

Acordo Esmalte-Suporte (III): Elasticidade dos Suportes e Vidrados Cerâmicos

J.L. Amorós, M.J. Orts, A. Gozalbo e E. Montiel

*Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC) - Universidad de Valencia,
Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE) - Castellón - Espanha*

Resumo: Depois de uma introdução sobre a elasticidade de suportes e vidrados cerâmicos, neste trabalho estudam-se os fatores que afetam o módulo de elasticidade tanto dos vidrados como dos suportes cerâmicos. Além disso, estudam-se os métodos experimentais e os cálculos que podem ser utilizados para determinar esta propriedade de tamanha importância para o acordo esmalte-suporte.

Palavras-chave: dilatação térmica, acordo esmalte-suporte

Introdução

Quando se aplica uma carga determinada a um material, este deforma-se apreciavelmente devido às mudanças das distâncias entre os átomos. A magnitude e o tipo de deformação que o material sofre depende de sua natureza (proporção de fases cristalinas e vítreas presentes), de sua porosidade, do esforço a que é submetido e da temperatura. Em geral, à temperatura ambiente ou a temperaturas não muito altas, e para pequenos valores de carga aplicada, a deformação experimentada pelo material é reversível, já que quando a carga é retirada, o material recupera suas dimensões originais. Esta deformação é denominada elástica, e a deformação produzida é proporcional à carga aplicada¹.

Para um esforço de tração (Fig. 1) vale a equação:

$$\sigma_t = \frac{E \Delta d}{d_0} \quad (1)$$

Sendo:

σ_t = esforço de tração a que se submete o material (kg/cm²);

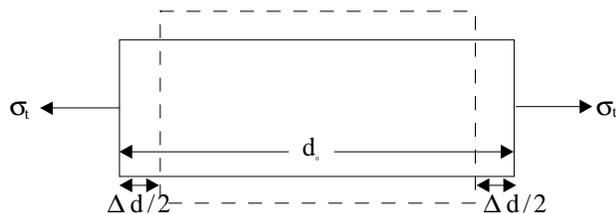


Figura 1. Representação esquemática de um esforço de tração.

$\Delta d/d_0$ = deformação produzida (cm/cm);

E = módulo de elasticidade ou de Young (kg/cm²).

Os suportes de azulejos e os vidrados, em temperaturas não excessivamente elevadas (abaixo de 800 °C para os azulejos e abaixo da temperatura de transformação para os vidrados), deformam elasticamente até a sua ruptura frágil, tal como pode ser observado na Fig. 2.

Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade (E), como pode deduzir-se da Eq. 1 e da Fig. 2, é a constante de proporcionalidade que relaciona, em um ensaio de tração, o esforço aplicado (σ_t) e a deformação produzida ($\Delta d/d_0$).

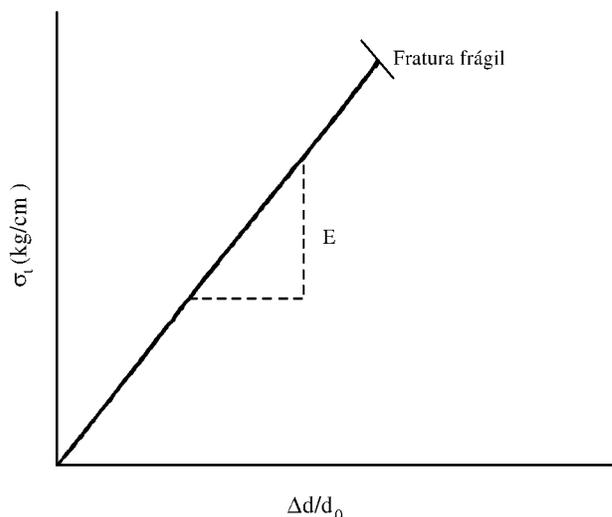


Figura 2. Curva: carga-deformação típica de uma ruptura frágil.

$$E = \frac{\sigma_t}{\frac{\Delta d}{d_0}} \quad (2)$$

O módulo de elasticidade pode, portanto, ser definido como o esforço de tração necessário (kg/cm^2) para produzir um alongamento igual à longitude inicial do corpo de prova³.

De acordo com a definição anterior, e considerando um material homogêneo, compreende-se facilmente que quanto maior for a carga aplicada, maior será a distância de separação entre os átomos. Analogamente, quanto mais forte for a ligação entre os átomos, maior será o esforço a ser aplicado sobre o material para produzir uma determinada deformação, portanto mais elevado será seu módulo de elasticidade.

Fatores que Afetam o Módulo de Elasticidade

Para todos os materiais, confirma-se que o módulo de elasticidade diminui sensivelmente à medida em que aumenta-se sua temperatura. Isto deve-se ao fato de que com o aumento da distância de separação entre os átomos como consequência da dilatação térmica, menor é a energia de ligação entre os mesmos, e menor é o esforço requerido para produzir uma deformação determinada.

Na Fig. 3 representa-se a variação do módulo de elasticidade com a temperatura para um vidro soda-cal.

Como pode ser observado, o módulo de elasticidade diminui gradualmente com a temperatura, até atingir a temperatura de transformação do vidro (T_g), ponto em que aparece uma importante queda, visto que o vidro deixa de se comportar como um sólido rígido.

