

Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento

J.L. Amorós, F. Negre, A. Belda e E. Sánchez

Instituto de Tecnologia Cerâmica, Universidade de Valência, Associação de Pesquisa das Indústrias Cerâmicas (A.I.C.E.), Castellón

Resumo: A falta de acordo entre o esmalte e o suporte cerâmico ocasiona defeitos no produto acabado tais como empenamento (côncavos e convexos), gretamento e lascamento. Nesta primeira parte são analisados os fatores responsáveis pelo empenamento e a origem das tensões entre o esmalte e o suporte no produto queimado. Também são indicadas as técnicas experimentais para a determinação do acordo esmalte-suporte. Além disso, é apresentada uma análise teórica das relações entre o empenamento da peça, as tensões esmalte-suporte e as características do vidrado e do suporte.

Palavras-chave: *revestimento cerâmico, acordo massa-esmalte, empenamento*

Introdução

O gretamento e o empenamento são os defeitos mais importantes dos revestimentos cerâmicos provocados pela falta de acordo entre as expansões térmicas do vidrado e suporte.

O gretamento pode ser subdividido em gretamento imediato e gretamento retardado. O gretamento imediato surge quando o vidrado a temperatura ambiente é tracionado pelo suporte. Este defeito deve-se ao fato de que, durante o resfriamento da peça no forno, a retração sofrida pelo vidrado é maior que a do suporte. O gretamento retardado ocorre quando a dilatação sofrida pelo suporte devido a umidade absorvida (expansão por umidade) e/ou a retração do cimento, transforma o esforço de compressão a que estava inicialmente submetido o vidrado em um esforço de tração.

O empenamento, de um modo geral, tem a mesma origem e é uma consequência das diferenças de retração entre o vidrado e o suporte durante o resfriamento da peça^{1,2,3,4}.

Muito embora o acordo (compatibilidade) entre o vidrado e o suporte, em princípio, possa ser estimado pela comparação dos coeficientes de dilatação térmica linear do suporte e do vidrado, como será visto a seguir, a prática demonstra que o fenômeno não é tão simples como pode parecer a princípio.

Na verdade, durante a queima o vidrado reage de forma seletiva com o suporte cerâmico, formando uma interface (zona intermediária) entre os dois materiais que pode afetar consideravelmente as tensões que se desenvolvem entre o

vidrado e o suporte⁵. Além disso, durante o processo de queima, o vidrado pode ter a sua composição alterada devido às reações com o suporte e/ou à volatilização de alguns elementos (K, B etc).

O suporte por sua vez, também apresenta variações de textura (variação de porosidade e tamanho dos poro) e da composição mineralógica (dissolução do quartzo, formação de anortita etc). Todas estas transformações alteram as propriedades mecânicas e térmicas do vidrado e do suporte e conseqüentemente afetam as tensões entre o esmalte e o suporte

Por outro lado, é importante salientar que em queimas rápidas a dilatação térmica sofrida pelo vidrado durante o resfriamento no forno é geralmente muito diferente da que se obtém a partir de medidas feitas em dilatômetros. Isto se deve fundamentalmente:

a) A proporção e a natureza das fases que podem se formar durante o resfriamento rápido em uma queima industrial são geralmente muito diferentes das que se formam em um corpo de prova em um dilatômetro. Nas amostras, ensaiadas em dilatômetros, os produtos de algumas transformações (tais como a dissolução de certos componentes, devitrificação, segregação de fases imiscíveis etc.), estão presentes em maior quantidade do que nas peças produzidas por queima rápida em processos industriais.

b) Assumindo-se que o vidrado é uma fase vítrea homogênea e isotrópica, o que é pouco comum em esmaltes para revestimentos, a história térmica do vidrado em uma queima industrial será bastante diferente da observada no mesmo material durante a confecção dos corpos de prova

para a determinação da curva de dilatação térmica, o que faz com que as curvas obtidas em laboratório e as reais sejam também consideravelmente diferentes.

Cabe ainda mencionar que, na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos, tanto por monoqueima como por biqueima, é muito comum a aplicação de várias camadas de diferentes vidrados (sendo um deles geralmente um engobe opaco) e que a temperatura do vidrado e do suporte durante o resfriamento não serão as mesmas, principalmente em queimas rápidas. Tudo isso complica ainda mais a previsão das curvaturas e tensões esmalte-suporte que se desenvolvem em revestimentos.

Curvaturas e Tensões Esmalte-Suporte nos Revestimentos Queimados

Causas

A falta de acordo entre as curvas de dilatação do esmalte e do suporte resulta no empenamento côncavo ou convexo das peças queimadas e no aparecimento de tensões entre o esmalte e o suporte⁶.

O empenamento e as tensões surgem durante o resfriamento da peça no forno, quando o esmalte e o suporte já estão rígidos, sendo causados pelo fato de que estes materiais (esmalte e suporte), sofrem contrações diferentes nesta etapa.

