

SIMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROCESSO DE TÊMPERA EM MATERIAIS CERÂMICOS COMPOSTOS POR UMA MATRIZ VÍTREA E PARTÍCULAS CRISTALINAS DE QUARTZO

Marcelo Dal Bó¹, Francisco A. Gilabert², Enrique Sanchez³, Anselmo O. Boschi⁴,
Dachamir Hotza⁵, Vicente Cantavella Soler⁶

¹UFSC / Departamento de Engenharia Mecânica – PGMAT / marcelodalbo@hotmail.com

²ITC-UJI (Espanha) / Medios Continuos / francisco.gilabert@itc.uji.es

³ITC-UJI (Espanha) / Medios Continuos / enrique.sanchez@itc.uji.es

⁴UFSCar-LaRC / Departamento de Engenharia de Materiais / daob@power.ufscar.br

⁵UFSC / Departamento de Engenharia Química / dhotza@gmail.com

⁶ITC-UJI (Espanha) / Medios Continuos / vicente.cantavella@itc.uji.es

Resumo: Este trabalho estuda as tensões residuais macroscópicas em compósitos de matriz cerâmica (CMC). As tensões residuais macroscópicas são provenientes de uma alta velocidade de resfriamento correspondente a um processo de têmpera (quenching). O modelo desenvolvido incorpora propriedades elásticas e viscoelásticas de materiais cerâmicos. O perfil de tensões em uma seção transversal do corpo de prova pôde ser calculado durante toda a etapa de resfriamento. Uma densa matriz vítrea de feldspato sódico foi desenvolvida para o estudo das tensões residuais, suas propriedades térmicas e mecânicas foram mensuradas. Por outro lado, partículas cristalinas de quartzo com diferentes tamanhos e frações volumétricas foram adicionadas à matriz vítrea. Os resultados mostraram que a simulação numérica se adequou aos resultados experimentais, medidos com o método de relaxação de deformações por corte incremental. Os resultados da simulação numérica mostraram que somente houve geração de tensões residuais quando o material cerâmico foi submetido a um resfriamento rápido (têmpera). Por outro lado, estudou-se também o efeito da adição de partículas cristalinas de quartzo sobre as tensões residuais. Nesse sentido, os resultados mostraram que as partículas cristalinas de quartzo provocaram um estado de tração na superfície do material durante a transição alotrópica do quartzo (573°C). A magnitude dessa tração chegou a um valor de ~25% da resistência mecânica do material. Com isso, o desenvolvimento dessa ferramenta matemática possibilitou prever a tensão residual na superfície do material cerâmico somente conhecendo suas propriedades termomecânicas; possibilitando assim, conhecer o incremento da resistência mecânica do material para cada velocidade de resfriamento utilizada.

Palavras-Chave: Tensão residual macroscópica, material cerâmico, simulação numérica, têmpera.

1 INTRODUÇÃO

Entende-se por tensões residuais, as tensões existentes em um corpo sem que sobre ele estejam agindo quaisquer forças externas. As tensões residuais podem ser benéficas ou deletérias às estruturas e equipamentos, dependendo de sua magnitude, sinal e distribuição (LU, 1996). As tensões residuais se classificam de acordo com sua amplitude de atuação: macroscópicas, quando se manifestam ao longo de vários grãos do material ou por toda sua espessura; microscópicas, quando se manifestam através de um grão, ou parte dele, entre fases ou grãos dispersos em uma matriz. Finalmente, existem as tensões que se manifestam em escala interatômica (LU, 1996).

As tensões residuais em materiais cerâmicos podem ser geradas durante o processo de sinterização. A sinterização de materiais cerâmicos é um tratamento térmico que consiste em um aquecimento inicial, seguido de um tempo de permanência a máxima temperatura e finalmente um resfriamento, o qual pode ser lento ou rápido. O resfriamento

rápido é comumente chamado de têmpera (quenching). Por um lado a têmpera apresenta a vantagem de acelerar significativamente o processo de produção; por outro lado, pode melhorar a resistência mecânica devido à geração de uma tensão de compressão permanente aplicada à superfície do material. Essa tensão permanente presente no material é chamada de tensão residual.

