

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO MÉTODO STEGER NA DETERMINAÇÃO DO ACOPLAMENTO
ESMALTE/SUORTE CERÂMICO**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS.**

MICHAEL PETERSON

FLORIANÓPOLIS (SC), SETEMBRO DE 2002.

**AVALIAÇÃO DO MÉTODO STEGER NA DETERMINAÇÃO DO
ACOPLAMENTO ESMALTE/SUPORTE CERÂMICO**

MICHAEL PETERSON

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROF. HUMBERTO GRACHER RIELLA, DR. ING.
ORIENTADOR**

**PROF. ALEXANDRE LAGO
COORDENADOR DO CURSO**

BANCA EXAMINADORA

**PROFa. INGEBORG KUHN, DR. ENG.
PRESIDENTE**

PROF. HUMBERTO JORGE JOSÉ, DR.

PROF. NIVALDO C. KUHNEN, PH. D.

PROF. ADILSON OLIVEIRA DA SILVA, DR. ENG.

DEDICATÓRIA

Ofereço esta dissertação a Deus, a minha esposa Rubia e a meus pais Anildo e Traudi Peterson.

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui meus agradecimentos ao Centro de Tecnologia em Cerâmica pela estrutura laboratorial utilizada no presente trabalho.

Agradeço as pessoas do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais do CTC.

Agradeço ao Dr. Adilson Oliveira da Silva pelo convívio profissional nestes anos todos de CTC e também pelas discussões e contribuições realizadas sobre este trabalho.

Como agradecimento especial, lembro o Dr. Eng. Humberto Gracher Riella que orientou a presente dissertação e, além disso, orientou-me profissionalmente.

Finalmente, agradeço ao Tecnólogo em Cerâmica Gialdino da Luz da Empresa Ceusa e ao Engenheiro Químico Sérgio Biff da Empresa De Lucca por terem cedido as matérias-primas utilizadas na presente dissertação.

SUMÁRIO

RESUMO.....	07
ABSTRACT.....	07
1. OBJETIVOS.....	08
2. INTRODUÇÃO.....	09
2.1. Análise Térmica.....	09
2.2. Análise Térmica na Avaliação do Acoplamento Esmalte e Suporte Cerâmico.....	12
2.3. Causa das Tensões Residuais.....	13
2.4. Defeitos Causados pela Falta de Acoplamento Cerâmico.....	15
2.4.1. <i>Gretagem imediata</i>	15
2.4.2. <i>Gretagem diferida</i>	15
2.4.3. <i>Curvaturas</i>	16
2.5. Relação Teórica entre a Curvatura da Peça e as Tensões Esmalte/Suporte e as Características do Vidrado e do Suporte.....	17
2.5.1. <i>Análise de termostatos bi-metálicos</i>	17
2.5.1.1. <i>Deflexão de dois elementos metálicos unidos com o aquecimento uniforme</i>	18
2.5.2. <i>Cálculo da curvatura de uma peça cerâmica esmaltada</i>	20
2.5.3. <i>Tensões Esmalte/Suporte – Estudo Teórico</i>	22
3. DILATOMETRIA.....	23
3.1. Coeficiente de Expansão Térmica Linear Médio.....	23
3.2. Expansão Térmica Linear de Vidros e Massas.....	24
3.2.1. <i>Preparação das amostras de fritas e esmaltes cerâmicos</i>	24
3.2.2. <i>Preparação de amostras de massas cerâmicas</i>	25
3.2.3. <i>Medidas no Dilatômetro</i>	26
3.3. Calibração do Equipamento.....	29
3.3.1. <i>Calibração da temperatura</i>	30
4. MEDIÇÃO DO ESTADO DE TENSÕES A QUE ESTÁ SUBMETIDO O ESMALTE.....	32

4.1. Ajustando Vidrados a Corpos Cerâmicos.....	32
4.2. Teste do Revestimento Cerâmico de Parede.....	32
4.3. Teste da Resistência.....	33
4.4. Método Microscópico.....	34
4.5. Estimativa Utilizando-se as Curvas Dilatométricas do Esmalte e do Suporte Cerâmicos.....	35
4.6. Método do Anel Esmaltado.....	39
4.7. Método Steger.....	40
4.7.1. <i>Medição experimental de STEGER (Equipamento CTC)</i>	45
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
5.1. Ensaio Dilatométrico.....	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
6.1 Resultados dos Ensaio Dilatométrico.....	50
6.1.1 <i>Coefficiente de expansão térmica linear</i>	50
6.1.2 <i>Transição Vítre</i> a.....	51
6.1.3 <i>Ponto de Amolecimento</i>	51
6.2 Resultados dos Ensaio Realizados no GST Avaliação do Procedimento de Preparação dos Corpos de Prova para o Equipamento GST.....	52
6.2.1 <i>Curvas de Steger para os sistemas esmalte transparente/branco e massa de bi-queima com espessura de camada a nível industrial</i>	52
6.2.2 <i>Curvas de Steger para o sistema esmalte transparente/branco e suporte de monoqueima com espessura de esmalte maior que a Industrial</i>	54
6.2.3 <i>Acoplamento de curvas dilatométricas</i>	58
6.2.4 <i>Comparação dos resultados de GST e Dilatometrias</i>	60
6.2.5 <i>Comparativo entre os resultados de GST</i>	61
7. CONCLUSÕES.....	64
8. SUGESTÕES.....	66
REFERÊNCIAS.....	67