Vamos analisar o caso de uma peça esmaltada, na temperatura de queima do vidrado (Fig. 1). Nesta temperatura, os dois componentes (vidrado e suporte) têm as mesmas dimensões, já que para qualquer diminuição de tamanho do suporte o vidrado se acomodará, pois a essa temperatura encontra-se em um estado viscoso. A medida que se vai resfriando a peça, o vidrado começa a se solidificar até que se torne um material rígido, fortemente aderido ao suporte. A temperatura na qual essa condição ocorre é denominada temperatura de acoplamento efetivo (T_a)⁷. Durante o resfriamento, para temperaturas inferiores a T_a , o vidrado e o suporte podem sofrer retrações diferentes, o que dará origem a tensões entre eles e poderá levar ao empenamento da peça.

Consideremos o seguinte caso ideal:

- O resfriamento da peça no forno é suficientemente lento para se poder admitir que as temperaturas do esmalte e do suporte são iguais.
- O vidrado e o suporte são isotrópicos e homogêneos.
- O vidrado e o suporte são sólidos elásticos e obedecem à lei de Hooke.
- O vidrado e o suporte estão aderidos, sem uma zona de reação apreciável entre eles.

Com estas simplificações, dependendo da diferença das retrações apresentadas pelo vidrado e pelo suporte durante o resfriamento, podem ocorrer as seguintes situações:

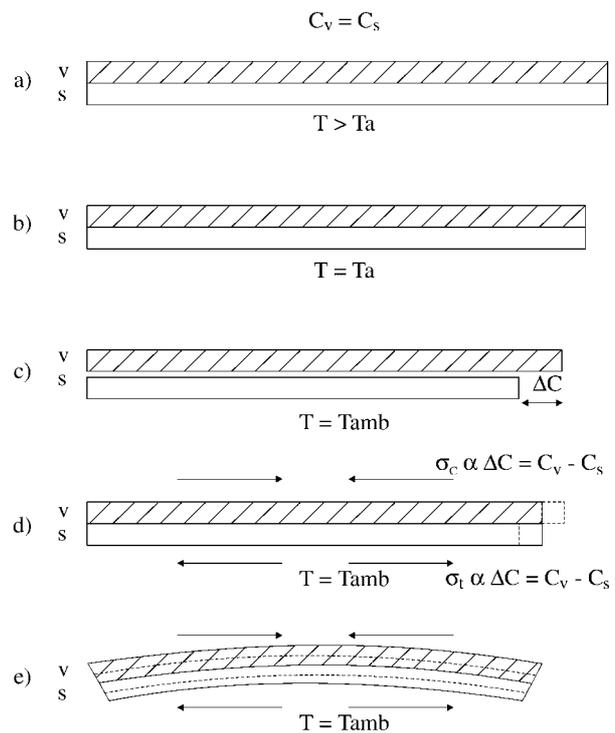


Figura 1. Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A retração do suporte (C_s) é maior que a do vidrado (C_v).

a. A contração do vidrado e do suporte são iguais. Não são desenvolvidas tensões nem ocorre o empenamento.

b. O suporte retrai mais que o vidrado. (Fig. 1). Se as duas camadas não estivessem rigidamente ligadas pela interface esmalte-suporte, e dessa forma pudessem retrair livremente, ambos poderiam apresentar retrações diferentes e ao atingir a temperatura ambiente a diferença de tamanho entre o vidrado e o suporte seria Δc (Fig. 1c). Entretanto, a forte união entre o vidrado e o suporte faz com que as dimensões dos dois sejam as mesmas na interface, e portanto são desenvolvidas tensões (Fig. 1d). Para que as duas camadas possam ter as mesmas dimensões, a peça resfriada deve apresentar um tamanho entre o do vidrado e do suporte se estes estivessem sozinhos. Para que isso possa acontecer é necessário que o suporte esteja, ao mesmo tempo, comprimindo o vidrado (σ_c) e sendo tracionado pelo vidrado (σ_t). Essas duas tensões são minimizadas pelo empenamento da peça no sentido convexo (Fig. 1e).

c. O vidrado retrai mais que o suporte (Fig. 2). Aplicando o mesmo raciocínio do caso anterior, a peça apresentaria uma curvatura côncava e o esmalte estaria submetido a um esforço de tração.

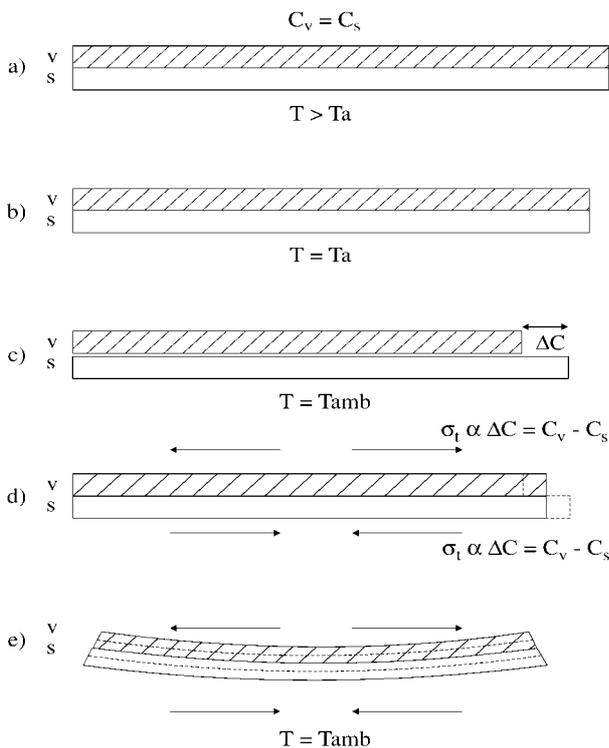


Figura 2. Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A retração da suporte (C_s) é menor que a do vidro (C_v).

