tamanhos, em um sólido mais denso. A maioria das partículas de argilas são como placas, os cristais de feldspato são prismas alongados e o quartzo é formado por partículas irregulares. As partículas misturadas formam um empacotamento com em torno de 35 a 40% em volume de poros, segundo o método de preparação. A porosidade pode diminuir até em torno de 28% se for mais bem peneirada a composição das matérias-primas [5]. Naturalmente, quanto menor seja a porosidade a cru, menor a retração de queima para alcançar um estado determinado [6].

O processo de tratamento térmico (queima) pode ser dividido em etapas em temperaturas crescentes, mas essas etapas se sobrepõem sem sempre haver uma separação clara entre elas. Durante o aumento da temperatura, ocorre a fase de cristalização da massa de argilas, onde, em torno de 980 °C, a estrutura amorfa dos pseudomorfos da argila se reorganiza, passando primeiro a espinélio e depois a mulita muito fina. Em seguida, inicia a formação da fase líquida, tanto pela ação do feldspato de sódio quanto do de potássio, que começa a se formar em torno de 1.100 °C, na zona de contato entre o cristal de feldspato e a massa de argila que o rodeia. À medida que se aumenta ainda mais a temperatura, aumenta também o volume da fase líquida. As partículas de feldspatos

não são fundidos apenas pela superfície, mas também pelos defeitos ou pelos planos de esfoliação ou desprendimento e, assim, o feldspato cristalino permanece em pequenas ilhas. A temperaturas superiores, todo o cristal de feldspato fica fundido, mas conserva a forma original [7].

Alguns dos trabalhos mais conceituados sobre a determinação das quantidades de cristais e de vidros numa massa triaxial [7,8], indicam uma grande proporção de vidro e ausência de cristobalita. Ao comparar estes resultados com os diagramas de equilíbrio normais, estes pesquisadores observaram que permanecia quartzo sem reagir [8]. Existem evidências de que a massa argilosa moída se dissolve na fase líquida, assim como ataca até certo ponto os cristais de quartzo, embora estes sejam relativamente insolúveis. Os cristais de quartzo de menores dimensões podem dissolver-se completamente a temperaturas de queima mais altas [9].

Na formação de mulita, os cristais em forma de agulhas aparecem de duas maneiras: uma a partir do material argiloso, cujo tamanho do cristal é pequeníssimo, e a outra no pseudomorfo de feldspato ou outras zonas vítreas. A mulita parece formar-se no interior do grão e não nos limites. Nos vidros de grande conteúdo em sílica, a mulita se dissolve, mas em alguns, com pouca sílica, as agulhas crescem com muita rapidez [10].

A formação de agulhas de mulita numa massa cerâmica contribui muito para melhorar as propriedades mecânicas do produto. Estas agulhas alongadas, dentro de uma massa vítrea, atuam como a estrutura metálica em concreto armado. É conveniente então, a formação de mulita nestas composições porcelânicas.

A mulita se decompõe pela ação de álcalis em coríndon e fase líquida. A reação inicia em torno de 1.200 °C e acelera bastante à 1.400 °C. No entanto, um excesso de sílica retarda a decomposição, provavelmente pela maior viscosidade da fase líquida. Na cerâmica fina a decomposição da mulita não é muito evidente devido ao nível térmico e à abundância de sílica [10,11].

A mulita se dissolve no líquido quando a proporção de sílica é grande. Porém, em massas sem quartzo não há dissolução da mulita e em temperaturas mais altas cresce o cristal [12].

As massas com grande proporção de formação de fase líquida tendem a deformar-se nas temperaturas de maturação, por causa da gravidade, a menos que estejam bem apoiadas. A fluência é plástica, devido à tensão de cisalhamento da fase líquida. Teoricamente, é difícil conseguir baixa porosidade e, ao mesmo tempo, rigidez [13].

A microestrutura de massas triaxiais vitrificadas, queimadas em ciclos mais longos, dissolve mais quartzo, e nelas se forma mais mulita que em massas queimadas em ciclos mais rápidos [1]. Na atualidade os ceramistas têm tentado cada vez mais reduzir ciclos de queima e, com isso, reduzir custos de fabricação. Para que isto aconteça, utilizam composições mais fundentes, com grandes formações de fase líquida. Porém, em contrapartida, estas massas tendem a deformar piroplasticamente o material cerâmico durante o seu tratamento térmico, trazendo, com isso, vários problemas para as empresas que utilizam composições porcelânicas.

Muitos estudos vêm sendo feitos durante as últimas décadas para conhecer melhor os fatores causadores da deformação piropástica e, assim, tentar amenizar os problemas nos ambientes fabris e, com isso, melhorar a qualidade dos produtos. Alguns avanços foram conseguidos, porém este problema ainda não foi totalmente eliminado.

3. SINTERIZAÇÃO:

Sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, obtido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões (e são estas as ocasiões de interesse deste trabalho) isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso [14].

Existem, rigorosamente falando, dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de adensar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido pela sinterização por fase líquida. Durante a sinterização, a porosidade da estrutura é fechada. Para

isto, material deve ser deslocado para preencher os espaços vazios. É justamente o modo como este material é deslocado que indica o tipo de sinterização [14].

3.1. Sinterização de materiais cerâmicos:

Durante o processo de fabricação de materiais cerâmicas são necessárias algumas operações unitárias para obter o produto de acordo com as especificações necessárias e dentro das normas vigentes. No caso da fabricação de placas de revestimentos, a fase de queima é uma das mais importantes, porque é nela que acontecerão as reações físico-químicas que farão com que o material adquira as suas propriedades finais.

A predição do comportamento de queima das placas cerâmicas é desafiadora, particularmente para os porcelanatos, devido a vários fenômenos que ocorrem em uma escala múltipla: da mobilidade atômica (p.ex. difusão iônica através do fundido) ao rearranjo microestrutural (consequências das transformações de fase e vitrificação) e à retração e deformações em relação ao produto como um todo [15].