RESUMO

Uma das grandes causas de defeitos no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados é a falta de acoplamento entre o suporte cerâmico e o esmalte. Quando não existe compatibilidade de expansão térmica entre estas duas partes do revestimento acontecem defeitos como a gretagem, o lascamento e curvaturas. Existem alguns métodos que possibilitam o estudo destas tensões atuantes como a sobreposição de curvas dilatométricas, método do anel esmaltado e o método Steger. Neste trabalho será estudado o método Steger em comparação ao método dilatométrico para a compreensão dos fatores que determinam o perfeito acoplamento esmalte/base cerâmicos.

ABSTRACT

One of the great causes of defects in the process of production of enameled ceramic coatings is the joining lack between the base and the enamel. When compatibility of thermal expansion doesn't exist between these two parts of the coating, defects can happen as the cracking, the chipping and curvatures. Some exist methods that make possible the study of these tensions as the dilatometric method, method of the enameled ring and the Steger. In this work it will be studied the method Steger in comparison with the dilatometric method for the understanding of the factors that determine the perfect joining ceramic/enamel.

1. OBJETIVOS

Serão descritas as vantagens e desvantagens de cada método de medição e uma comparação entre o método clássico com o método Steger.

O procedimento experimental consistirá na comparação entre metodologias e também, na definição de uma metodologia de preparação de corpos de prova para o método de Steger.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Análise Térmica

O conjunto de técnicas que permitem a medição de alguma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura é chamado de análise térmica, conforme ICTA-IUPAC (1).

Os métodos termoanalíticos começaram a ser inventados a partir do final do século passado. A rigor, a ação do fogo sobre os materiais cerâmicos, vidros, metais, esmaltes, etc. foram os primeiros métodos utilizados pelo homem que são classificados como análises térmicas.

A análise térmica evoluiu lentamente, embora a termodinâmica e as técnicas de medição de temperatura já estivessem estabelecidas desde a metade do século XIX. Os trabalhos iniciais foram resultados de esforços isolados de alguns pesquisadores que empregavam instrumentos rudimentares por eles idealizados e construídos.

A partir dos anos 60, a instrumentação termoanalítica teve rápida e extraordinária evolução devido a vários fatores:

- Progressos da ciência e tecnologia que permitiram aperfeiçoar instrumentos e dispositivos
- Redescoberta das potencialidades desses métodos em variados setores científicos, tecnológicos e de produção de bens de consumo.
- Boas perspectivas comerciais para grandes firmas européias, japonesas e americanas dedicadas ao projeto e construção de instrumentos analíticos.

Atualmente, a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação e popularizou-se em função de uma aplicação prática crescente, constituindo importante ferramenta de trabalho em setores de vanguarda de pesquisa, de desenvolvimento de novos produtos e de controle de qualidade e de produção.

Recentemente, o desenvolvimento da instrumentação termoanalítica vem caracterizando-se pela combinação de métodos térmicos com outros métodos: difração de raios-x, espectroscopia IV, cromatografia em fase gasosa, espectrometria de massa, etc.

Os grandes fabricantes já incorporaram em seus sistemas os mais recentes avanços da informática. Sistemas que permitem controlar, memorizar, processar e registrar os dados termoanalíticos pelo emprego de microprocessadores adequadamente programados. Uma clara evidência do crescente interesse pelas técnicas de análise térmica foram os três periódicos fundados no início da década de 70.

- Journal of Thermal Analysis¹
- Thermochemica Acta²
- Thermal Analysis Abstract³

Em 1965 foi fundada a International Confederation For Thermal Analysis, ICTA, que desde 1966 patrocina reuniões internacionais trienais chamadas ICTA's Conferences. Desde 1958 o periódico Analytical Chemistry publica bienalmente os "Thermal Analysis Reviews".

¹ Capturado na Home Page www.ictac.org.

² Ibidem ao 1.

³ Ibidem ao 1.