Relação teórica entre a curvatura da peça, as tensões esmalte-suporte e as características do vidro e do suporte

Ainda que a diferença de expansão térmica entre o vidro e o suporte seja responsável pela curvatura das peças e o surgimento das tensões esmalte-suporte, a magnitude destas também depende dos módulos de elasticidade, das espessuras das duas camadas e da temperatura de acoplamento efetivo (T_a) do vidro, como veremos a seguir⁸.

O cálculo teórico da curvatura e das tensões esmalte-suporte das peças com base nas propriedades do vidro e do suporte apresenta algumas dificuldades, como por exemplo:

- A dificuldade de se obter valores relativamente precisos para as características mencionadas anteriormente. Cabe lembrar que as características do esmalte e do suporte, tais como a expansão térmica, temperatura de acoplamento efetivo (T_a) etc., durante o resfriamento em um forno industrial são diferentes das medidas em dilatômetro, uma vez que a curva de dilatação e a T_a dependem consideravelmente das condições de resfriamento.
- A reação entre o vidro e o suporte dá origem a uma camada intermediária de composição química e ca-

racterísticas diferentes das de ambos os materiais e muito difícil de ser previstas.

- O vidro e o suporte não são isotrópicos, nem homogêneos.
- A temperatura do vidro e do suporte, durante o resfriamento do forno, não são as mesmas.

Apesar disso tudo, é muito conveniente termos um modelo simplificado que permita pelo menos prever de forma aproximada como algumas propriedades do vidro e do suporte influenciam a curvatura final da peça e as tensões que se desenvolvem entre o vidro e o suporte.

Como base nas simplificações apresentadas acima e aplicando-se a equação de Timoshenko para uma lâmina elástica, composta por materiais diferentes, pode-se obter a relação procurada.

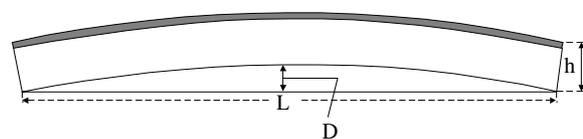
Curvatura da peça

Se admitirmos que são cumpridas as hipóteses no item “Relação teórica entre a curvatura da peça, as tensões esmalte-suporte e as características do vidro e do suporte”, e que a razão entre o módulo de elasticidade do suporte e do vidro não se altere durante o resfriamento da peça, através de cálculos elásticos chega-se à expressão que relaciona a flecha da curvatura da peça (Fig. 3) com as propriedades e dimensões do vidro e do suporte. A equação que expressa matematicamente essa relação é:

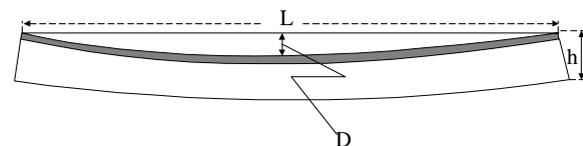
$$D = \frac{1}{8} \frac{L^2}{h} K_R \Delta C \tag{1}$$

sendo D = flecha de curvatura da peça (mm), h = espessura da peça (mm), L = comprimento da peça (mm), $\Delta C = C_v - C_s$, C_s = retração que o suporte teria sofrido isoladamente desde T_a até a temperatura ambiente (mm/mm) e C_v = retração que o vidro teria sofrido isoladamente desde T_a até a temperatura ambiente (mm/mm).

$$K_R = \frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 4m^3 n + 6m^2 n + 4mn + 1} \tag{2}$$



a) Curvatura convexa. $D > 0$



b) Curvatura côncava. $D > 0$

Figura 3. Flecha em peças convexas e côncavas.

onde:

$$m = \frac{\text{espesura do vidro} (e_v)}{\text{espesura da camada do suporte} (e_s)}$$

Da Eq. 1 pode-se tirar as seguintes conclusões de interesse industrial:

a) O tipo de curvatura (côncava ou convexa) depende do sinal, positivo ou negativo, da diferença entre a retração do vidro e do suporte (Δc) durante o resfriamento. Assim, se o vidro retrai mais que o suporte ($\Delta c > 0$), a curvatura será côncava ($D > 0$). Por outro lado, se o suporte retrai mais que o vidro ($\Delta c < 0$), a curvatura será convexa ($D < 0$).

b) Para um mesmo vidro e suporte, a flecha de curvatura (D) da peça aumenta com a diminuição da espessura (h) e/ou com o aumento do comprimento (L).