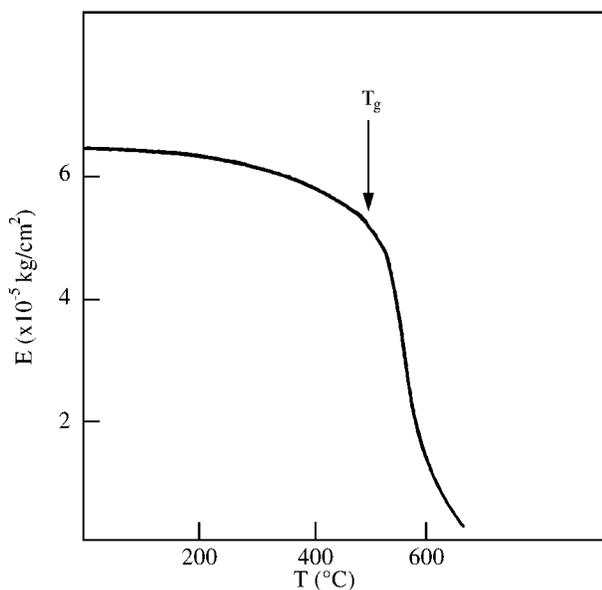


Figura 3. Influência da temperatura sobre o módulo de elasticidade (E) de um vidro soda-cal.

Para suportes de pisos e azulejos cerâmicos, as curvas obtidas ao representar o módulo de elasticidade frente a temperatura são parecidas com as representadas na Fig. 3, ainda que o intervalo de temperatura em que o módulo de elasticidade diminui bruscamente é mais elevado (superior a $900\text{ }^\circ\text{C}$).

Vidrados cerâmicos

Vidrados homogêneos

Influência da composição. Nos vidrados homogêneos e a uma dada temperatura, o módulo de elasticidade será maior se a estrutura vítrea for rígida (e em consequência se possuir a maior quantidade possível de pontes de oxigênios – Si-O-Si = pontes). Este seria o caso do vidro de silício, que apresenta um valor muito elevado do módulo de elasticidade ($7,2 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$).

A introdução de óxidos alcalinos produz uma quebra da estrutura porque vai diminuindo o número de pontes Si-O-Si. Portanto, o módulo de elasticidade diminui com a adição de alcalinos. Para um mesmo conteúdo em óxido alcalino, a solidez da estrutura vítrea dependerá da intensidade de campo dos cátions, pois o módulo de elasticidade diminuirá seguindo a ordem $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ (Fig. 4).

A adição de óxidos alcalino-terrosos a um vidro binário de silício produz um aumento do módulo de elasticidade. Este aumento deve-se não somente ao fato da entrada destes íons no vidro determinar a união com os oxigênios da ponte (que será tão mais rígida quanto maior a intensidade de campo do cátion), mas também que ao preencher os ocios intersticiais da rede vítrea, dificulta o movimento angular de flexão das pontes Si-O-Si e, portanto, a deformação reticular. A superposição de ambos os efeitos implica que, dependendo de qual dos dois mecanismos predominar, não seja registrada uma variação gradual de E dentro de um mesmo grupo de elementos. Por exemplo, na série dos alcalino-terrosos, o CaO promove um maior aumento de E

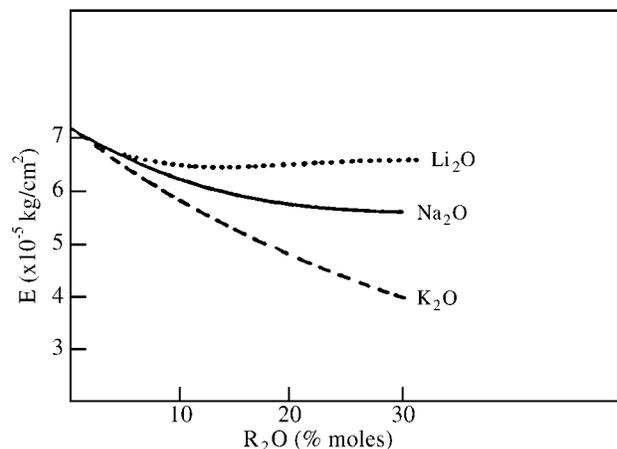


Figura 4. Módulos de elasticidade (E) de vidros binários de silicatos alcalinos à temperatura ambiente.

que o MgO (Fig. 5), elemento com maior intensidade de campo, mas com menor volume iônico.

O Al_2O_3 e o B_2O_3 em vidros de SiO_2 - alcalino dão lugar a um fortalecimento da rede e, portanto, a um aumento do módulo de elasticidade, pois a sua entrada em uma rede vítrea que contenha pontes de oxigênio quebradas lhes permite formar coordenações tetraédricas mais rígidas, até que sua concentração molar passe a ser igual à do óxido alcalino.

Winkelmann e Schott propuseram uma série de fatores para o cálculo das constantes elásticas dos vidros em função de sua composição. Estes fatores foram melhorados por Appen, Kozlovskaya e Gan-Fusi.

Na Tabela 1 detalha-se os valores destes fatores para o cálculo das constantes elásticas dos vidros, assim como as relações que devem ser utilizadas⁴.

Na Tabela 2 compara-se os valores das constantes elásticas obtidas experimentalmente e calculadas com os fatores da Tabela 1 para o vidro 17% Na_2O - 9% CaO - 74% SiO_2 .

Vidrados não-homogêneos. Nos vidrados não-homogêneos o módulo de elasticidade não depende apenas da temperatura, mas também da natureza, porcentagem e distribuição das fases cristalinas no seio do vidrado.

Para a obtenção dos módulos de elasticidade não se pode recorrer ao emprego de fatores empíricos, devendo-se realizar a determinação experimental.

Em geral, se temos dois vidrados de mesma composição e um deles apresenta devitrificações de uma fase cristalina, é comprovado que este possui um módulo de elasticidade maior que o vidro homogêneo da mesma composição global.