A tabela 1 – Tipos de Análises Térmicas

Propriedade Medida	Principais técnicas
Massa	Termogravimetria Determinação isobárica de variação de massa Detecção de gás desprendido Análise térmica por radioemanação
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento
Diferenças de Temperatura	Análise térmica diferencial
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial
Dimensões	Termodilatometria
Características mecânicas	Análise termomecânica
Características acústicas	Termossonometria Termoacustimetria
Características ópticas	Termoptometria
Características elétricas	Termoeletrometria
Características magnéticas	Termomagnetometria

A distribuição de freqüências considerando as várias metodologias de análise térmica está considerada na tabela 2 abaixo:

Tabela 2 – Participação das várias técnicas termoanalíticas

Metodologia	% de participação
Termogravimetria	18,9
Análise térmica diferencial	20,1
Calorimetria Exploratória Diferencial	12,9
TG-DTA simultâneos	7,4
Dilatometria	4,9
Espectroscopia magnética	4,3
Medições elétricas	9,2
Medições termomecânicas	5,4

Calorimetria	6,9
Espectrometria de massa	2,8
Técnicas isotérmicas	14,7
Difração de raios-x	4,8
Medições magnéticas	4,6
Métodos microscópicos	3,5

Por outro lado, a tabela 3 apresenta a participação percentual das várias técnicas termoanalíticas para algumas substâncias.

Tabela 3 – Participação nas áreas da ciência

Substância	% participação
Ligas	5,4
Catalisadores	3,0
Materiais cerâmicos	3,4
Vidros	2,0
Argilas	3,0
Polímeros	20,7
Subst. Inorgânicas simples	26,0
Complexos inorgânicos	6,9
Metais	4,4
Compostos organo-metálicos	3,9
Minerais	6,6
Substâncias orgânicas	11,1
Materiais elétricos	2,8

2.2 Análise Térmica na Avaliação do Acoplamento Esmalte e Suporte Cerâmico

A avaliação do acoplamento esmalte/suporte clássica está fundamentada na diferença de dilatação térmica do esmalte com relação ao suporte. As curvas

dilatométricas são avaliadas conjuntamente a fim de serem inferidas algumas suposições quanto ao estado de tensões a que está submetido o esmalte. Este estado de tensões pode determinar a origem de certos defeitos típicos da indústria cerâmica como a gretagem, o lascamento e as curvaturas.[2]

Esta abordagem clássica produz alguns equívocos porque a medição das curvas dilatométricas do esmalte e da massa é realizada separadamente com a utilização de um dilatômetro. Neste caso não são levadas em consideração as possíveis interações que existem na interface do esmalte e da massa. Para uma avaliação mais precisa é necessária a utilização de um equipamento que possibilite a medição de tensões levando em conta esta interação. O equipamento com esta característica é chamado de GST – Glaze Stress Tester- que utiliza o método STEGER para determinação das tensões residuais entre o esmalte e o suporte. A vantagem deste método deve-se ao fato do corpo de prova já estar esmaltado não havendo a possibilidade de erros devidos, principalmente, a exclusão do fator interface – Caso clássico utilizando o dilatômetro.

2.3. Causa das Tensões Residuais [3]

Sempre que duas regiões possuem coeficientes de dilatação diferentes, aparecem tensões que têm como objetivo equilibrar as diferentes dilatações ou retrações. Em cerâmica estamos interessados no resfriamento da peça. Esta tentativa de equilíbrio, já que o esmalte está aderido a massa, apresenta duas situações, ou a massa retrai mais que o esmalte comprimindo-o ou o esmalte retrai mais que a massa realizando uma força contrária. Nestes dois casos ocorrem tensões de compressão e

tração sobre o esmalte respectivamente. Caso houvesse uma mesma dilatação ocorreria teoricamente um nível de tensões nulo.

No caso de compressão sobre o esmalte a peça tem a tendência de permanecer convexa; no caso de tração sobre o esmalte a peça tem a tendência de permanecer côncava. Tensões nulas deixam a peça sem concavidade ou plana.

Apesar do acoplamento entre o vidrado e o suporte, em princípio, poder ser estimado com a comparação dos coeficientes de dilatação térmica linear do suporte e do vidrado, como será visto posteriormente; a prática demonstra que o fenômeno não é tão simples. Durante a queima, o vidrado reage de forma seletiva com o suporte cerâmico, formando uma interface entre ambos os materiais que pode afetar consideravelmente as tensões que atuam entre o vidrado e o suporte.

O vidrado experimenta mudanças de composição devidas a reação com o suporte e devido à volatilização de alguns elementos (B, K, etc.). Analogamente o suporte modifica a sua textura (mudanças de porosidade e tamanho de poro) e sua composição mineralógica (dissolução de quartzo, formação de anortita). Todas estas transformações vão alterar as propriedades mecânicas e térmicas e, por conseguinte, as tensões atuantes.