c) Ao comparar para diferentes materiais, a curvatura D com Δc , existirá unicamente uma proporcionalidade direta entre o valor de D e Δc quando as dimensões (L e h), as razões e_v/e_s e E_v/E_s de diferentes peças se mantiverem constantes. Esta circunstância não ocorre freqüentemente, já que ao modificar Δc , trocando o tipo de vidro, altera-se geralmente E_v e portanto E_v/E_s .

d) Para peças de um mesmo tamanho (L e h constantes) e com um mesmo valor de Δc o empenamento aumenta (ou diminui) à medida que K_R aumenta (ou diminui). Para visualizar mais claramente o efeito que exercem a razão dos módulos de elasticidade ($n = E_v/E_s$) e das espessuras ($m = e_v/e_s$) de ambos os materiais sobre K_R , e portanto sobre a curvatura D , se os demais parâmetros forem mantidos constantes (L , h e Δc), a Fig. 4 apresenta K_R como uma função de m para diferentes valores de n .

Observa-se que K_R , e portanto a curvatura, aumenta à medida que aumenta-se m e/ou n . Isso significa que para peças de um mesmo tamanho e natureza do suporte, e para um mesmo valor da diferença de dilatação térmica entre o esmalte e o suporte (Δc), a curvatura da peça aumentará (diminuirá) à medida que se reduza (aumente) o módulo de elasticidade do suporte (E_s) e/ou sua espessura (e_s).

Este último caso é de grande interesse industrial, já que foi comprovado que ao modificar-se a temperatura de queima e/ou as condições de prensagem, o módulo de elasticidade do suporte altera-se consideravelmente.

Isso permite explicar o fato de que ao modificar-se as condições de prensagem e/ou a temperatura de queima, mantendo-se constantes as demais variáveis do processo e a natureza do suporte e vidro, altera-se a curvatura da peça queimada.

Tensões esmalte-suporte

Utilizando as mesmas aproximações mencionadas anteriormente chega-se à Eq. 3, que relaciona a tensão que o

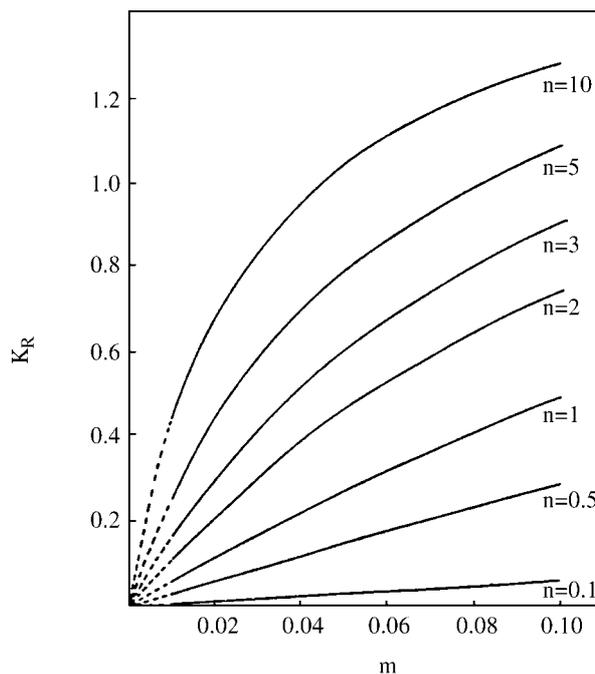


Figura 4. Variação de K_R em função de m (e_v/e_s) para diferentes valores de n (E_v/E_s).

suporte aplica sobre o vidro com as propriedades do vidro e do suporte:

$$\sigma = E_v K_R' \Delta c \quad (3)$$

sendo σ = esforço a que está submetido o vidro pelo suporte (kgf/cm^2) e E_v = módulo de elasticidade do vidro (kgf/cm^2).

$$K_R' = \frac{nm^3 + nm^2 + 1}{m^4 n^2 + 4m^3 n + 6m^2 n + 4mn + 1} \quad (4)$$

Os parâmetros restantes m , n , e Δc tem o mesmo significado que nos itens anteriores.

Da Eq. 3 pode-se tirar as seguintes conclusões de interesse industrial:

a) O tipo de esforço a que está submetido o vidro (tração ou compressão) é uma função do fato de que a diferença entre a retração do vidro e do suporte (Δc) durante o resfriamento seja positiva ou negativa. Assim, se o vidro retrai mais que o suporte ($\Delta c > 0$), o esforço a que está submetido o vidro será de tração ($\sigma > 0$). Por outro lado, se o suporte retrai mais que o vidro ($\Delta c < 0$) o esforço a que está submetido o vidro será de compressão ($\sigma < 0$).

b) Ao se comparar, para diferentes materiais, σ com Δc , somente existirá uma proporcionalidade direta entre o esforço a que está submetido o vidro (σ) e Δc , quando as razões e_v/e_s e E_v/E_s das diferentes peças se mantiverem constantes.

c) Para valores iguais de Δc , o esforço a que está submetido o vidro (σ) aumenta (diminui) à medida que se aumenta K'_R e/ou E_V . Para visualizar-se mais claramente o efeito que exercem a razão dos módulos de elasticidade e das espessuras sobre K'_R , a Fig. 5 apresenta K'_R como uma função de m para diferentes valores de n .