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

Trabalhos anteriores mostraram que em materiais cerâmicos como porcelanatos (DE NONI JR *et al.*, 2007; DE NONI JR. *et al.*, 2008) submetidos a resfriamentos rápidos apresentam tensões residuais macroscópicas na superfície. Este comportamento foi evidenciado devido a um notável aumento da força de ruptura do material. A geração de tensões residuais macroscópicas também foi encontrada em outros tipos de estruturas e materiais, como as porcelanas dentárias (ASAOKA *et al.*, 1992), compósitos laminados cerâmicos (CHARTIER *et al.*, 1995), termoplásticos (CHAPMAN *et al.*, 1990) e metais (HORN, 1953).

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

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

Ferramentas matemáticas foram desenvolvidas em trabalhos anteriores para o estudo das tensões residuais em materiais cerâmicos como vidros (NARAYANASWAMY

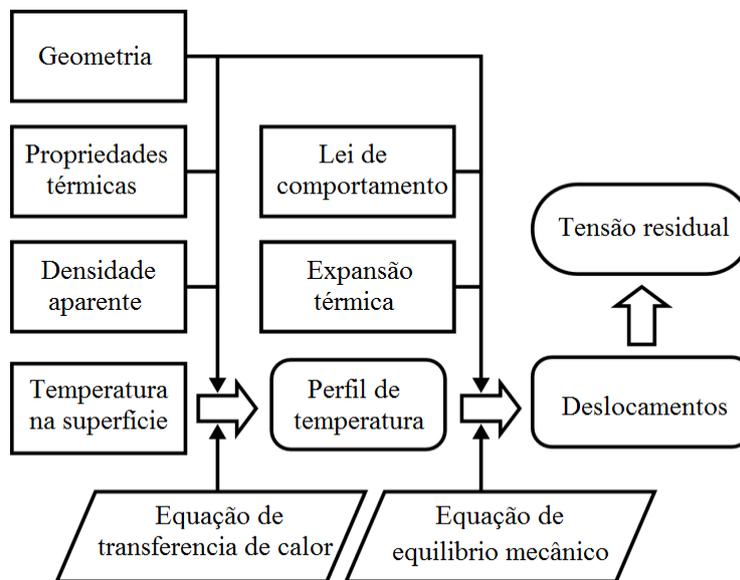
et al., 1969) e vidros metálicos (AYDINER *et al.*, 2005). No entanto, trabalhos teóricos com uma comprovação experimental relativo a um material heterogêneo formado por uma matriz vítrea com partículas cristalinas dispersas não foram encontrados na bibliografia.

2 METODOLOGIA

2.1 Modelo matemático

Para o estudo do comportamento termomecânico de materiais cerâmicos heterogêneos durante o processo de resfriamento após sua sinterização, utiliza-se um modelo matemático composto por duas etapas: (i) problema térmico e (ii) problema mecânico. A Figura 1 mostra as etapas do modelo para o cálculo das tensões residuais.

Figura 01: Etapas do modelo teórico



Fonte: CANTAVELLA *et al.*, 2008

Para o cálculo do perfil de temperatura na seção transversal do corpo cerâmico é utilizada a equação de transferência de calor em estado não estacionário, eq. 1 (INCROPERA *et al.*, 1990):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + G_E \quad (1)$$

onde: T é a temperatura em um ponto do material em um dado instante (K); t o tempo (s); ρ a densidade (kg/m³); C_p o calor específico (J/(kg·K)); k a condutividade térmica (W/(m·K)) e G_E a geração de calor (W/m³).