Num certo período da fase de queima, iniciam algumas alterações no material que levam à redução de porosidade e interação entre as partículas das matérias-primas envolvidas na composição. Este período é denominado de "sinterização", onde na maioria dos materiais de revestimento acontece a formação de fase líquida com posterior fechamento de poros e densificação do material [16].

3.2. Sinterização por fase sólida:

O material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por difusão atômica (cristais) ou por transporte de vapor (alta pressão de vapor). Em todos estes casos, material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas, devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas, e não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são obtidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de material. Outros mecanismos podem ser encontrados em sistemas particulares [17].

3.3. Sinterização com formação de fase líquida:

Uma dificuldade comum na sinterização em estado sólido é que o espessamento pode dominar o processo de densificação, com o resultado de que é difícil alcançar altas densidades. Essa dificuldade é especialmente comum em cerâmicas altamente covalentes (por exemplo, Si_3N_4 e SiC). Uma solução é o uso de um aditivo que forma uma pequena quantidade de fase líquida à temperatura de sinterização. Este método é referido como sinterização em fase líquida [18]. A fase líquida fornece uma alta difusividade, caminho para o transporte de matéria para os poros para produzir densificação, mas é insuficiente, por si só, para preencher a porosidade. A presença da fase líquida acrescenta uma complexidade adicional ao processo de sinterização, mas os benefícios podem ser significativos, como demonstrado pelo uso generalizado da sinterização em fase líquida na indústria [19].

Em geral, comparada à sinterização em estado sólido, a sinterização em fase líquida permite fácil controle da microestrutura e redução no custo de processamento, mas degrada algumas propriedades importantes, por exemplo, propriedades mecânicas. Por outro lado, muitos produtos específicos utilizam propriedades da fase limite dos grãos e, portanto, precisam ser sinterizados na presença de uma fase líquida. Varistores de óxido de zinco e capacitores de camada limite baseados em SrTiO_3 são dois exemplos [19]. Nesses casos, a composição e a quantidade da fase líquida são de primordial importância no controle da microestrutura e propriedades sinterizadas.

4. REAÇÕES DURANTE A QUEIMA E EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA:

Durante a queima de porcelanas várias são as transformações que ocorrem: decomposição dos argilominerais, fusão parcial de composições eutéticas de sílica-feldspato, formação de mulita e dissolução de quartzo na fase líquida. A estrutura cristalina da caulinita contém hidroxilas que são liberadas formando metacaulinita, segundo a equação (1), à 550 °C [20].



A aproximadamente 980 °C a metacaulinita se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio Al/Si de composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ou mulita cúbica. Neste caso, há controvérsias a respeito de qual estrutura é formada. Em seguida, pode transformar-se em uma fase minoritária de mulita ortorrômbica primária fracamente cristalina e uma fase de silicato de alumínio amorfo, devido à presença de álcalis e SiO_2 amorfo [21].

Ao se continuar o aquecimento, o espinélio e os aluminossilicatos amorfos produzem dois tipos de mulita. O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150 e 1250 °C. Esta mulita forma grandes blocos e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças porcelânicas [22].

A mulita secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de aluminossilicato amorfo [23], mostrando que a mulita secundária somente se cristaliza a partir de material fundido. Este material fundido é produzido a partir da fusão eutética de feldspato com aluminossilicato e quartzo. A temperatura de fusão eutética depende do tipo de feldspato presente, em feldspatos à base de K, esta temperatura é próxima aos 990 °C, na presença de sódio é menor. Os cristais de mulita secundária apresentam-se na forma acicular ou de agulhas e ajudam a reforçar a peça porcelânica da mesma forma que as fibras reforçam um compósito [22].

Os cristais aciculares de mulita crescem em todas as direções, entrelaçando-se em uma rede tridimensional. Essa rede de agulhas entrelaçadas reforça a matriz vítrea, aumenta a resistência mecânica e reduz a deformação piropoplástica do sistema.

O volume, a viscosidade e a composição da fase líquida afetam significativamente a deformação piropoplástica. É importante salientar que se deve ter uma quantidade suficiente de fase líquida para que ocorra a sinterização, porém quantidades muito grandes levam à deformação piropoplástica, já fases líquidas de alta viscosidade reduzem a deformação piropoplástica.

A presença de SiO_2 em uma fase líquida levaria a um aumento da viscosidade da mesma e como fases líquidas de maior viscosidade levam a uma menor deformação piropoplástica, o quartzo atuaria reduzindo a deformação [24]. O aumento da quantidade de SiO_2 na fase líquida levaria a uma inibição na formação de mulita secundária e, conseqüentemente, a um aumento na deformação piropoplástica [25].

5. DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA:

O tratamento térmico de produtos cerâmicos, geralmente conhecido como queima, é conhecido por ser a fase do processo de produção que estabelece, de forma definitiva e estável ao longo do tempo, todas as propriedades do produto acabado e requisitos técnicos relativos à forma, estética e aspectos funcionais [26].

Nesta fase desenvolvem-se diversos fenômenos químicos e físicos que modificam a composição e a estrutura da massa cerâmica. Em particular, graças às reações de dissociação dos minerais de argila, devido à perda de água da composição cristalina (na faixa térmica entre 400 e 1000 °C), sucessivas fases de neoformação (por exemplo de metacaulim a mulita) e sinterização/vitrificação, o corpo cerâmico adquire sua conhecida consistência de queima.

Conforme se aumenta a temperatura das peças, há um aumento gradual da quantidade de fase líquida formada. Esta fase líquida se desenvolve em razão da fusão parcial dos componentes mais fundentes da massa. À medida que a temperatura aumenta, os componentes mais refratários vão sendo progressivamente dissolvidos pela fase líquida, fazendo com que o volume destas aumente consideravelmente. Este aumento, sendo excessivo, juntamente com alguns fatores como a pressão interna do forno e a própria ação da gravidade, leva a um problema para a regularidade da forma do material cerâmico, chamado usualmente de “deformação piropoplástica” [27].