Observa-se que K'_R diminui consideravelmente conforme $m = e_V/e_S$ aumenta. Assim sendo, pode-se concluir que o esforço ao qual está submetido o vidro (σ) também se reduzirá na mesma velocidade se forem mantidos constantes os outros parâmetros e se a espessura do vidro for aumentada.

Influência de algumas características do vidro e do suporte

Curvatura da peça

No item anterior ficou claro que além das dimensões da peça (L, h) e da diferença de retração entre o vidro e o suporte (Δc), a flecha da curvatura depende consideravelmente do valor de K_R . Na Fig. 6 está representado o intervalo de valores mais freqüentes que podem ser tomados deste parâmetro, assim como o correspondente a valores mais extremos (pouco freqüentes).

Pode-se observar na Fig. 6 que K_R pode variar apreciavelmente de um sistema para outro (suporte-vidrado), por exemplo, ao trocar-se o tipo de vidro ou espessura da camada do mesmo, o que também alterará a curvatura da peça, segundo a Eq. 1, mesmo que suas dimensões (L e h)

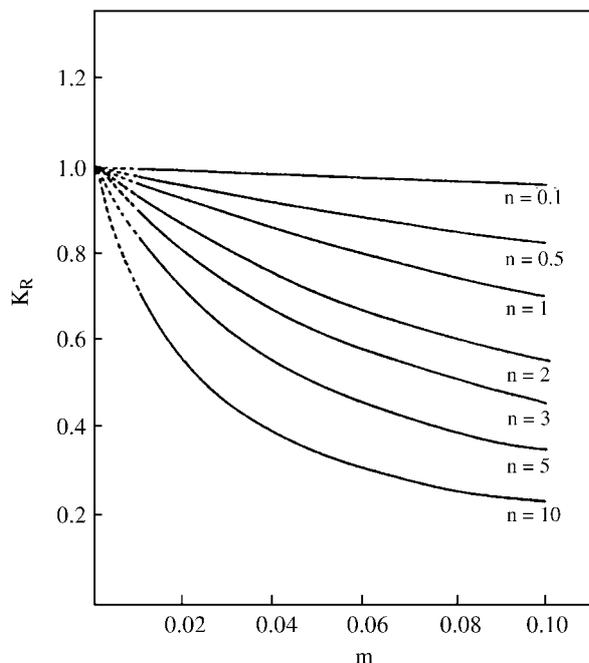


Figura 5. Variação de K'_R com m (e_V/e_S) para diferentes valores de n (E_V/E_S).

e a diferença de retração entre o vidro e o suporte seja mantida constante.

Nas Figs. 7 a 10, está representada a variação da flecha da curvatura teórica em função da espessura do vidro (Fig. 7), em relação à espessura da peça (Fig. 8), em relação

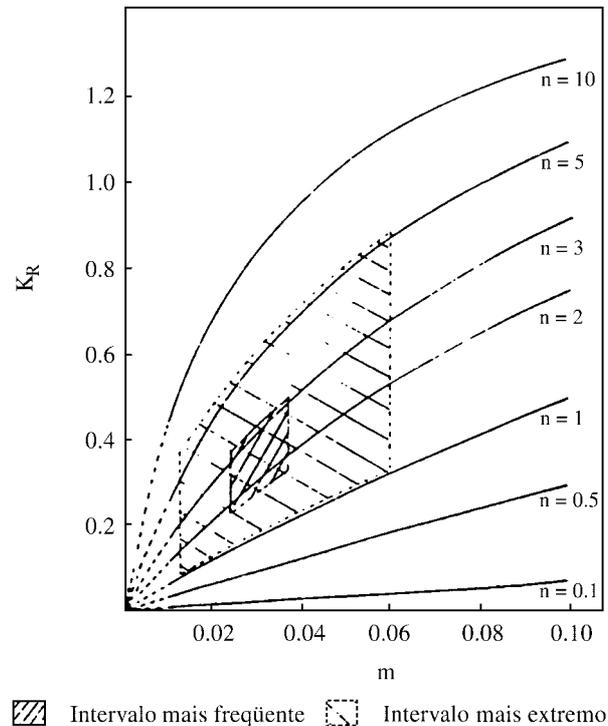


Figura 6. Variação de K_R com m (e_V/e_S) para diferentes valores de n (E_V/E_S).