Durante a segunda etapa é resolvido o problema mecânico, determinando o deslocamento sofrido por cada ponto do material segundo suas propriedades mecânicas (lei de comportamento), curva dilatométrica, equação de equilíbrio e o perfil de temperatura. Para isso, torna-se necessária uma componente não-elástica, por exemplo, a viscoelasticidade linear. Esta relação é encontrada na eq. 2 e eq. 3. (QUIROGA, 1990)

$$\varepsilon_{e,x} = \frac{1}{E} \sigma_x \quad (2)$$

$$\frac{d\varepsilon_{v,x}}{dt} = \frac{1}{3\eta} \sigma_x \quad (3)$$

onde: $\varepsilon_{e,x}$ é a deformação elástica ao longo do eixo x ; E é o módulo de elasticidade (Pa); σ_x é a tensão normal sobre um plano perpendicular ao eixo x (Pa); $\varepsilon_{v,x}$ a deformação viscosa ao longo do eixo x e η é a viscosidade (Pa·s).

Para a determinação do perfil de tensões residuais em materiais cerâmicos (nesse caso heterogêneos) é necessário conhecer algumas propriedades termomecânicas, como: o coeficiente de expansão térmica (α), o módulo de elasticidade com a temperatura (E), a viscosidade (η) e a difusividade térmica efetiva (D_{eff}). A obtenção e/ou a medição dessas propriedades seguiu a descrição em (DAL BÓ, 2012).

2.2 Materiais

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

Partículas cristalinas de quartzo (Sibelco) foram selecionadas para o estudo da influência das suas propriedades sobre as tensões residuais macroscópicas. Utilizaram-se dois tipos de quartzos: SE-100 e SE-8 (Sibelco - de mesma composição química e diferentes tamanhos de partículas). O quartzo SE-100 apresenta um diâmetro médio de partículas (D_{50}) de $13,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$ e o quartzo SE-8 um D_{50} de $31 \pm 4 \mu\text{m}$. Duas frações volumétricas de partículas cristalinas de quartzo foram usadas para o estudo da sua influência sobre as tensões residuais (18,5 e 37,6% vol.). A

Tabela 01 mostra os materiais utilizados juntamente com a respectiva nomenclatura de cada corpo de prova.

Tabela 01 – Frações volumétricas dos constituintes e a respectiva nomenclatura de cada corpo de prova.

Nomenclatura	Feldspato Sódico	Fase cristalina – Quartzo	
	(% vol.)	SE-100 (% vol.)	SE-8 (% vol.)
Matriz	100,0		
M20Q _f	81,5	18,5	
M20Q _g	81,5		18,5
M40Q _f	62,4	37,6	
M40Q _g	62,4		37,6

2.3 Processamento e caracterização

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

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

A sinterização dos materiais foi realizada em forno elétrico (Pirometrol R-series, Espanha), com uma primeira taxa de aquecimento de 210°C/min entre a temperatura ambiente e 500°C, seguido de uma segunda taxa de aquecimento de 25°C/min até 1200°C. A temperatura máxima de sinterização foi ajustada coincidindo com a máxima densificação do material cerâmico. Essa temperatura máxima foi mantida por 6 min, seguida de três tipos diferentes de resfriamentos, relacionados abaixo:

- Resfriamento lento (RL): Resfriamento dentro do forno, obtendo uma velocidade baixa de resfriamento do material;
- Resfriamento misto (RM): Este resfriamento é dividido em duas etapas: (i) Resfriamento lento desde a temperatura máxima (~1200°C) até 650°C, (ii)

seguido de uma têmpera até a temperatura ambiente, usando um fluxo de ar comprimido a 1 bar de pressão;

- Resfriamento rápido (RR): Este resfriamento consiste da extração do corpo de prova do forno a máxima temperatura submetendo-o a uma têmpera até a temperatura ambiente, usando também um fluxo de ar comprimido a 1 bar de pressão.

Os três tipos de resfriamento objetivaram o estudo da mudança da velocidade de resfriamento, promovendo (ou não) a geração de tensão residual.