O defeito observado durante e após a queima da peça cerâmica pode ser atribuído à formação de uma fase vítrea com pouca resistência à deformação piropoplástica. Este efeito depende em grande medida da composição e dos parâmetros do processo, como pressão de formação, temperatura e ciclo de queima [28].

A deformação piropoplástica se desenvolve em função da vitrificação do corpo cerâmico durante a queima. Ocorre o aumento da deformação piropoplástica em função da temperatura de queima em um grande intervalo de temperaturas utilizados normalmente em massas porcelânicas. Além da temperatura na zona de queima, a velocidade de aquecimento e o tempo de permanência das peças

na temperatura máxima são variáveis que também podem exercer influência sobre a deformação pirolástica, pois esta depende do trabalho térmico a que a peça é submetida [29].

Considerando o processo de vitrificação, que ocorre durante a queima, observa-se que a deformação pirolástica só começa a se manifestar de maneira pronunciada quando se atinge elevados graus de vitrificação. No entanto, quando o grau de vitrificação torna-se elevado, ocorre um aumento drástico da deformação pirolástica. Produtos que apresentam este grau de vitrificação requerem um cuidado especial na fabricação para se evitar a distorção do formato das peças. Em produtos de absorção de água mais elevada, a preocupação é menor, visto que a deformação pirolástica se manifesta de maneira mais branda, entretanto também pode ocorrer.

Na fabricação de produtos de baixa porosidade, como nas composições porcelânicas, o aumento da compactação da massa é uma alternativa interessante para a minimização da deformação pirolástica [30]. Conforme apresentam densidade mais elevada antes da queima favorecem a obtenção de um produto de mesma absorção de água, porém com uma deformação pirolástica inferior. As peças de maior densidade aparente possuem um menor volume de poros antes da queima e, portanto, necessitam de uma quantidade menor de fase líquida para atingir a absorção de água desejada. Neste sentido, em produtos gresificados deve-se obter a densidade aparente mais elevada possível durante a conformação e estabelecer um controle rigoroso do processo para se evitar variações da compactação da massa, visto que o formato do produto pode ser altamente comprometido.

De maneira análoga, a distribuição de tamanhos de partículas da massa também influencia o desenvolvimento da deformação pirolástica [31]. Seus efeitos afetam a velocidade de vitrificação do produto e podem influenciar também a viscosidade da fase líquida formada. Assim, as consequências da variação de tamanhos de partículas, está diretamente ligada às particularidades de cada composição. De qualquer forma, o controle do teor de resíduo da massa assume particular relevância na fabricação de produtos gresificados para impedir a descaracterização de seu formato.

6. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA:

6.1. Método de suporte refratário com os extremos retos:

Em laboratório, a magnitude da deformação pirolástica é normalmente determinada pelo índice de pirolasticidade (IP) e indica a tendência à deformação de um corpo de prova de dimensões determinadas submetido à ação da força de gravidade durante a queima sob condições específicas.

O procedimento usado para determinar o índice de pirolasticidade consiste na medida da flecha de curvatura de um corpo de prova queimado sobre dois suportes refratários, separados por uma distância determinada [25].

A equação (2) é utilizada para a determinação do IP, onde IP é o índice de pirolasticidade (cm⁻¹), h é a espessura do corpo (cm), S é a flecha de deformação medida pela deflexão do corpo de prova (cm) e L é a distância entre os apoios refratários (cm).

$$IP = \frac{4 \cdot h^2 \cdot S}{3 \cdot L^4} \quad (2)$$

6.2. Método de fleximetria térmica:

Trata-se de um dispositivo que consiste em: um forno elétrico laboratorial; um sistema de haste refratária de sílica idêntica ao empregado em dilatômetros de contato; corpo-de-prova; cutelos de apoio e relógio comparador com precisão 0,01 mm [32].

À medida que a peça sofre aquecimento, as variações na flecha de curvatura são transmitidas para a haste que desloca um relógio comparador. O ensaio é realizado sob uma certa taxa de aquecimento pré-determinada e intervalo de temperatura de 25 a 1200 °C ou até o relógio informar flecha de -2,00 mm para evitar que a amostra tenha contato com a parte inferior do forno.

O peso do conjunto haste + relógio que o corpo-de-prova tem que deslocar é de aproximadamente 0,30 N distribuído sobre uma placa de alumina 17 mm × 8 mm × 1 mm que é apoiada sobre a face superior da peça.

Para eliminar os efeitos provocados pela expansão térmica do conjunto, determina-se uma linha de base de uma peça plana de cordierita. Os resultados das medidas de variação dimensional nos ensaios de fleximetria térmica deverão ser subtraídos da dilatação natural, de acordo com a linha de base.

6.3. Método de fleximetria óptica:

É um sistema óptico constituído por lentes de elevada resolução que permitem a detecção de variações dimensionais de até 0,02 μm . Além disso, o equipamento opera dentro de um forno capaz de trabalhar, com segurança, com taxas de aquecimento de até 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e atinge temperaturas de até 1.600 $^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, ciclos de queima rápidos podem ser realizados e acompanha-se toda a cinética da deformação sofrida pelo corpo cerâmico durante esse processo, em função do tempo e da temperatura [28].

7. FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA:

A presença de um volume significativo de fase líquida de baixa viscosidade é necessária para se atingir a baixa absorção de água requerida pelos porcelanatos. Por outro lado, a presença dessa fase líquida é responsável pela deformação piropilástica das peças. Além deste fator, alguns parâmetros de processos de fabricação podem ajudar a aumentar ou diminuir a incidência do defeito. O resíduo de moagem, a densidade aparente da peça crua, a composição das massas e o ciclo de queima são outras variáveis que podem ser controladas industrialmente para a redução da deformação piropilástica [28].

7.1. Composição da massa:

As matérias-primas usadas na formulação de massas de porcelanato apresentam composições mineralógicas distintas, exercendo funções próprias e específicas. As matérias-primas argilosas conferem plasticidade à massa, enquanto as complementares, não plásticas, são caracterizadas por minerais fundentes, responsáveis em linhas gerais pela densificação e resistência mecânica do material. As matérias-primas refratárias por sua vez garantem a estabilidade dimensional das peças durante a queima [33].