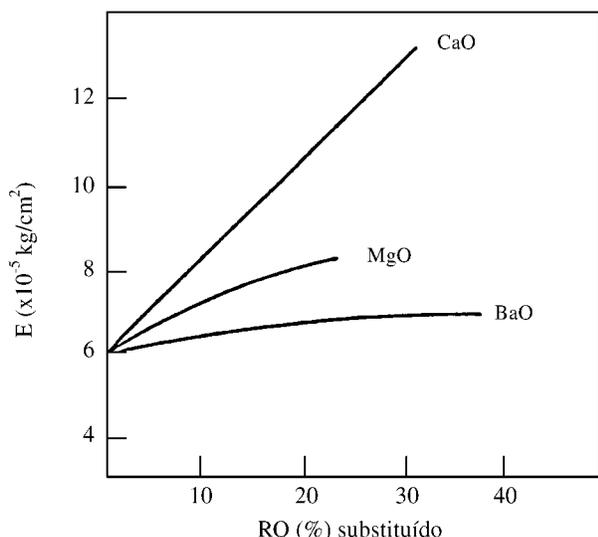


Figura 5. Variação do módulo de elasticidade (E) em função da porcentagem em peso de SiO_2 substituído por óxidos do tipo RO em um vidro de composição 18% Na_2O , 82% SiO_2 .

As fases cristalinas apresentam módulos de elasticidade maiores que as fases vítreas. Se temos um vidro com devitrificações de uma ou mais fases cristalinas distribuídas homogêneas, ao aplicar-se um esforço de tração ao vidrado este se distribuirá por meio dos cristais a toda massa do vidrado, aumentando sua resistência à tração (possibilidade de suportar tensões maiores que um vidrado homogêneo) e produzindo assim um efeito de “costura” da massa vítrea.

O conteúdo de bolhas do vidrado influi negativamente sobre o seu módulo elástico. Este efeito é análogo ao que a porosidade exerce sobre o módulo de elasticidade de outros materiais cerâmicos, como se verá posteriormente.

Suportes cerâmicos

Nos suportes cerâmicos, o módulo de elasticidade depende da natureza e porcentagem das fases presentes e da sua microestrutura.

Um material poroso pode ser considerado como constituído pelas fases cristalinas e vítreas e pela porosidade, esta última de módulo de elasticidade zero.

Para muitos materiais tem-se comprovado que o módulo de elasticidade varia de forma exponencial com a porosidade, de acordo com a equação:

$$E = E_0 e^{(-b \epsilon)} \quad (3)$$

Sendo:

ϵ : porosidade;

E_0 : módulo de elasticidade do material sem porosidade.

b: constante empírica.

Em virtude das modificações substanciais da porosidade de suportes para pisos e azulejos cerâmicos causadas pela variação das condições de prensagem e/ou temperatura de queima, e tendo em conta que na bibliografia não existem valores para tais propriedades, realizou-se um estudo com o objetivo de determinar a influência da temperatura e da compactação da peça crua (modificando a pressão e/ou a umidade de prensagem), sobre o módulo de elasticidade e sobre a resistência mecânica das peças queimadas.

Influências das variáveis de prensagem

Módulo de elasticidade. Nas Figs. 6 e 7 representa-se a variação sofrida pelo módulo de elasticidade e pela porosidade com relação à densidade aparente da peça crua para uma composição de pisos e outra de azulejos, ambas queimadas a 1100 °C.

Em ambas as figuras observa-se uma diminuição da porosidade e um aumento do módulo de elasticidade conforme se aumenta a densidade aparente da peça crua (através do aumento da pressão e/ou da umidade de prensagem).

Com o objetivo de comprovar a validade da Eq. 3 para relacionar E com ϵ , representa-se nas Figs. 8 e 9 os valores

Tabela 1. Fatores para o cálculo das constantes elásticas dos esmaltes.

Óxido	Fatores					
	Winkelmann e Schott				Appen	
	Módulo de Young E ₁ (kg/cm ²)			Coefficientes de Poisson	Módulo de Young E ₁ (kg/cm ²)	Módulo de torção G ₁ (kg/cm ²)
(1)	(2)	(3)	μ	(4)	(4)	
Li ₂ O	-	-	-	-	8,0 (10,5)	3,0 (4,0)
Na ₂ O	6,1	10,0	7,0	0,431	5,95 (4,7)	1,75 (1,5)
K ₂ O	4,0	-	3,0	0,3969	4,1 (-1,0)	1,1 (-0,5)
BeO	-	-	-	-	10,9	4,6
MgO	-	4,0	3,0	0,250	9,2	3,8
CaO	7,0	7,0	-	0,4163	11,15	4,95
SrO	-	-	-	-	9,65	4,5
BaO	-	7,0	3,0	0,358	6,25	1,75
B ₂ O ₃	-	6,0	2,5	0,2840	1,0 - 18,0	0 - 7,5
Al ₂ O ₃	18,0	15,0	13,0	0,175	11,4	4,95
SiO ₂	7,0	7,0	7,0	0,1533	6,5 - 7,1	2,7 - 3,0
TiO ₂	-	-	-	-	17,1	6,95
P ₂ O ₅	-	-	7,0	0,2147	-	-
As ₂ O ₅	4,0	4,0	4,0	0,250	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	-	0,2772	-	-
ZnO	5,2	10,0	-	0,346	6,0	2,9
CdO	-	-	-	-	5,7	2,75
PbO	4,6	-	5,5	0,276	4,3	1,45
MnO	-	-	-	-	12,88	5,0
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	5,21	1,9
CoO	-	-	-	-	8,52	3,64
NiO	-	-	-	-	6,12	2,6

(1) Para vidros de silício sem MgO, BaO, B₂O₃, P₂O₅. (2) Para vidros borosilicatos sem PbO. (3) Para os outros vidros borosilicatos, boratos e fosfatos. (4) Os valores entre parênteses dos óxidos Mo₂O são válidos para vidros Mo₂-SiO₂.