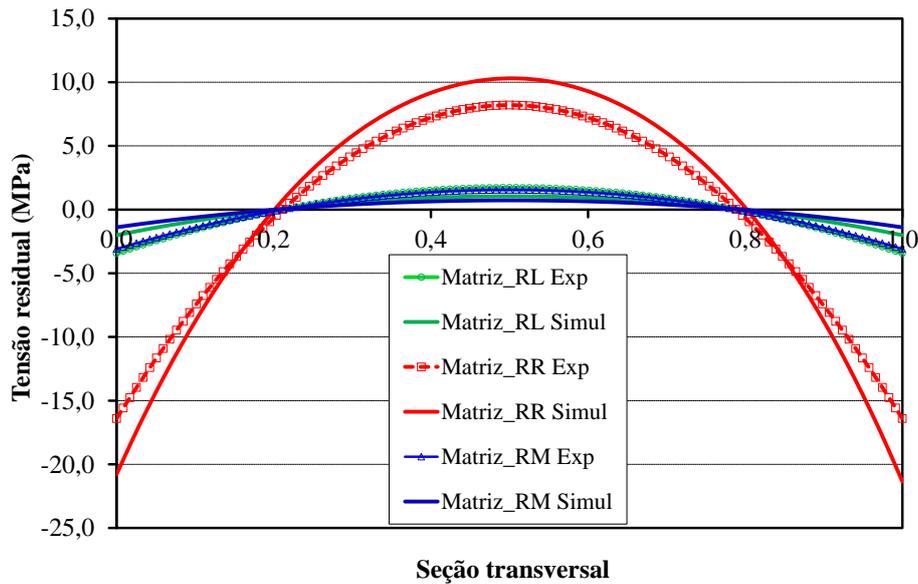
A temperatura na superfície dos corpos de prova do RL foi medida com dois termopares tipo K, situados próximos à superfície dos corpos de prova durante esse resfriamento. Para a medição da temperatura da superfície dos corpos de prova durante esses resfriamentos foi acoplado, a esse equipamento, um pirômetro ótico (Raytek, modelo MI320LTS).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comportamento das tensões residuais na matriz

Figura 02 mostra comparativamente os resultados das tensões residuais medidas experimentalmente e obtidas pela simulação numérica. O perfil parabólico durante a seção transversal do material está de acordo com resultados obtidos em trabalhos (NARAYANASWAMY *et al.*, 1969; ASAOKA *et al.*, 1992) anteriores. O perfil de tensão residual encontrado pela simulação numérica está de acordo com os medidos experimentalmente, para todos os tipos de resfriamentos utilizados.

Figura 02 – Comparação entre os resultados experimentais e simulados para a matriz, durante o RL, RM e RR.



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

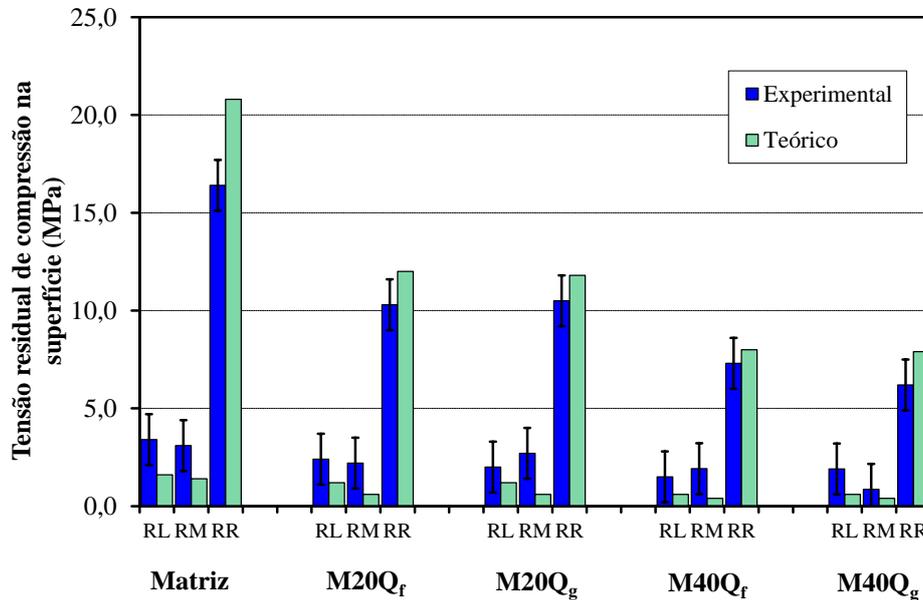
Ambos os resultados, experimentais e teóricos, mostraram que a compressão na superfície do material está concentrada a 20% de sua espessura total, esta tensão de compressão auxilia no aumento da resistência mecânica do material, como reportado em trabalhos anteriores (*DE NONI JR et al., 2007; DE NONI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