Nos estudos dos efeitos de feldspatos potássicos em porcelanas triaxiais, nenhum quartzo observado muda até aproximadamente 1250 $^{\circ}\text{C}$. Entretanto, o feldspato potássico sempre contém um pouco de feldspato sódico e a dissolução do quartzo começa a aproximadamente 1200 $^{\circ}\text{C}$ [34,35]. Outros estudos mostraram que a dissolução do quartzo começa a aproximadamente 870 $^{\circ}\text{C}$ nos vidros sílica-cálcio-sódio. E as temperaturas nas quais as partículas de quartzo começam a reagir, dependem fortemente do tamanho das partículas de quartzo, quanto menores as partículas, mais baixa a temperatura [36]. Uma variação do tamanho das partículas de 10 para 1 μm poderia melhorar em 10 vezes a cinética de sinterização [34]. A combinação dessas afirmações sugere que a temperatura na qual o quartzo começa a dissolver e interagir com os materiais ao seu redor, assim como a cinética das transformações sofridas pelo sistema, são fortemente influenciadas pela composição e distribuição do tamanho das partículas.

Sobre o comportamento de composições triaxiais frente à deformação piropilástica, utilizando alterações de proporções de álcalis, a razão potássio/sódio, quantidade de quartzo livre e distribuição de tamanhos de partículas do quartzo adicionado, concluiu-se que quanto menor a razão potássio/sódio dos álcalis presentes na massa, mais baixa será a temperatura na qual o primeiro líquido aparecerá durante a queima. Quanto maior a quantidade de líquido presente a uma dada temperatura durante a queima, maior será a deformação piropilástica. Quanto maior o total de quartzo livre (de todas as fontes) em uma massa, maior será a deformação piropilástica. Quanto mais fina a distribuição do tamanho de partículas do quartzo livre (de todas as fontes) em uma massa, maior será a deformação piropilástica. Que a interação entre a razão potássio/sódio e o teor de quartzo livre em uma massa, que controlam a quantidade de líquido formado antes da aceleração do processo de sinterização, é o fator mais importante no controle da deformação piropilástica da porcelana triaxial [37].

O estudo da influência do quartzo na deformação piropilástica de porcelanas triaxiais [38] tratou diretamente da deformação piropilástica, com o entendimento direcionado para a formação de fase líquida de baixa viscosidade do sistema quartzo-feldspato e da baixa formação de mulita secundária. Foram testadas formulações utilizando feldspato de potássio e de lítio. Neste trabalho, os autores

formularam cinco composições alterando os teores de suas matérias-primas, utilizando feldspato potássico, feldspato de lítio, caulim, argila e quartzo, que após preparadas, foram submetidas a diferentes temperaturas de queima laboratorial.

O interessante desta pesquisa foi que os autores chegaram à conclusão de que o quartzo em formulações triaxiais aumenta a deformação pirolástica das placas, segundo a teoria que afirma que a presença excessiva de quartzo na fase líquida durante a queima causa uma inibição na formação de mulita secundária e, em consequência, um aumento na deformação pirolástica. Este assunto foi caso de contradições entre autores em momentos anteriores, que afirmavam que a presença de SiO_2 em uma fase líquida levaria a um aumento da viscosidade da mesma, e como fases líquidas de maior viscosidade levam a uma menor deformação pirolástica, o quartzo atuaria reduzindo a deformação [24]. Porém, Restrepo e Dinger [37] mostraram que o aumento da quantidade de SiO_2 na fase líquida levaria a uma inibição na formação de mulita secundária e, consequentemente, a um aumento na deformação pirolástica. Outro fato observado pelos autores foi que apesar de sua maior fundência, o feldspato à base de lítio causou uma menor deformação pirolástica, quando comparado a um feldspato à base de potássio.

Em outro estudo [38], a deformação pirolástica foi analisada em termos de variações de concentrações de caulim e quartzo nas formulações, juntamente com o uso de dois diferentes feldspatos. As formulações propostas foram compostas com caulinita, quartzo e feldspatos e foram preparadas laboratorialmente, por via úmida. Um dos pontos interessantes observados neste trabalho foi que tanto com o uso da albita, como do espodumênio (silicato de lítio e alumínio), a deformação diminuiu consideravelmente até 30% de adição de caulinita.

Outros fatores importantes, e que corroboram alguns trabalhos citados anteriormente, é que a adição de caulinita na composição é mais eficaz que o uso do quartzo na redução da deformação.

Já em estudos da deformação pirolástica em porcelanatos durante a queima e a variação de planaridade do produto final, pesquisadores concluíram que, com relação à composição, ao aumentar a proporção dos materiais argilosos e complementares nas composições aumenta a formação das fases minerais estruturais do tipo mulita no produto acabado [39]. Introduzir feldspato potássico e reduzir feldspato sódico favorece a formação de uma fase líquida mais viscosa e, assim, mais estável, principalmente em relação ao alívio de tensões. Manter uma pequena quantidade de quartzo contribui para manter o "esqueleto" necessário durante a queima contendo assim a deformação pirolástica do produto acabado [40,41].