Fórmulas de cálculo:

$$E = \frac{1}{100} (E_1 m_1 E_2 + E_n m_n) 10^5; \quad G = \frac{1}{100} (G_1 m_1 G_2 + G_n m_n) 10^5; \quad E = 2G (1 + \mu)$$

Sendo: E = módulo de Young do esmalte (kg/cm²); G = módulo de torção do esmalte (kg/cm²); μ = coeficiente de Poisson; m₁...m_n = % em mols (Appen) ou % em peso (Winkelmann e Schott) dos óxidos; E₁...E_n = fatores dos óxidos (tabela); G₁...G_n = fatores dos óxidos (tabela).

Para a série de fatores de Appen, o cálculo de E_t e G_t para os óxidos B₂O₃ e SiO₂ se realiza do seguinte modo:

Óxidos	Condições	Valor de E _t	Valor de G _t
B ₂ O ₃	$\Psi \geq 2$	E = 18	G = 7,5
	$2 \Psi \geq 1$	E = 12 + 3Ψ	G = 4,5 + 1,5Ψ
	$1 \geq \Psi \geq 0$	E = 1 + 14Ψ	G = 8Ψ
SiO ₂	$100 \geq m_{SiO_2} \geq 67$	E = 5,3 + 0,018m _{SiO₂}	G = 2,1 + 0,009m _{SiO₂}
	$m_{SiO_2} < 67$	E = 8,5	G = 2,7

Tabela 2. Módulo de elasticidade de fritas industriais.

SiO ₂	32,6	14,5	31,6	53	39,6	58,7	36,7	58,3	57,1	25,3
Al ₂ O ₃	2,9	0,9	5,1	16,2	2,0	5,9	6,6	6,8	10,4	1,8
B ₂ O ₃	-	17,6	3,3	10,4	31,5	2,8	32,5	2,8	2,9	20,9
CaO	-	-	4,2	8,9	8,0	13,7	10,7	12,4	7,7	0,5
MgO	-	-	1,5	0,4	1,1	0,2	0,7	1,2	1,9	0,2
K ₂ O	0,3	-	0,5	3,4	0,3	2,6	0,2	4,6	5,3	1,1
ZrO ₂	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,5	-	-
BaO	-	-	-	-	-	5,4	-	0,2	-	19,3
PbO	63	66,5	24,7	-	-	-	-	0,7	-	-
ZnO	-	-	25,4	-	-	8,6	-	10,3	11,3	19,3
Fe ₂ O ₃	-	-	0,4	0,5	0,3	-	0,3	-	0,2	-
Na ₂ O	-	-	2,8	7,3	14,1	0,4	0,5	0,2	0,4	10,7
TiO ₂	-	-	0,5	-	0,2	-	0,1	0,1	-	-
E (10 ⁵ kg/cm ²) Appen	5,9	8,6	7,2	8,4	7,6	11,4	7,1	7,6	7,5	8,6
Winkelmann	5,7	5,1	6,1	8,0	7,0	7,4	6,3	5,3	5,7	5,0

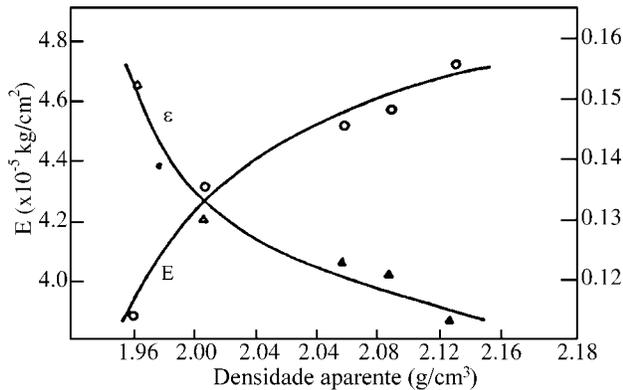


Figura 6. Composição de pisos. Variação do módulo de elasticidade (E) e da porosidade (ϵ) com a densidade aparente da peça crua. Peças queimadas a 1100 °C.

do módulo de elasticidade frente aos de porosidade para ambos os tipos de materiais (pisos e azulejos). Observa-se que o módulo de elasticidade diminui de forma exponencial com o aumento da porosidade, de acordo com a equação anterior. Observa-se ainda que os valores do módulo de elasticidade correspondentes à composição de azulejos são muito menores que os respectivos da composição de grês. Isto deve-se fundamentalmente à maior porosidade das peças de azulejo.

Resistência mecânica. Nas Figs. 10 e 11 representa-se a variação sofrida pela resistência mecânica e a porosidade com a densidade aparente da peça crua para uma composição de pisos e uma de azulejos, ambas queimadas a

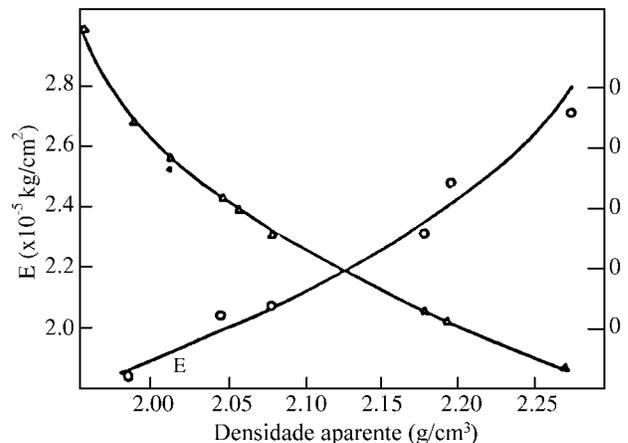


Figura 7. Composição de azulejos. Variação do módulo de elasticidade (E) e da porosidade (ϵ) com a densidade aparente da peça crua. Peças queimadas a 1100 °C.