Em queimas rápidas a dilatação térmica que experimenta o vidrado durante o resfriamento no forno é consideravelmente diferente da medida do coeficiente de expansão térmica em um dilatômetro. As causas são as seguintes:

- As fases que se formam durante o resfriamento rápido são diferentes do resfriamento lento
- A temperatura do vidrado e do suporte não são iguais no resfriamento industrial (espessura diferentes, queima diferencial)

➤ A queima é rápida com taxas de $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ enquanto que no dilatômetros tem-se $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.4. Defeitos Causados pela Falta de Acoplamento Cerâmico [4]

Entre os principais defeitos causados por este tipo de tensões temos a gretagem o lascamento e as curvaturas.

2.4.1. Gretagem imediata

Acontece quando o esmalte, a temperatura ambiente, está submetido a um esforço de tração pelo suporte, causado pela maior contração do esmalte com relação à massa durante o resfriamento no forno. Apresenta-se como uma fissura, uma pequena linha capilar na superfície dos produtos cerâmicos esmaltados. A resistência à tração de alguns esmaltes é da ordem de $400\text{-}500 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ [5] muito menor do que a resistência à compressão que possui valores em torno de $10000 \text{ Kg}/\text{cm}^2$.

2.4.2. Gretagem diferida

Tem origem na expansão por umidade da massa, que converte o esforço de compressão a que estava submetido o esmalte em um esforço de tração. Este fenômeno pode levar meses para acontecer, pois esta expansão acontece lentamente. O ensaio que mede esta resistência a gretagem tenta simular a expansão em um tempo mais curto com condições críticas de pressão e temperatura.

2.4.3. Curvaturas

A figura 1 abaixo relaciona os tipos de curvaturas existentes:

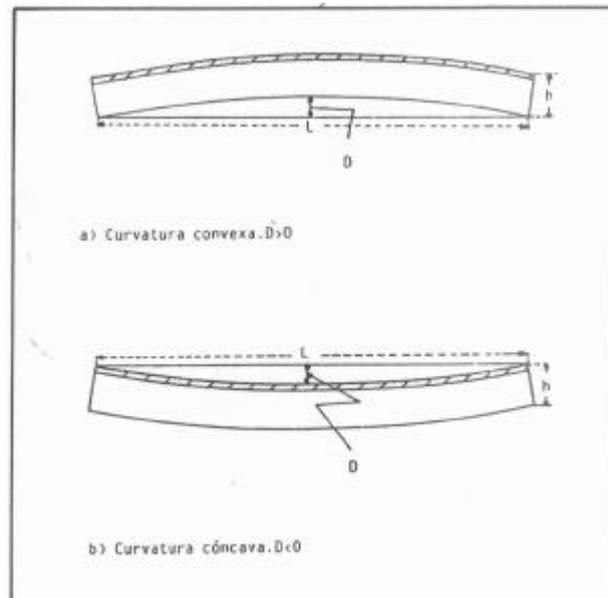


Figura 1 – Tipos de curvaturas [1]

D = curvatura da peça e h = espessura da peça

a) Convexas – $D > 0$

Quando o esmalte na temperatura ambiente está submetido à tração. Se o esmalte resiste a este esforço sem ocorrer a gretagem, acontece a curvatura convexa na peça cerâmica. A tensão de tração é forte o suficiente para o aparecimento de uma curvatura convexa na peça que tem origem numa retração mais acentuada do esmalte em detrimento da base.

b) Côncavas – $D < 0$

Quando o esmalte na temperatura ambiente está submetido à compressão sem o aparecimento de lascamento acontecem as curvaturas côncavas. A tensão de compressão é forte o suficiente para o aparecimento de uma curvatura côncava que

tem origem numa retração menor do esmalte com relação à base. Esta situação é desejada desde que seja de uma maneira branda.

2.5. Relação Teórica entre a Curvatura da Peça e as Tensões Esmalte/Suporte e as Características do Vidrado e do Suporte [2]

2.5.1. Análise de termostatos bi-metálicos

Timoshenko [6] descreveu o mecanismo de avaliação de tensões entre dois elementos metálicos com coeficientes de expansão térmica diferentes.