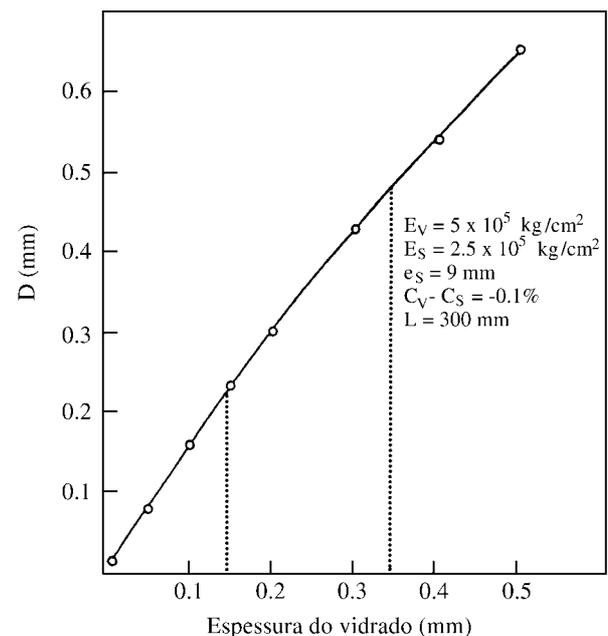


Figura 7. Variação da deformação com a espessura do vidro.

ao módulo de elasticidade do vidro (Fig. 9) e em relação ao módulo de elasticidade do suporte (Fig. 10). Estas figuras foram obtidas teoricamente através das Eqs. 1 e 2.

Nas Figs. 7 a 10 pode-se observar que além da diferença de retração entre o esmalte e o suporte (Δc), que neste caso foi fixada como sendo -0,1%, o módulo de elasticidade do vidro (que geralmente varia entre 5×10^5 e 12×10^5 kgf/cm²), o módulo de elasticidade do suporte (que geralmente varia entre 2×10^5 e 5×10^5 kgf/cm²), as espessuras do vidro e do suporte também exercem uma grande influência sobre a curvatura da peça.

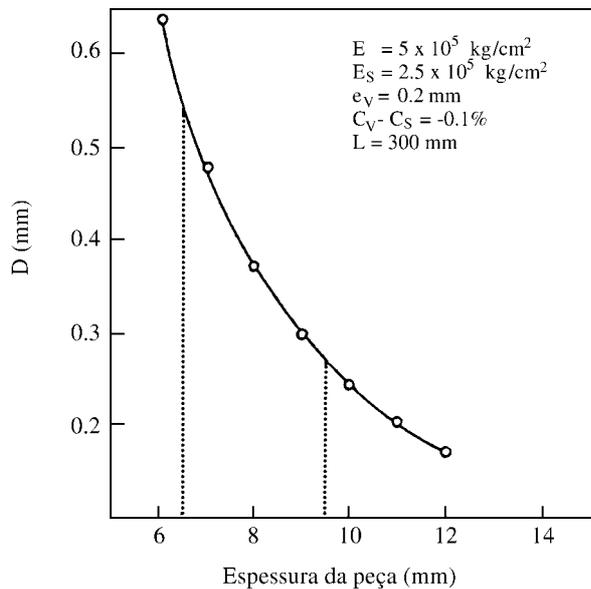


Figura 8. Variação da deformação com a espessura da peça.

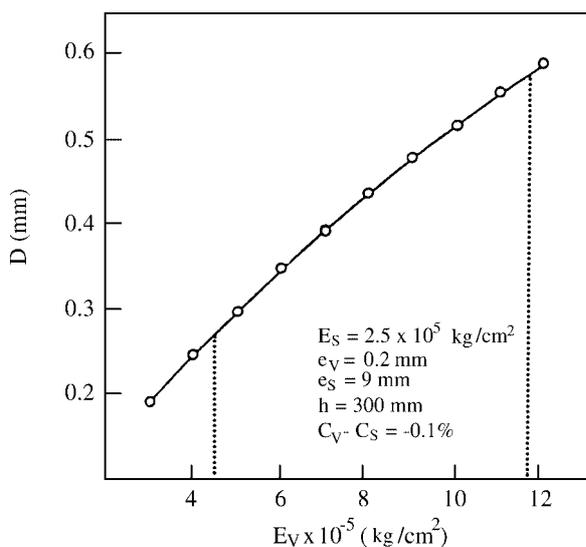


Figura 9. Variação da deformação (D) com o módulo de elasticidade do vidro (E_V).

Tensões esmalte-suporte

Seguindo um caminho análogo ao utilizado para estudar a influência de alguns parâmetros sobre a curvatura das peças, a Fig. 11 representada o intervalo de valores mais frequentes que K'_R pode assumir, assim como o correspondente aos valores mais extremos (pouco frequentes).

Da mesma forma que no item anterior, observa-se que K'_R varia apreciavelmente ao modificar-se as razões m e n, o que significa que a intensidade do esforço a que estará

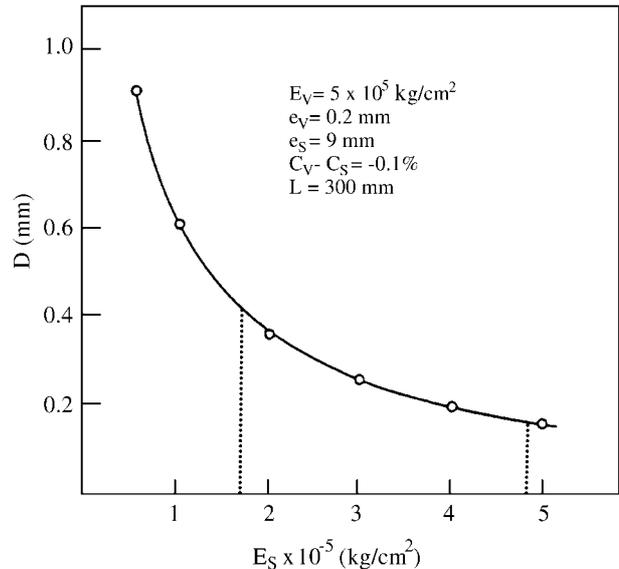


Figura 10. Variação da deformação com o módulo de elasticidade do suporte.