1100 °C. Como é possível verificar, o comportamento é análogo ao do módulo de elasticidade⁵.

Nas Figs. 12 e 13 representa-se os valores da resistência mecânica frente a porosidade de ambas composições. Como pode-se comprovar, as representações também são análogas às do módulo de elasticidade frente à porosidade⁶.

Influência da temperatura de queima

Módulo de elasticidade. Nas Figs. 14 e 15 representa-se a variação sofrida pelo módulo de elasticidade e pela porosidade com a temperatura de queima das peças para

uma composição de pisos e outra de azulejos, ambas prensadas industrialmente (formato de 20 x 30 cm²).

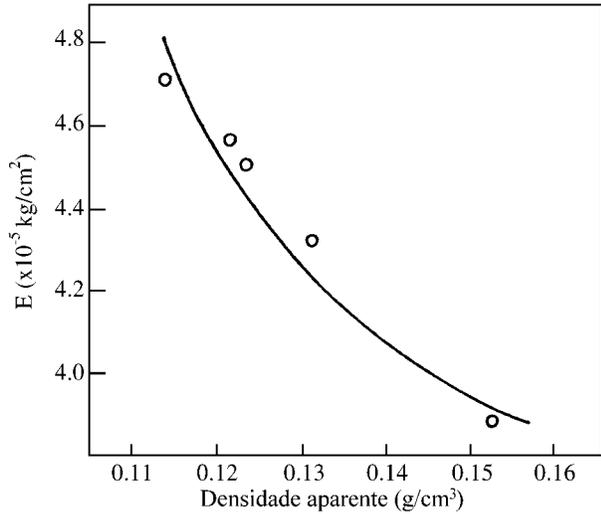


Figura 8. Composição de pisos. Variação do módulo de elasticidade (E) com a porosidade (ϵ). Peças queimadas a 1100 °C.

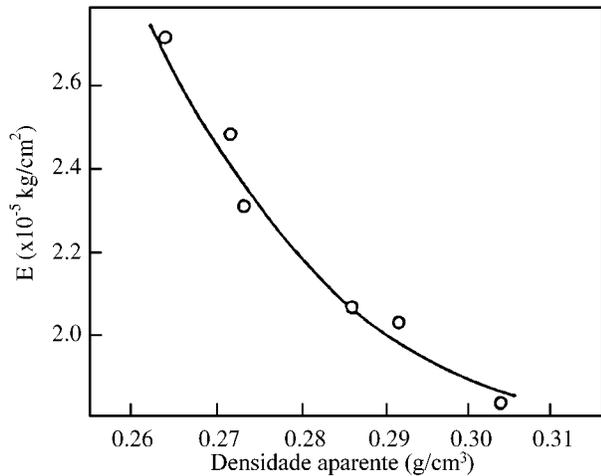


Figura 9. Composição de azulejos. Variação do módulo de elasticidade (E) com a porosidade (ϵ). Peças queimadas a 1100 °C.

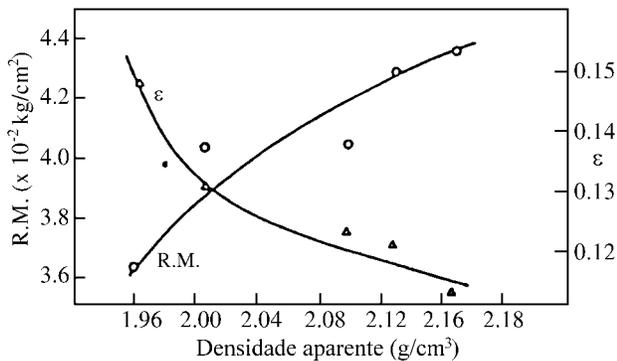


Figura 10. Composição de pisos. Variação da resistência mecânica (RM) e da porosidade (ϵ) com a densidade aparente da peça crua. Peças queimadas a 1100 °C.

Em ambas as figuras observa-se uma diminuição da porosidade e um aumento do módulo elástico com a temperatura de queima. A diminuição experimentalada pela porosidade com o aumento da temperatura de queima é a causa fundamental do incremento do módulo de elasticidade de ambos os materiais. No entanto, outros fatores, tais

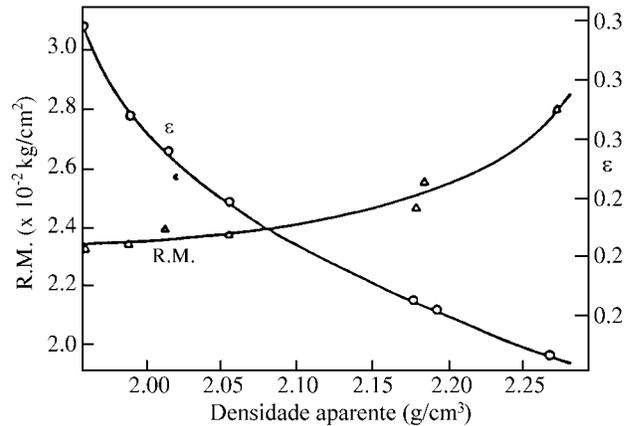


Figura 11. Composição de azulejos. Variação da resistência mecânica (RM) e da porosidade (ϵ) com a densidade aparente da peça crua. Peças queimadas a 1100 °C.