A análise descrita neste artigo contém uma teoria geral do acordo de dois elementos metálicos submetidos a um aquecimento uniforme. Esta teoria é aplicada na análise da operação de um termostato. As equações foram obtidas para o cálculo da temperatura de flexão, o completo caminho durante a flexão e a temperatura de flexão para o caminho inverso. Com a utilização destas equações as dimensões do termostato para uma dada temperatura podem ser calculadas. Os resultados obtidos são baseados em certas condições ideais. Por exemplo, foi assumido que a diferença entre os coeficientes de expansão térmica permaneceu constante durante o aquecimento, que a fricção sobre o suporte poderia ser negligenciada e ainda, que a espessura poderia ser considerada como sendo muito pequena. Estas considerações podem ser assumidas como sendo muito próximas da realidade e a escolha das dimensões de termostatos pode ser realizada com a utilização desta metodologia.

2.5.1.1. Deflexão de dois elementos metálicos unidos com o aquecimento uniforme

O aquecimento de uma tira estreita composta por dois metais diferentes entre a temperatura T_0 e T apresenta um dobramento caso os coeficientes de expansão térmica linear destes metais forem diferentes.

Considerando-se que α_1 e α_2 são os coeficientes de expansão dos dois metais (1) e (2).

E_1 e E_2 denotam o seu módulo de elasticidade; a_1 e a_2 a espessura; h a espessura da tira, conforme mostrado na figura 2.

A largura da tira é considerada como sendo igual à unidade. A presente análise foi realizada assumindo que a seção reta da tira originalmente plana e perpendicular permaneceu plana durante o dobramento.

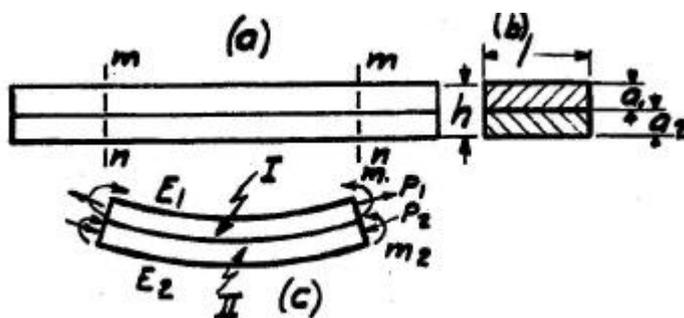


Figura 2 – Composição de forças e momentos sob os elementos unidos.

Considerando-se um corte em duas seções retas da tira mn e m_1n_1 .

Se $\alpha_2 > \alpha_1$, a deflexão será convexa, como mostra a figura. Todas as forças que estão agindo sobre o lado côncavo (metal 1) podem ser representadas por uma força de tração axial P_1 e um momento flexão para o metal (2) no lado convexo. Todas as forças que estão agindo na seção reta podem ser representadas por uma força de compressão P_2 e um momento flexão M_2 . Considerando-se que não existem forças

exteriores agindo sobre a tira, todas agindo em uma seção reta da tira devem estar em equilíbrio, assim sendo,

$$P_1 = P_2 = P \quad (1)$$

$$Ph/2 = M_1 + M_2 \quad (2)$$

Considerando-se que:

ρ = raio de curvatura da tira,

$E_1 I_1$ = rigidez a flexão do metal

$E_2 I_2$ = rigidez a flexão do metal

Temos,

$$M_1 = E_1 I_1 / \rho \quad (3)$$

$$M_2 = E_2 I_2 / \rho \quad (4)$$

Substituindo em (2),

$$Ph/2 = (E_1 I_1 + E_2 I_2) / \rho \quad (5)$$

Outra equação para o cálculo de P e ρ será obtida pela consideração da deformação. Na superfície de contato entre os dois metais o alongamento deve ser igual para os dois metais, portanto,

$$\alpha_1(t-t_0) + P_1/E_1 a_1 + a_1/2\rho = \alpha_2(t-t_0) - P_2/E_2 a_2 - a_2/\rho \quad (6)$$

Utilizando (1) e (3)

$$\frac{h}{2r} + \frac{2(E_1 I_1 + E_2 I_2)}{hr} \left(\frac{1}{E_1 a_1} + \frac{1}{E_2 a_2} \right) = (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)(t - t_0) \quad (7)$$

De onde:

$$\frac{1}{r} = \frac{(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)(t - t_0)}{\frac{h}{2} + \frac{2(E_1 I_1 + E_2 I_2)}{h} \left(\frac{1}{E_1 a_1} + \frac{1}{E_2 a_2} \right)} \quad (8)$$

Considerando,

$$\frac{a_1}{a_2} = m, \quad \frac{E_1}{E_2} = n,$$

Lembrando que,

$$I_1 = \frac{a_1^3}{12}, \quad I_2 = \frac{a_2^3}{12}$$

É obtida a equação geral para a curvatura de uma tira bimetálica,

$$\frac{1}{r} = \frac{6(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)(t - t_0)(1 + m)^2}{h \left(3(1 + m^2) + (1 - mn) \left(m^2 + \frac{1}{mn} \right) \right)} \quad (9)$$

Caso a espessura dos dois metais seja igual,

$$a_1 = a_2, \quad m = 1$$

$$\frac{1}{r} = \frac{24(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)(t - t_0)}{h \left(14 + n + \frac{1}{n} \right)} \quad (10)$$

A curvatura é proporcional a diferença de alongamento dos dois metais e inversamente proporcional a espessura da tira. É visto que a magnitude da razão $E_1/E_2 = n$, não produz nenhum efeito substancial na curvatura da tira.