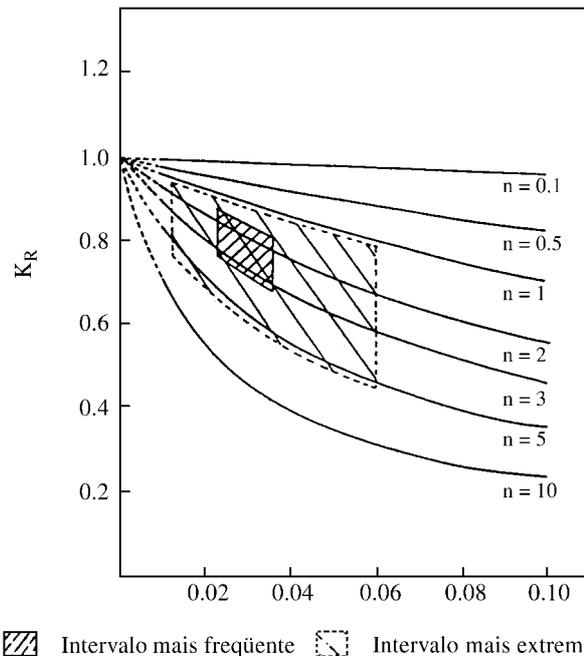


Figura 11. Variação de K'_R com m (e_V/e_S) para diferentes valores de n (E_V/E_S).

submetido o vidrado variará segundo a mesma taxa se o módulo de elasticidade do vidrado e a diferença de retração entre o vidrado e o suporte mantiverem-se constantes.

Nas Figs. 12 a 15 estão representadas as variações do esforço de compressão a que está submetido o vidrado em função da espessura do mesmo (Fig. 12), em função da espessura da peça (Fig. 13), em função do módulo de elasticidade do vidrado (Fig. 14) e em função do módulo de elasticidade do suporte (Fig. 15). Essas figuras foram obtidas teoricamente aplicando-se as Eqs. 3 e 4 e supondo-se que a diferença de retração linear entre o vidrado e a suporte é de -0,1%.

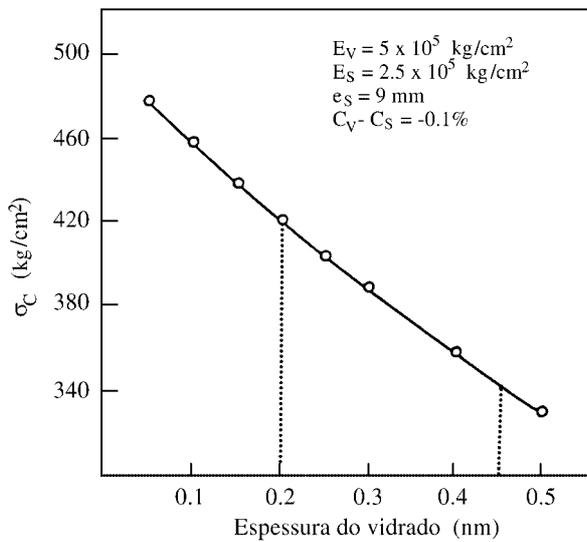


Figura 12. Variação do esforço de compressão no vidrado (σ_c) com a espessura do vidrado.

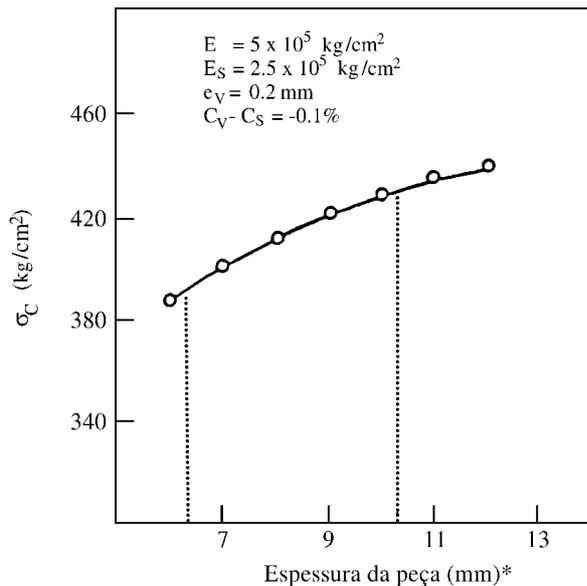


Figura 13. Variação do esforço de compressão no vidrado (σ_c) com a espessura da peça.

Da mesma forma que ao estudar a influência destes valores sobre a curvatura, comprova-se que os módulos de elasticidade do vidrado e do suporte e as espessuras do vidrado e da peça influenciam consideravelmente a intensidade do esforço a que está submetido o vidrado.