O comportamento da deformação pirolástica em porcelanatos também foi analisado com o objetivo de identificar as principais variáveis responsáveis pela deformação e sugerir alternativas para reduzi-la. Melchiades et al. [42] caracterizaram seis composições típicas de porcelanatos para verificar se a substituição de algumas matérias-primas utilizadas na composição de massas de porcelanatos pode contribuir significativamente para reduzir a deformação pirolástica. Para as formulações de massas foram utilizadas matérias-primas usadas normalmente em fábricas de porcelanato e suas composições foram semelhantes às industriais, porém preparadas laboratorialmente. As amostras passaram por um tratamento térmico, sendo submetidas a temperaturas que variaram entre 1.170 e 1.195 °C. A deformação pirolástica dos corpos de prova prensados foi determinada por dois métodos: pelo teste de flexão em três pontos utilizando-se o ciclo de queima, cujos parâmetros foram anteriormente mencionados, e por meio do flexímetro óptico, onde é possível monitorar continuamente o processo de deformação durante a queima (com taxa de aquecimento de 30 °C/min até 1.205 °C, permanecendo 5 min nessa temperatura). Foi concluído que a dimensão das partículas das matérias-primas não plásticas, determina se as mesmas permanecerão como grãos cristalinos na microestrutura após a queima, ou serão dissolvidos e se incorporarão à fase líquida, alterando assim a sua composição e, consequentemente, seu comportamento durante a queima. Com isso, o emprego de matérias-primas não plásticas, que quando dissolvidas na fase líquida aumentam a viscosidade da mesma à temperatura de máxima densificação, deve contribuir para a redução do índice de pirolasticidade.

Em outro estudo [43] foram analisados os efeitos de matérias-primas utilizadas industrialmente e contendo aditivos alcalino-terrosos. Com relação à adição de fundentes alcalino-terrosos, os autores afirmam que a magnesita proporciona maior eficiência na queima (ou seja, diminuição da temperatura máxima de densificação), com elevação moderada na deformação pirolástica. O talco também pode ser uma boa alternativa à magnesita. Porém, a influência da calcita só é observável para altas adições e

pode resultar no desenvolvimento de fases cristalinas, causando um atraso na vitrificação. A dolomita provou ser um bom candidato como aditivo de fluxo porque produz um estreitamento significativo do tempo de queima, bem como um forte aumento no IP. As razões para esse desempenho incomum da dolomita devem ser consideradas em estudos futuros.

Montedo et al. [44] avaliaram o uso de uma composição vitrocerâmica à base de cordierita para melhorar a densificação e as propriedades técnicas de uma composição de porcelanato. Foram realizadas diferentes adições de uma frita à base de cordierita a uma composição de porcelanato. O comportamento de cada composição foi avaliado por dilatométrica óptica. Os corpos de prova foram queimados em diferentes temperaturas de acordo com seu comportamento térmico. As amostras sinterizadas foram caracterizadas para avaliação da absorção de água, módulo de Young, resistência à flexão e fleximetria óptica. Os resultados mostraram que as composições com 25 e 50% em peso de substituição do feldspato pela frita aumentaram o módulo de Young e a resistência à flexão e reduziram a absorção de água. Entretanto, a menor deformação pirolástica foi obtida para a composição apresentando 100% em peso de substituição do feldspato pela vitrocerâmica, possivelmente devido ao menor teor de fundente, em comparação com a composição sem vitrocerâmica, e a maior formação de fases cristalinas.

Locks et al. [45] também avaliaram o uso da fleximetria óptica. Segundo eles, a deformação térmica diminuiu com a elevação do volume de feldspato substituído por basalto. Observou-se que C2 (75% em peso de substituição de feldspato por basalto) e C3 (100% em peso de substituição de feldspato por basalto) deformaram-se menos em altas temperaturas do que as outras combinações de composição e temperatura, provavelmente devido à menor quantidade de fase vítrea residual presente durante o resfriamento. As composições com maiores quantidades de substituição de basalto (ou seja, C2 e C3) exibiram comportamento térmico mais estável do que C0 (100% em peso de feldspato).

7.2. Processamento:

A falta de planaridade em placas cerâmicas é um dos maiores problemas para as indústrias de fabricação de revestimentos cerâmicos, desde que se iniciou a utilização do processo denominado de monoqueima. Trata-se de um problema frequente e de difícil controle e previsão, porque são vários os fatores que podem levar a este defeito, principalmente as variações industriais.

As características da base da placa, as suas coberturas utilizadas nela como o engobe e o esmalte, a relação de espessura entre o esmalte e o suporte, formato, densidade da peça, grau de gresificação, dentre outros, são variáveis capazes de influir na deformação.

Durante o processo de queima, uma série de transformações físico-químicas acontece, proporcionando a obtenção de um produto com características técnicas, mecânicas e estéticas desejadas. A diferença de retração entre o vidrado e o suporte é a causa das tensões que se desenvolvem entre os materiais e um dos motivos das curvaturas das peças [46].

As curvaturas originadas durante o resfriamento de uma peça cerâmica foram estudadas e modeladas utilizando a teoria desenvolvida por Stephen Timoshenko em seu livro sobre mecânica dos materiais de 1930. O modelo apresenta limitações, como no caso em que se assume que tanto o suporte como o esmalte apresentam comportamentos elásticos, assumindo que o módulo de elasticidade é constante e igual ao de ambos os materiais à temperatura ambiente [47]. O módulo de elasticidade do suporte pode ser alterado consideravelmente alterando a temperatura de queima e/ou as condições de prensagem. Isso permite explicar o fato de que modificando as condições de prensagem e/ou temperatura de queima, mantendo constantes as demais variáveis do processo e naturezas do suporte e do vidrado, a deformação da peça queimada se altera [48].

Durante a etapa de resfriamento, as transformações físico-químicas são menos importantes. O esmalte, que durante a primeira etapa de queima, não havia influenciado mecanicamente, passa agora a ter um papel importante. As diferenças entre as propriedades termomecânicas do esmalte e do suporte podem originar o aparecimento de curvaturas nas peças. Um fenômeno que acontece nas placas cerâmicas para revestimento após sua saída do forno e que pode causar problemas no formato atinge uma significativa porcentagem de revestimentos cerâmicos, independentemente de sua porosidade. Este fenômeno é chamado de "curvaturas retardadas ou curvaturas diferidas". Este fenômeno consiste na mudança de curvatura das placas cerâmicas após a sua saída do forno durante um período que pode alcançar várias semanas ou meses.

Devido ao aumento nas dimensões das placas cerâmicas, este pode representar um sério problema. A presença de curvaturas retardadas origina problemas durante a fase de classificação e sobre a qualidade do produto. As causas deste comportamento podem ser devido à existência de velocidades de expansão diferentes entre a base e a superfície superior, dado que os revestimentos são fabricados com o mesmo ciclo e, portanto, as tensões residuais devido ao resfriamento devem ser similares [49].