2.5.2. Cálculo da curvatura de uma peça cerâmica esmaltada

A diferença de expansão térmica entre o vidrado e o suporte é a origem das curvaturas das peças e das tensões.

A magnitude destas depende dos módulos de elasticidade, das espessuras de ambos os materiais e da temperatura de acoplamento efetivo.

Aplicando a equação de Timoshenko para uma lâmina elástica composta por dois materiais diferentes pode-se obter a relação abaixo.

Mediante cálculos elásticos chega-se à expressão que relaciona o raio de curvatura da peça com as propriedades e dimensões do vidro e do suporte. A equação é:

$$D = (1/8) \times (L^2/h) \times K_r \times \Delta C \quad (11) \quad [2]$$

Sendo: D= Raio de curvatura da peça (mm)

h = espessura da peça (mm)

L = comprimento da peça (mm)

$$\Delta C = C_v - C_s$$

C_s = contração que experimentaria o suporte isoladamente desde a temperatura de acoplamento até a temperatura ambiente (mm/mm)

C_v = Contração que experimentaria o vidro isoladamente desde a temperatura de acoplamento até a temperatura ambiente (mm/mm)

$$K_r = \left[\frac{6 \times (m+1)^2 \times m \times n}{(m^4 \times n^2 + 4 \times m^3 \times n + 6 \times m^2 \times n + 4 \times m \times n + 1)} \right] \quad (12)$$

m = espessura do vidro/espessura do suporte

n = módulo de elasticidade do vidro/módulo de elasticidade do suporte

Da expressão podem ser extraídas algumas conclusões:

a) O tipo de curvatura (côncava ou convexa) depende da diferença de contração entre o vidro e o suporte (ΔC)

Vidro contrai mais que o suporte ($\Delta C > 0$) a curvatura será côncava ($D > 0$)

Suporte contrai mais que o vidro ($\Delta C < 0$) a curvatura será convexa ($D < 0$)

b) Para um mesmo vidro e suporte, o raio de curvatura da peça aumenta conforme diminui sua espessura e aumenta o seu comprimento.

c) A curvatura da peça aumentará à medida que se reduzem o módulo de elasticidade do suporte (E_s) e sua espessura (e_s).

2.5.3. Tensões Esmalte/Suporte – Estudo Teórico [2]

A expressão que indica o esforço a que está submetido o vidrado é a seguinte:

$$\mathbf{t} = E_v \times K_r' \times \Delta C \quad (13)$$

Sendo: τ = esforço a que está submetido o vidrado (kgf/cm²)

E_v = módulo de elasticidade do vidrado (kgf/cm²)

$$K_r' = \left[\frac{(n \times m^3 + n \times m^2 + 1)}{(m^4 \times n^2 + 4 \times m^3 \times n + 6 \times m^2 \times n + 4 \times m \times n + 1)} \right] \quad (14)$$

3. DILATOMETRIA

Técnica utilizada para medição da variação de comprimento de um corpo de prova que está sendo submetido a um programa controlado de temperatura [7]. O equipamento que faz este tipo de medição é o dilatômetro que pode ser visto na figura 2. Neste caso temos um dilatômetro Netzsch modelo 402 C que permite a realização de vácuo para o ensaio.



Figura 3 – Dilatômetro Netzsch 402 C

3.1. Coeficiente de Expansão Térmica Linear Médio

É a medição da propriedade do material de maior ou menor expansão com o aumento da temperatura valendo também para o resfriamento.[5][7]

Utiliza-se a seguinte expressão para o seu cálculo:

$$a = 0,01 \cdot P / (T_2 - T_1) \quad (15)$$

Onde:

α = Coeficiente de dilatação linear médio entre a temperatura T_1 e T_2 , medido em $^{\circ}\text{C}^{-1}$

P = Expansão térmica linear percentual da temperatura T_1 até T_2

$$P = (L_2 - L_1) / L_0 \times 100 + A \quad (16)$$

L_1 = comprimento da amostra na temperatura T_1

L_2 = comprimento da amostra na temperatura T_2

L_0 = comprimento na temperatura T_0 (T_0 entre 20 e 30 $^{\circ}\text{C}$)

A = Correção do dilatômetro

Deve-se ressaltar que a correção do dilatômetro engloba a dilatação da haste de medição, do suporte e o aquecimento não linear do forno a baixas temperaturas. Todos estes efeitos precisam ser eliminados para obtenção da dilatação individual da amostra, sem influências externas.