3.2 Comportamento das tensões residuais com a adição de partículas de quartzo

A Figura 03 mostra, comparativamente, os resultados experimentais e teóricos das tensões residuais na superfície para a matriz juntamente com os materiais com quartzo. Os resultados teóricos estão de acordo com os experimentais. A variação da fração volumétrica das partículas cristalinas de quartzo diminuiu as tensões residuais na superfície do material, este comportamento pode ser explicado pela mudança nas propriedades termomecânicas dos materiais com quartzo. Em contrapartida, a variação

do tamanho de partícula do quartzo não afetou os resultados experimentais e teóricos da tensão residual.

Figura 03 – Comparação entre os resultados experimentais e simulados para a matriz e os materiais com quartzo durante o RL, RM e RR.



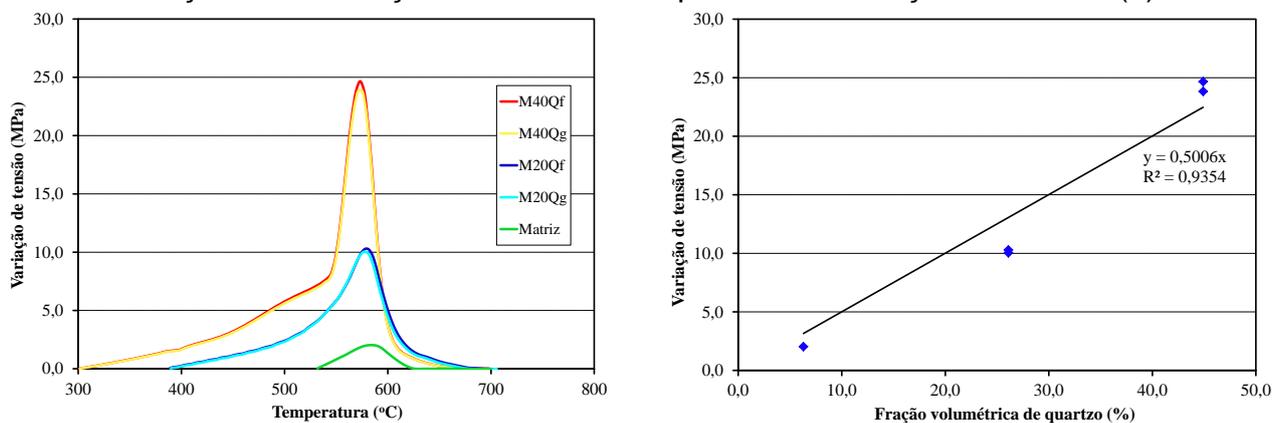
No processamento de materiais cerâmicos com a presença de quartzo é comum a ocorrência de problemas que estão relacionados com a transformação alotrópica dessa fase cristalina (ALBERO *et al.*, 1991; ACIMAC, 2005).