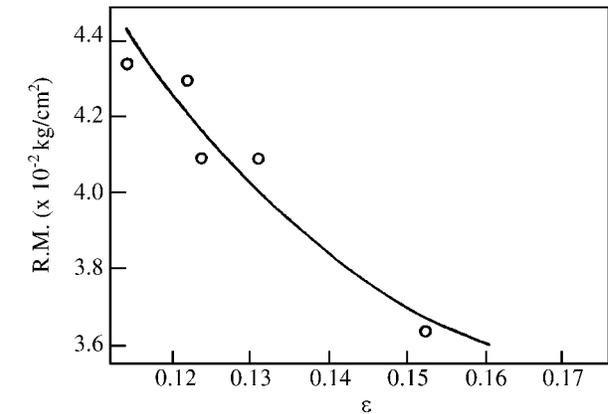


Figura 12. Composição de pisos. Variação da resistência mecânica (RM) com a porosidade (ϵ). Peças queimadas a 1100 °C.

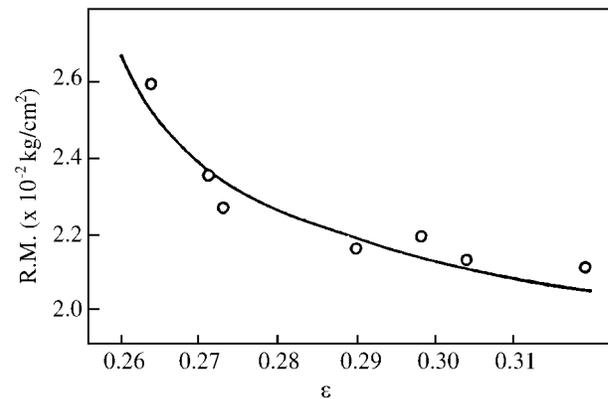


Figura 13. Composição de azulejos. Variação da resistência mecânica (RM) com a porosidade (ϵ). Peças queimadas a 1100 °C.

como a dissolução do quartzo em ambos os materiais e o desenvolvimento de novas fases cristalinas nas composições de azulejos, podem afetar consideravelmente o módulo de elasticidade.

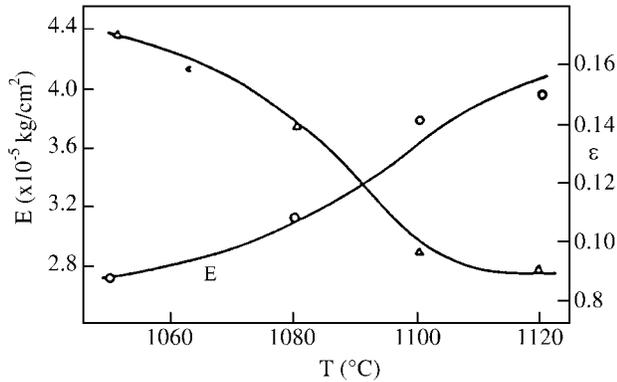


Figura 14. Composição de pisos. Variação do módulo de elasticidade (E) e da porosidade (ϵ) com a temperatura de queima das peças. Peças prensadas industrialmente.

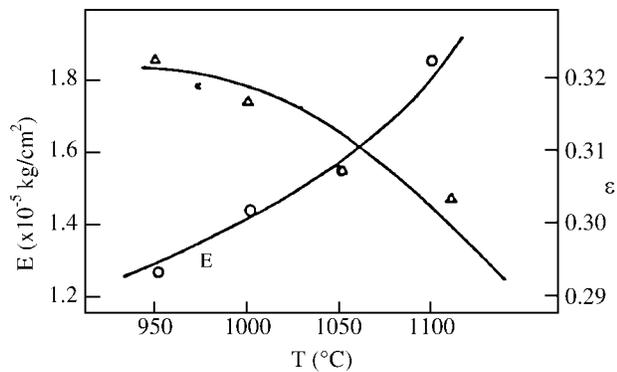


Figura 15. Composição de azulejos. Variação do módulo de elasticidade (E) e da porosidade (ϵ) com a temperatura de queima das peças. Peças prensadas industrialmente.

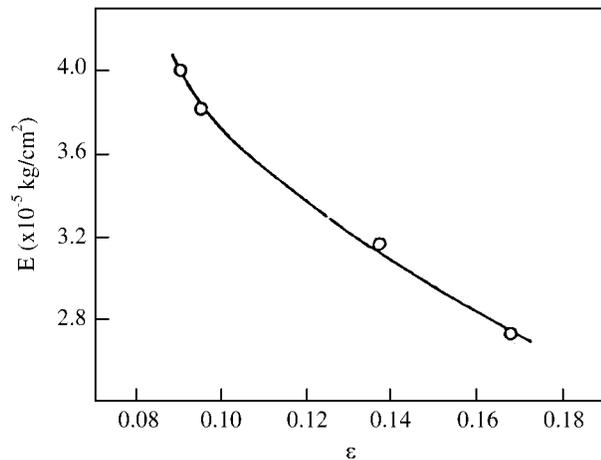


Figura 16. Composição de pisos. Variação do módulo de elasticidade (E) e da porosidade (ϵ). Peças prensadas industrialmente.

Da mesma forma que representou-se anteriormente, mostra-se a variação do módulo de elasticidade com a porosidade (Figs. 16 e 17). Como era esperado, o módulo de elasticidade diminui de forma exponencial com o aumento da porosidade, para ambos materiais.

Resistência mecânica. Nas Figs. 18 e 19 indica-se a variação apresentada pela resistência mecânica e pela porosidade com a temperatura de queima das peças para uma composição de pisos e outra de azulejos, ambas prensadas industrialmente.

Nota-se que estas curvas são análogas às obtidas ao representar-se o módulo de elasticidade frente à temperatura de queima.