3.2. Expansão Térmica Linear de Vidros e Massas

A norma ASTM C 372-94 [5] regulamenta todos os parâmetros envolvidos na determinação de uma curva de expansão térmica, desde a preparação de amostras até ao tratamento dos dados. Esta determina a medição da curva de expansão térmica com uma acuidade de $\pm 3\%$ e uma acuidade de $\pm 5\%$ na determinação do coeficiente de expansão térmica linear.

3.2.1. Preparação das amostras de fritas e esmaltes cerâmicos

Fritas e esmaltes cerâmicos devem passar por uma malha 10 mesh para serem colocadas em cadinhos refratários, comumente chamados de navícolas de

alumina; para serem fundidos. Os cadinhos devem passar por um banho numa barbotina de caulim e secados em estufa. Realiza-se este procedimento para que haja uma maior facilidade na extração do corpo de prova do cadinho após a fusão. A queima de um caulim produz fases ricas em Sílica e alumina, muito refratárias, que não deixam a massa fundida da frita ou do esmalte aderir ao cadinho. Deve-se frisar o fato de que a curva de aquecimento no forno deve seguir as mesmas condições industriais ou as mais próximas possíveis; já o resfriamento deve ocorrer da forma mais lenta possível para preservar a integridade estrutural da amostra. Sabe-se que quanto mais rápido o resfriamento maior é a facilidade de ocorrerem trincas e fissuras no corpo de prova, que podem provocar erros na medição da expansão térmica no dilatômetro.

Depois de extraídos, os corpos de prova devem ser seccionados até dimensões compatíveis com o aparelho de medição. Quanto maior a precisão de medida do dilatômetro, menor o tamanho necessário para o comprimento do corpo de prova. O cuidado maior que é necessário na confecção dos corpos de prova diz respeito às extremidades, estas devem ser paralelas; para que a haste, no momento da pressão, não desloque o corpo de prova para os lados.

A espessura mínima do corpo de prova deve ser de 5,1mm e a máxima área de seção transversal é de 2,9 cm².

Os corpos de prova devem ser secados em estufa e acondicionados em dessecador para preservá-los de qualquer influência da umidade atmosférica.

3.2.2. Preparação de amostras de massas cerâmicas

De acordo com a preparação de amostras para dilatométrica de fritas e esmaltes cerâmicos; as massas devem, se possível, passarem pelo mesmo ciclo

industrial de preparação e queima. A granulometria e pressão de compactação devem ser idênticas às aplicadas na indústria.[3]

A preparação física dos corpos de prova segue o exemplo das fritas e esmaltes cerâmicos com as mesmas dimensões e formas.

3.2.3. Medidas no Dilatômetro [7]

Com relação à medição propriamente dita no aparelho existem duas possibilidades:

a) Medição sem correção

A medida é realizada sem a correção da fase transiente no início do aquecimento em que a atmosfera do forno não está ainda com a temperatura homogênea. O programa de temperatura não está seguindo a taxa de aquecimento previamente programada, ocasionando um desvio em forma de uma curva no início da medição. Neste intervalo de temperatura ocorre uma variação da inclinação da curva ou uma variação de valores do coeficiente de dilatação térmica. Nota-se que este deveria ser constante e a curva uma reta.

Utiliza-se este tipo de medição para situações em que não se desejam precisões elevadas, principalmente em casos em que não é preciso o cálculo do coeficiente de dilatação térmica linear.

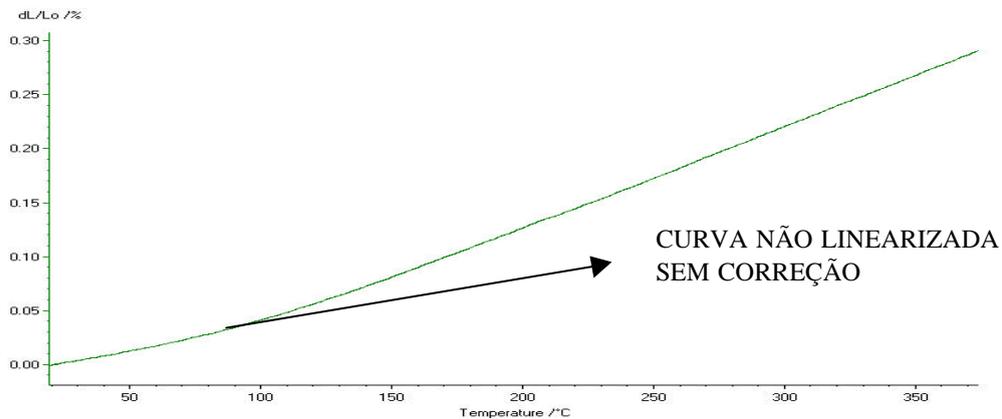


Figura 4 – Medição sem correção

Amostras de corpos de prova à verde para estudos de sinterização, cristalização de vidros, estudos cinéticos de mudanças de fase, acompanhamento da dilatação em altas temperaturas, são casos típicos que não necessitam a correção do equipamento. A figura 4 mostra um caso de dilatométrica sem correção.