De acordo com estudos anteriores, foi comprovado que, após a queima, as composições cerâmicas triaxiais podem conter de 50 a 80% de fase vítrea contínua. Um problema importante decorrente do desenvolvimento dessa fase vítrea durante a queima é sua baixa viscosidade em altas temperaturas, o que pode causar deformação piropoplástica das placas. A deformação piropoplástica não deve ser confundida com empenamento durante a queima. O empenamento é causado por encolhimento diferencial durante a secagem e/ou queima. Esta deformação pode ocorrer em qualquer direção. A deformação piropoplástica sempre resulta em curvatura para baixo sob a força da gravidade. O desenho da peça tem grande influência neste problema, pois pode aumentar ou diminuir a propensão da peça à deformação. Embora muitas técnicas experimentais diferentes tenham sido usadas para investigar o comportamento de composições triaxiais de porcelana durante a queima, a deformação piropoplástica continua sendo um problema em muitas indústrias [22,25,26].

Sanches et al. [43] estudaram a influência da densidade aparente na tendência de deformação piropoplástica. Concluiu-se que a densidade aparente afeta a deformação. Isso porque, à medida que a densidade aparente aumenta, o número de contatos entre as partículas também aumenta, enquanto o volume e o tamanho dos poros são reduzidos. Todos esses fatores levam a uma diminuição da temperatura de queima para atingir um valor específico de absorção de água. Se a densidade aparente dos corpos prensados não for mantida constante, o aumento do tempo de moagem (diminuindo o tamanho das partículas na composição) não leva à redução da deformação piropoplástica, apesar da diminuição das temperaturas de vitrificação. Assim, a influência conjunta do tamanho da partícula e da densidade aparente é de suma importância para evitar problemas de deformação piropoplástica. Nesse sentido, a pesquisa enfatizou a necessidade de controlar esses parâmetros durante o processo de fabricação.

A deformação piropoplástica produz uma deformação permanente da placa cerâmica, defeito que pode ser observado visualmente logo após a queima. Em particular, um pequeno colapso pode ser observado nas bordas das placas nos lados perpendiculares ao eixo dos rolos e indica uma influência do tempo de residência na temperatura máxima de sinterização durante a queima. Dados experimentais mostraram que, no que diz respeito ao processamento, deve-se utilizar um ciclo de queima adequado em relação ao tamanho/espessura da placa a ser fabricada. No entanto, isso raramente é considerado pelos fabricantes de placas cerâmicas em geral e pelos fabricantes de porcelanatos em particular. Também é necessário considerar que com os ciclos de queima cada vez mais rápidos, muitas das qualidades que tornam a porcelana superior a outros materiais cerâmicos não estão sendo consideradas. No entanto, resultados experimentais têm sido utilizados para criar recomendações para melhorar as características dimensionais de porcelanato, no que diz respeito à sua composição e condições de processamento, principalmente na etapa de queima [41].

Melchades et al. [42] concluíram que, para as condições do trabalho, a piropoplaticidade parece ser mais dependente das características da fase líquida do que de seu volume. Os resultados sugerem que quanto maior a temperatura na qual a fase líquida começa a escoar ou quanto maior a viscosidade da fase líquida na temperatura de máxima densificação, menor será a deformação piropoplástica. Essa correlação era esperada, entretanto não havia sido determinada experimentalmente para porcelanatos.

Romero et al. [50] em estudos do efeito da temperatura de queima na sinterização de porcelanatos focaram na análise do efeito do crescimento de mulita nas propriedades técnicas do porcelanato e no efeito de diferentes agentes de fluxo no crescimento da mulita e na evolução das propriedades do material durante a queima, porque alegavam uma escassez de pesquisas de alta qualidade, enfocadas nisso. Para as formulações desenvolvidas, foram utilizadas três matérias-primas europeias (caulim, feldspato e quartzo), as quais foram preparadas laboratorialmente e queimadas em temperaturas entre 1.200 e 1.300 °C. Os resultados mostraram que a temperatura ideal de queima é alcançada no intervalo de 1.260 a 1.280 °C, quando a porosidade aberta atinge um valor mínimo e, simultaneamente, a retração linear chega ao máximo valor. Porém, a temperatura de 1.270 °C tem-se um início de expansão do material. Já os difratogramas de raios X entre estas temperaturas mostraram que o quartzo é a única

fase mineral existente no corpo verde e detectada nos produtos queimados. Todas as outras fases minerais existentes nas matérias-primas desapareceram, sendo substituídas por mulita e fase vítrea.

Um caso interessante de pesquisa nesta área de deformação piropoplástica é um estudo para desenvolver um método para modelar peças especiais de porcelanato, utilizando a deformação piropoplástica, com o uso de uma segunda queima [51]. O objetivo foi de forçar a deformação e verificar se esta poderia causar alguma alteração nas características técnicas do material, principalmente na absorção de água. Mas as caracterizações evidenciaram que a deformação forçada pela segunda queima induziu pequenas alterações nos valores de absorção de água, densidade aparente e composição de fases, mas nada significativo. Verificou-se também que o comportamento piropoplástico depende de maneira direta das características microestruturais e composicionais, que afetam profundamente a viscosidade efetiva da matriz.

Propostas de técnicas para medição de planaridade também têm sido estudadas [32]. Uma delas é chamada de fleximetria térmica, e tem como objetivo estudar a relação entre a composição do suporte, engobe e esmalte com o aparecimento de defeitos de planaridade durante a queima. A técnica tem sido avaliada como um método capaz de prever o surgimento do defeito em escala laboratorial.