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

De acordo com os resultados do cálculo térmico e mecânico foi possível quantificar a influência da transformação alotrópica do quartzo sobre as tensões na superfície dos materiais. Esses resultados são mostrados na Figura 04, onde (a) mostra a variação de tensão na superfície dos materiais durante a transformação alotrópica do

quartzo, submetidos ao resfriamento rápido. Nota-se que a variação abrupta da tensão na superfície do material ocorreu em uma faixa de temperatura muito perto de 573 °C, atingindo seu valor máximo nessa temperatura. Dentro da faixa estudada, o tamanho de partícula do quartzo não influenciou a variação de tensão durante a transformação alotrópica. Em contrapartida, ficou clara a relação entre a fração volumétrica de quartzo e a variação de tensão sofrida na superfície dos materiais. A Figura 04(b) mostra a relação encontrada entre a fração volumétrica de quartzo e a variação de tensão sofrida pela superfície durante a transformação alotrópica. Portanto, quanto maior a fração volumétrica de quartzo no material, maior foi a variação de tensão sofrida pela superfície do material durante a transformação alotrópica dessa fase cristalina.

Figura 04 – Variação da tensão na superfície durante a transição do quartzo (a) e a relação entre a fração volumétrica de quartzo e a variação de tensão (b).



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho estudaram-se as tensões residuais em materiais compostos por fases cristalinas dispersas em uma fase vítrea homogênea. De acordo com os resultados apresentados, foi possível simular as tensões residuais nos materiais com a inclusão de partículas cristalinas de quartzo. Portanto, o modelo matemático desenvolvido possibilitou prever o incremento de resistência mecânica do material, conhecendo somente suas propriedades termomecânicas e a curva de resfriamento a qual este foi submetido. Os resultados experimentais e teóricos mostraram que o resfriamento lento e o resfriamento misto não geraram tensões residuais macroscópicas na superfície dos materiais. A incorporação de quartzo à matriz vítrea reduziu fortemente as tensões residuais macroscópicas. Tanto os resultados experimentais quanto os teóricos mostraram que a variação da fração volumétrica das partículas cristalinas de quartzo diminuiu as tensões residuais na superfície do material; em contrapartida, a

variação do tamanho de partícula do quartzo não afetou as tensões residuais macroscópicas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo programa CAPES-DGU (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, BEX 6505/10-4) e também pelo ministério Espanhol de Ciências e Inovação (BIA2009-10692).

REFERÊNCIAS

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

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

ASAOKA, K.; KUWAYAMA, N.; TESK, J. A. Influence of Tempering Method on Residual Stress in Dental Porcelain. **J Dent Res**, v. 71, n. 9, p. 1623-7, Sep 1992.

AYDINER, C. C.; ÜSTÜNDAG, E. Residual Stresses in a Bulk Metallic Glass Cylinder Induced by Thermal Tempering. **Mechanics of Materials**, v. 37, n. 1, p. 201-212, 2005.

CANTAVELLA, V.; AL., E. **Evolution of stresses and curvatures in porous bodies during cooling**. X Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico - Qualicer 2008. Castellón: Cámara oficial de comercio, industria y navegación: P.BC241-P.BC255 p. 2008.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.

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

CHARTIER, T.; MERLE, D.; BESSON, J. L. Laminar Ceramic Composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 2, p. 101-107, 1995.

DAL BÓ, M. **Estudo de tensões residuais e defeitos microestruturais gerados no resfriamento de compósito de matriz vítrea com partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita**. 2012. 199 f. Doutor. (Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Brasil.

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

DE NONI JR., A.; HOTZA, D.; CANTAVELLA, V.; VILCHES, E. S. Influence of Macroscopic Residual Stresses on the Mechanical Behavior and Microstructure of Porcelain Tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 13, p. 2463-2469, 2008.

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

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

JAY, A. H. The Thermal Expansion of Quartz by X-Ray Measurements. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 142, n. 846, p. 237-247, October 1, 1933 1933.

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

MCMASTER, R. A. Fundamentals of Tempered Glass. In: (Ed.). **Proceedings of the 49th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings**: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.193-206. ISBN 9780470310533.

NARAYANASWAMY, O. S.; GARDON, R. Calculation of Residual Stresses in Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 10, p. 554-558, 1969.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. Madrid: CSIC, 2003. ISBN 84.00.08158-7.

QUIROGA, A. S. **Course of Elasticity**. Madrid: Bellisco 1990.

WARSHAW, S. I.; SEIDER, R. Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 7, p. 337-343, 1967.