Novamente como no caso anterior, representa-se a variação da resistência mecânica frente à porosidade (Figs. 20 e 21). Como era esperado, a variação da RM com ϵ é análoga à que experimenta E com ϵ (Figs. 16 e 17).

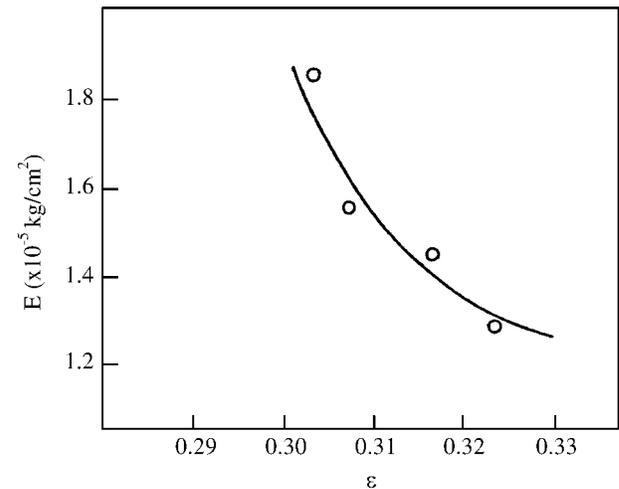


Figura 17. Composição de azulejos. Variação do módulo de elasticidade (E) e da porosidade (ϵ). Peças prensadas industrialmente.

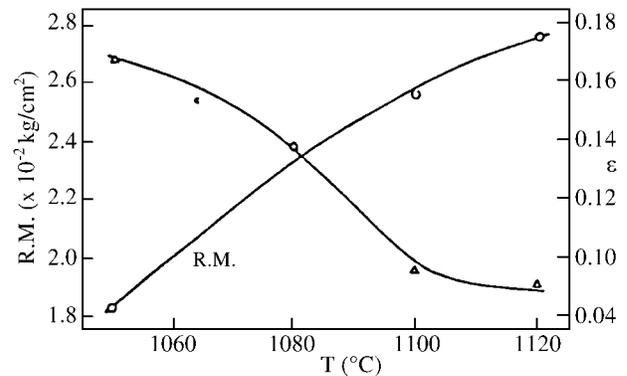


Figura 18. Composição de pisos. Variação da resistência mecânica (RM) e da porosidade (ϵ) com a temperatura de queima das peças. Peças prensadas industrialmente.

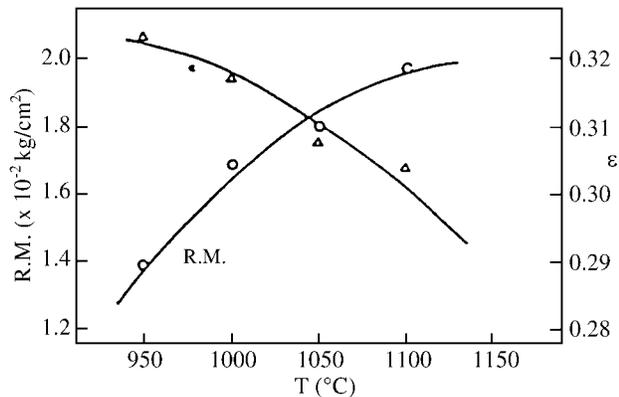


Figura 19. Composição de azulejos. Variação da resistência mecânica (RM) e da porosidade (ϵ) com a temperatura de queima das peças. Peças prensadas industrialmente.

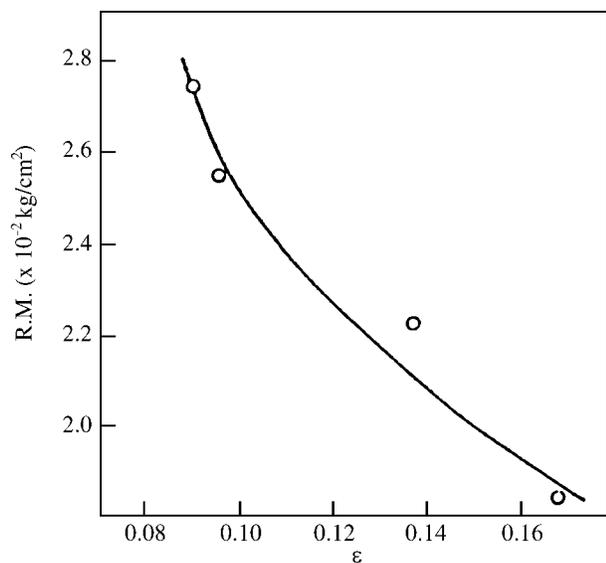


Figura 20. Composição de pisos. Variação da resistência mecânica (RM) com a porosidade (ϵ). Peças prensadas industrialmente.

Determinação de Módulos de Elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade, tanto de vidrados como de suportes cerâmicos, pode ser obtida através de procedimentos estáticos. Estes baseiam-se na medição do alongamento que as amostras apresentam dentro do intervalo elástico, quando submetidas a diferentes forças de tração. O módulo elástico é obtido pela aplicação da Lei de Hooke (Eq. 1).

Um dos procedimentos mais utilizados consiste na medida da deformação sofrida por um corpo de prova retangular apoiado em dois pontos, que recebe uma carga de flexão (Fig. 22).