Como os fatores que afetam a planicidade de uma placa cerâmica também estão associados à deformação piropoplástica, observam-se mudanças de curvatura em função da temperatura com fenômenos simultâneos, como sinterização, fusão, expansão térmica e redução da viscosidade da fase líquida. Essas variáveis, associadas ao fato de as camadas serem assimétricas e de diferentes espessuras e materiais, tornam o arranjo complexo. Henrique [32] concluiu que a fleximetria térmica é um método útil na investigação do fenômeno de planicidade, e recomenda seu uso como técnica para avaliar a compatibilidade entre substrato, engobe e esmalte nos casos em que os defeitos de planicidade precisam ser resolvidos industrialmente [32].

Como as indústrias cerâmicas possuem duas rotas de preparação de massas, alguns autores enfocaram este contexto, com a moagem a úmido e também a seco, identificando os fatores que influenciam na deformação em cada tipo de processo. Como resultado, os autores afirmam que massas produzidas por via seca apresentam menor tendência à deformação piropoplástica em relação às produzidas por via úmida. Além disso, os mecanismos pelos quais a deformação ocorre são diferentes nas duas rotas de fabricação. No caso da via úmida, as características da fase líquida têm papel fundamental no mecanismo de deformação, sendo que fase líquida de alta viscosidade diminui a tendência à deformação, ao passo que o volume de fase líquida não apresentou correlação com o IP, independente da rota de processamento. As massas produzidas por via seca resultam em microestrutura bastante heterogênea, com papel fundamental no IP, indicando baixa mobilidade da fase líquida devido à rigidez dos grânulos. A maior compactidade e menor retração de queima também contribuem para diminuir a deformação [52].

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Com este artigo buscou-se revisar pesquisas sobre deformação piropoplástica em composições porcelânicas, com foco em placas de porcelanatos. Das diversas obras analisadas, algumas foram aqui relatadas, com os resultados encontrados por autores que estudaram esse tema.

A falta de planaridade em revestimentos cerâmicos é um grande problema enfrentado pelos ceramistas atualmente. Composições cada vez mais fluídas, placas cada vez maiores com espessuras baixas e, principalmente, ciclos de queima cada vez mais rápidos, resultam em consequências em relação à piropoplacidade.

Por isso, considerando os estudos efetuados até o momento, o fator fundamental que afeta a piropoplacidade é a formação de fase líquida com baixa viscosidade, necessária para fechar poros e reduzir a porosidade total. Desta forma, é necessário analisar os fatores industriais a serem considerados conjuntamente para, mesmo que haja fase líquida em abundância, seja obtida uma peça plana no final do processo.

Isso pode ser feito de diversas formas, como por meio do reforço da microestrutura, com a utilização do quartzo em tamanho adequado e de argilominerais formando a fase mulita nas quantidades adequadas; portanto, isso requer consideração da composição e moagem, bem como um material

mais controlado, com o objetivo de se obter a maior densidade aparente possível e uma curva de queima adequada ao produto a ser tratado.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/Brasil; processo 88887.360815/2019-00) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/Brasil; processos 310328/2020-9, 306992/2019-1 e 307761/2019-3) pelo apoio a este trabalho.

REFERÊNCIAS:

- [1] NBR 15463, 2007. Placas cerâmicas para revestimento. Porcelanato. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [2] Magagnin D, 2014. Estudo do desempenho mecânico de formulações industriais de porcelanato submetido a resfriamento rápido. Criciúma: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense.
- [3] Bresciani A, Spinelli B, 2012. Deformação pirolástica em porcelanato durante a queima e variações de planaridade após a queima. Imola, Italia: Sacmi Imola.
- [4] Norton F H, 1983. Cerámica fina. Tecnología y aplicaciones. 2ª ed. Barcelona: Ediciones Omega.
- [5] Kocatopce S S, 1964. Fundamental study of clay: VII, Effect of particle size on properties on casting slips. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1946.tb11560.x>
- [6] Dinsdale A, Wilkinson W T, 1966. Properties of whiteware bodies in relation to size of constituent particles. Transactions of the British Ceramic Society 65, 6, 391.
- [7] Sundius N, Nordgren H, 1956. Influence of soda feldspar on the reactions occurring in ceramic bodies. Transactions of the British Ceramic Society 55, 14, 177.
- [8] Brindley G W, Ougland R M, 1962. Quantitative studies of high-temperature reactions of quartz kaolinite feldspar mixtures. Transactions of the British Ceramic Society 61, 599.
- [9] Weymouth J H, Williamson W O, 1953. Some observations on the microstructure of fired earthenware. Transactions of the British Ceramic Society 52, 311.
- [10] Skola V, 1934. Breakdown of mullite by alkalis. Ber. Deut. Keram. Ges. 15, 14.
- [11] Gad G M, Barrett L R, 1950. High temperature breakdown of mullite and other aluminosilicate in the presence of alkalis. Transactions of the British Ceramic Society 49, 470.
- [12] Schuller K H, 1964. Reactions between mullite and glass phase in porcelains. Transactions of the British Ceramic Society 63, 103.
- [13] McNabb A, Duncan M E, 1967. Tableware bodies with a high content of a glass phase. American Ceramic Society 46, 5, 514.
- [14] Silva A G P, Alves Jr. C, 1998. Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. Cerâmica 44, 289. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000500004>
- [15] Zannelli C, Arditi M, Conte S, Soldati R, Cruciani G, Dondi M, 2019. Sinterização de porcelanatos com fluxo viscoso: Uma revisão. Cerâmica Industrial 24, 2, 7. <https://doi.org/10.4322/cerind.2019.007>
- [16] Thümmel F, Oberacker R, 1993. An introduction to powder metallurgy. 1st ed. London: The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy.
- [17] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R, 1976. Introduction to ceramics. 2nd ed. New York: John Wiley.
- [18] Exner E, 1979. Reviews on powder metallurgy and physical ceramics. Principles of single phase sintering. 1st ed. Tel Aviv: Freund Publishing House.
- [19] Rahaman M N, 2003. Ceramic processing and sintering. Special topics in sintering. 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
- [20] Bragança S R, Lengler H C M, Bergmann C P, 2010. Rocha com espodumênio como fundente para massas cerâmicas tradicionais. Cerâmica 56, 291-299. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132010000300013>
- [21] Dondi M, Raimondo M, Zanelli C, 2004. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. Castellón: Qualicer 2004 PGI 247.
- [22] Carty W M, Senapati U, 1998. Porcelain: Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. American Ceramic Society 81, 1, 3. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x>
- [23] Schroeder J E, Guertin J P, 1978. Extremely high strength porcelain. Research Project 427-1. Franksville: McGraw-Edison Company.
- [24] Renau R G, 1994. Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. 1ª ed. Castellón: Faenza Editrice Ibérica.
- [25] Restrepo J J, Dinger D R, 2003. Controle da deformação pirolástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. Cerâmica Industrial 8, 4, 37.
- [26] Bernardin A M, Medeiros D S, Riella H G, 2006. Pyroplasticity in porcelain tiles. Materials Science and Engineering A 427, 1, 316.
- [27] Raimondo M, Zanelli C, Guarini G, Dondi M, Fabbroni R, Cortesi T, 2009. Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles. Ceram. Int. 35, 5, 75-84.
- [28] Boschi A O, Santos L R, Nastria S, Zenattia S, Lot A V, Melchiades F G, 2019. A evolução da deformação pirolástica de porcelanatos durante a queima. Cerâmica Industrial 24, 3, 27. <https://doi.org/10.4322/cerind.2019.015>
- [29] Melchiades F G, Del Roveri C, Silva L L, Boschi A O, 2000. Estudo da deformação pirolástica em revestimentos cerâmicos gresificados. São Pedro: 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica 189/5.