Determinação Experimental do Acordo Esmalte-Suporte

No ítem anterior foi deduzido e calculado teoricamente as influências que algumas características do vidrado e do

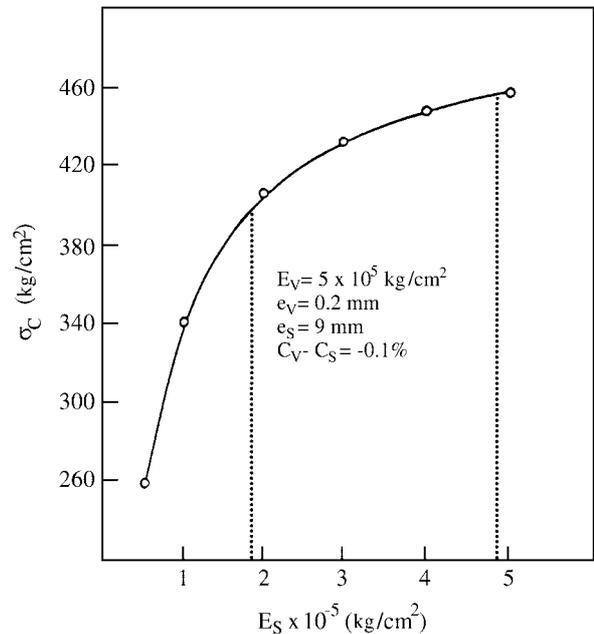


Figura 14. Variação do esforço de compressão no vidrado (σ_c) com o módulo de elasticidade do suporte (E_s).

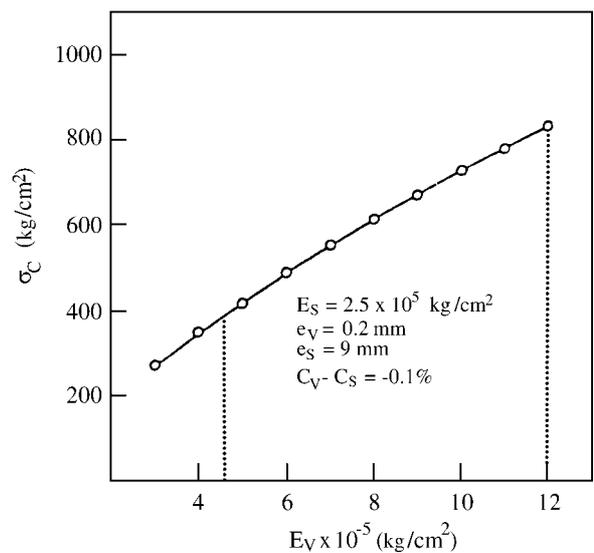


Figura 15. Variação do esforço de compressão no vidrado (σ_c) com o módulo de elasticidade do vidrado (E_v).

suporte exercem sobre as tensões que se desenvolvem entre ambos os materiais e sobre a curvatura. Essas relações permitem a previsão qualitativa do acordo esmalte-suporte; porém, para poder utilizá-las, é preciso ter os valores experimentais dos seus parâmetros. Além disso, no desenvolvimento dessas equações, supõem-se uma série de aproximações que na realidade raramente se cumprem com todo rigor, como foi dito anteriormente em “Curvaturas e Tensões Esmalte-Suporte nos Revestimentos Queimados”.

Por tudo isso, foram desenvolvidos métodos experimentais para determinar os parâmetros dos quais dependem o acordo esmalte-suporte (diferenças de retração entre o vidrado e o suporte, módulos de elasticidade dos dois materiais etc) e procedimentos experimentais para determinar diretamente o acordo esmalte-suporte.

Os ensaios que geralmente são utilizados e que se descrevem em outras publicações são os seguintes:

a - Determinação das curvas de expansão térmica do vidrado e suporte.

b - Determinação da resistência ao gretamento da peça em autoclave.

c - Determinação do empenamento que sofre a peça esmaltada com a temperatura. Método de Steger.

d - Método do anel esmaltado.

e - Determinação da curvatura de uma peça plana. Método de Radford.

f - Método ótico (somente para vidrados transparentes).

Bibliografia

1. Amóros, J.L.; Escardino, A.; Beltrán, V.; Enrique, J. *Interceram* **1984**, 33 (2), 50-54.
2. Escardino, A.; Amorós, J.L.; Negre, F.; Feliú, C. *Taulells* **1985**, 3, 3-9.
3. Monzó, M.; Enrique, J.; De la Torre, J. *Técnica Cerámica* **1988**, 167, 458-467.
4. Monzó, M.; Enrique, J.; De la Torre, J.; Amorós, J.L. *Técnica Cerámica* **1989**, 170, 18-27.
5. Ferrari, R.; Furlani, C.; Hreglich, S.; Locardi, B. *Ceramica Informazione* **1986**, 21, 77-83.
6. Taylor, J.R.; Bull, A.C. In *Ceramic Glaze Technology*; Ed. Pergamon Press, p. 75-96, 1986.
7. Inada, H. *Interceram* **1979**, 1, 19-21.
8. Kingery, W.D. In *Introduction to Ceramics*; E. John Wiley & Sons, 1976.