Se registrarmos a magnitude da flecha ou da curvatura experimentada pelo corpo de prova com a aplicação de uma carga variável c , obtemos uma reta cuja tangente está

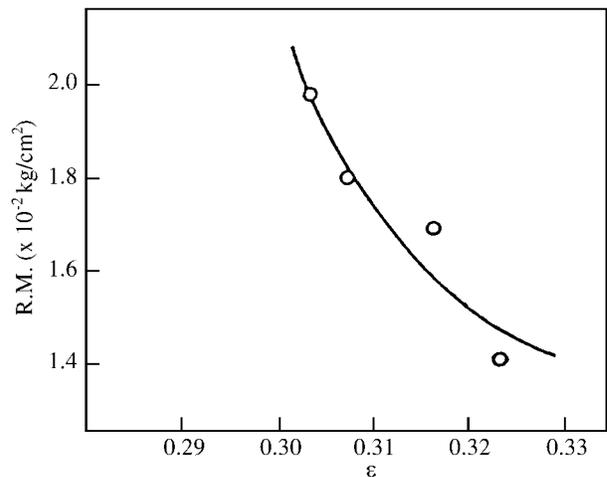


Figura 21. Composição de azulejos. Variação da resistência mecânica (RM) com a porosidade (ϵ). Peças prensadas industrialmente.

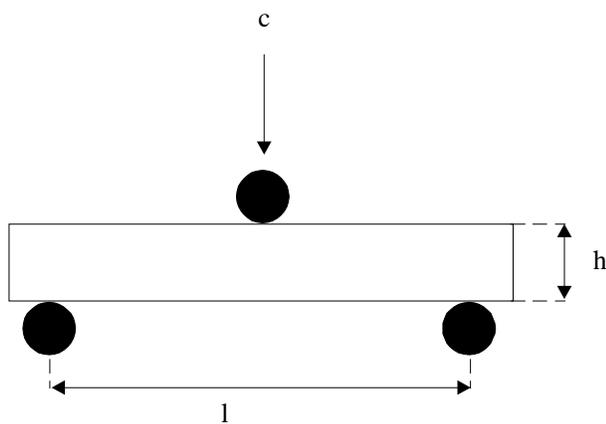
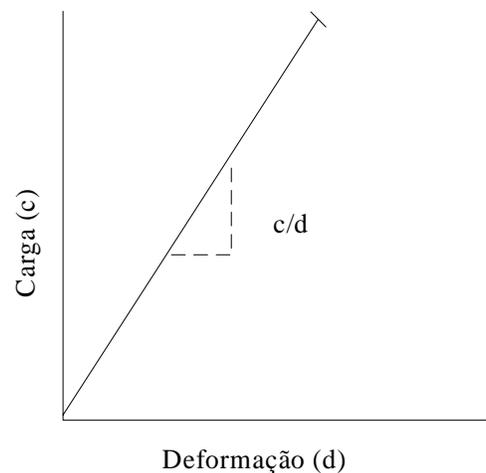


Figura 22. Determinação do módulo de elasticidade.



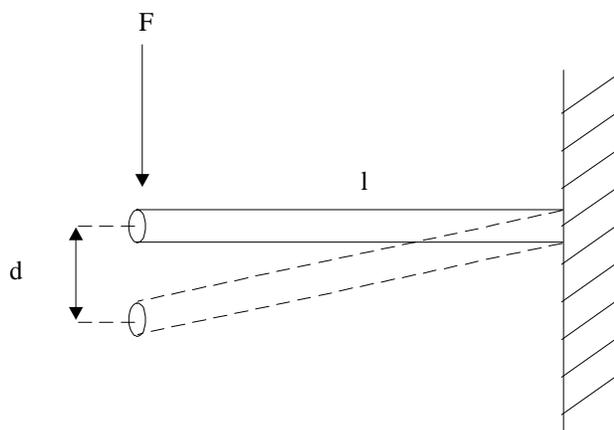


Figura 23. Determinação do módulo elástico em uma varinha com uma extremidade fixa.

relacionada com o módulo de elasticidade. O módulo elástico, para corpos retangulares, é dado por:

$$E = \frac{c}{d} \frac{l^3}{4 b h^3} \quad (4)$$

Sendo:

c/d = tangente da curva carga-deformação;

l = distância entre os apoios;

b = largura do corpo de prova;

h = espessura do corpo de prova.

Pode-se também determinar o módulo de elasticidade mediante um ensaio de flexão transversal de uma varinha fixa em uma de suas extremidades e submetida a uma força F na outra (Fig. 23). Para os corpos cilíndricos, o módulo de elasticidade vem dado pela fórmula:

$$E = \frac{F}{d} \frac{64 I^3}{3 \pi D^4} \quad (5)$$

Sendo:

d = flecha ou deformação que sofre a varinha no ponto que mais se afasta de sua posição inicial;

l = longitude da varinha;

D = diâmetro da varinha.

O módulo de elasticidade, por ser uma característica do material, é independente do tipo de ensaio utilizado para sua determinação. No entanto, experimentalmente comprova-se que os valores obtidos dependem do tipo de ensaio utilizado e do tamanho do corpo de prova. Além disso, deve-se ter em mente que tanto a resistência mecânica quanto o módulo de elasticidade são propriedades que devem ser avaliadas estatisticamente, já que a dispersão de seus valores tende a ser elevada.

Bibliografia

1. Fernández Navarro, J.M. In *El Vidrio. Constitución, Fabricación y Propiedades*. Ed. C.S.I.C., 1985.
2. Hsueh, C.H.; Evans, A.G. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, 68 (5), 241-248.
3. Kingery, W.D. In *Introduction to Ceramics*; John Wiley & Sons, 1976.
4. Enrique, J.; Blasco, A.; Monzó, M.; Amorós, J.L. In *Tablas Cerámicas*; Ed. Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia, 1984.
5. Kalnin, I.L. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1967**, 46 (12), 1.174-1.177.
6. Dutta, S.K., Mukhopadhyay, A.K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71 (11), 942-947.