- [30] Navarro J E, Negre F, Blasco A, Beltrán V, 1996. Controles de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. 1ª ed. Valencia: Ed. AICE/ITC.
- [31] Escardino A, Amorós J L, Negre F, Feliú C, 1989. Influence of process parameters on the planarity of floor tiles. *Interbrick* 5, 5, 26-31.
- [32] Henrique P, 2013. Fleximetria térmica como técnica para medição de planaridade de revestimentos cerâmicos durante a queima. Criciúma: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense.
- [33] Oliveira A P N, Hotza D, 2015. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. 2ª ed. Florianópolis: UFSC.
- [34] Chu G P K, 1968. Ceramic microstructures. 1ª ed. New York: John Wiley.
- [35] Sheckler C A, Dinger D R, 1990. Effect of particle size distribution on the melting of soda-lime-silica glass. *American Ceramic Society* 73, 24. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05084.x>
- [36] Restrepo J J, Dinger D R, 1995. Control of pyroplastic deformation in triaxial porcelain bodies using thermal dilatometry. *International Ceramic Review* 44, 6, 391.
- [37] Da Silva H C, Da Silva N S, Hotza D, 2004. Influência do quartzo na deformação piropoplástica de porcelanas triaxiais. *Cerâmica Industrial* 9, 5, 42.
- [38] Milak A V, Rodrigues E P, Ricardo E T, Tertuliano L A, Jacinto R P, Gastaldon R S, Tassi R, Cargnin M, Modesto C O, De Noni Jr A. Estudo da deformação piropoplástica em suportes cerâmicos obtidos com diferentes conteúdos de caulim e quartzo. *Cerâmica Industrial* 12, 6, 17.
- [39] Bresciani A, Spinelli B, 2013. Deformação piropoplástica em porcelanato durante a queima e variações de planaridade após a queima. *Cerâmica Industrial* 18, 4, 16.
- [40] Farzin F, Nassaj E T, Eghbali B, 2004. Evaluacion de los esfuerzos residuales en los azulejos. Castellón: Qualicer 2004.
- [41] Melchiades F G, Boschi A O, Santos L R, Dondi M, Zanelli C, Paganelli M, Mercurio V, 2014. Deformação piropoplástica de porcelanatos. *Cerâmica Industrial* 19, 1, 13. <https://doi.org/10.4322/cerind.2014.059>
- [43] Sánchez E, Sanz V, Cañas E, Sales J, Kayaci K, Taskiran M U, Anil Ü E, Türk S, 2019. Revisiting pyroplastic deformation application for porcelain stoneware tile bodies. *J. Europ. Ceram. Soc.* 39, 601.
- [44] Montedo O R K, Guidolin T O, Oliveira A P N, 2018. Efeito da substituição de feldspato por vidro precursor de vitrocerâmico a base de cordierita no comportamento térmico e nas propriedades tecnológicas de uma massa de porcelanato. *Cerâmica Industrial* 23, 3, 21. <https://doi.org/10.4322/cerind.2018.017>
- [45] Locks M, Arcaro S, Bergmann C P, Ribeiro M J, Raupp-Pereira F, Montedo O R K, 2021. Effect of feldspar substitution by basalto n pyroplastic behaviour of porcelain tile composition. *Materials* 14, 3990. <https://doi.org/10.3390/ma14143990>
- [46] Timoshenko S P, 1922. On the transverse vibrations of bars of uniform cross-section. *Taylor & Francis* 125-131. <https://doi.org/10.1080/14786442208633855>
- [47] Timoshenko S P, 1925. Analysis of bi-metal thermostats. *J. Optical Soc. Amer.* 11, 233.
- [48] Amorós J L, Blasco A, Carceller J V, Sanz V, 1997. Acordo esmalte-suporte (II). Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 2, 1, 8.
- [49] Cantavella V, García-Ten J, Sánchez E, Bannier E, Sánchez J, Soler C, Sales J, 2008. Análise e medida de fatores que afetam as curvaturas retardadas em porcelanato. *Cerâmica Industrial* 13, 1, 21.
- [50] Romero M, Martín-Márquez J, Rincón J M, 2008. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 34, 8, 67.
- [51] Duncan J F, Mackenzie K J D, Foster P K, 1969. Kinetics and mechanism of high-temperature reactions of kaolinite minerals. *American Ceramic Society* 52, 74. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb13343.x>
- [52] Lee W E, Iqbal Y, 2000. Microstructural evolution in triaxial porcelain. *American Ceramic Society* 83, 27. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb05084.x>