b) Medição com correção. (5)

O caso da homogeneização da temperatura do forno é tratado quando se realiza uma dilatométrica com correção. A equação 17 identifica o termo de correção A que possibilita o seguinte procedimento mostrado na tabela 4 abaixo:

$$P = (L_2 - L_1)/L_0 \cdot 100 + A \quad (17)$$

Sendo que A corresponde a diferença entre a expansão do Al_2O_3 teórico e do Al_2O_3 medido. Este termo é utilizado para todas as medidas realizadas para determinação da expansão térmica de materiais. A tabela abaixo simula uma correção segundo a equação 17 acima.

Tabela 4 – Simulação de uma correção

Temp. (°C)	$\Delta l/l_0 \times 10^{-5}$ Al ₂ O ₃ teórico	$\Delta l/l_0 \times 10^{-5}$ Al ₂ O ₃ medido	$\Delta l/l_0 \times 10^{-5}$ Δ correção	$\Delta l/l_0 \times 10^{-5}$ sem correção	$\Delta l/l_0 \times 10^{-5}$ corrigida
25	3,04	1,32	1,72	2,43	4,15
50	19,26	13,1	6,16	16,23	22,39
75	36,74	28,38	8,36	33,54	41,9
100	54,83	47,08	7,75	54,26	62,01
125	73,01	69,72	3,29	79,52	82,81
150	91,28	93,92	-2,64	106,68	104,04
175	100,976	118,11	-8,35	133,98	125,63
200	128,59	142,50	-13,91	161,2	147,29
225	147,86	167,00	-19,14	188,53	169,39
250	167,48	191,15	-23,67	215,99	192,32
275	187,36	215,03	-27,67	243,41	215,74
300	207,37	239,02	-31,65	270,83	239,18
325	227,43	262,75	-35,32	298,72	263,4

A curva de correção deve ser realizada utilizando-se um padrão que possua a sua dilatação conhecida, utiliza-se geralmente um padrão de alumina. Nos softwares atuais esta correção é feita automaticamente com o arquivamento de uma curva de correção que pode ser utilizada para vários experimentos. Deve-se notar que as condições de realização da curva de correção devem ser as mesmas do ensaio. A taxa de aquecimento, fluxo de gás, tamanho do corpo de prova, devem ser iguais para que não haja a somatória de efeitos contrários. A figura 5 considera uma típica dilatometria com correção.

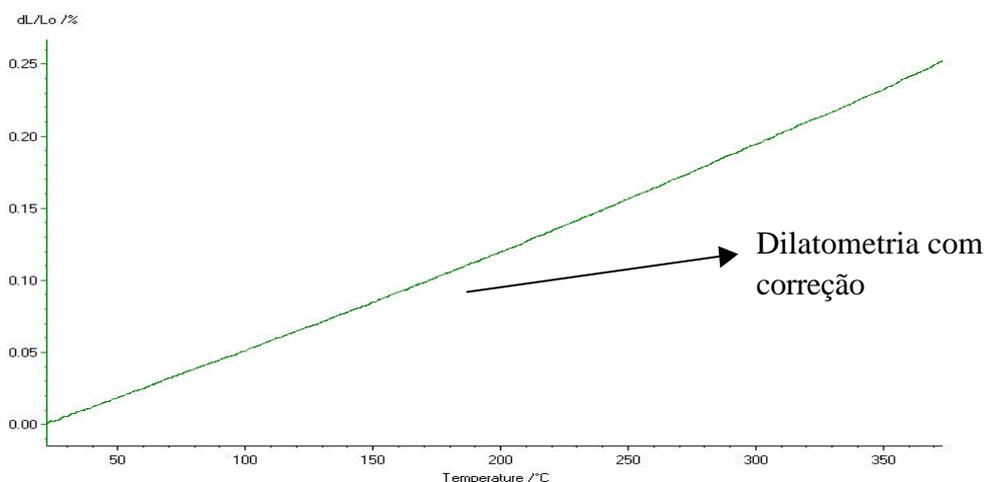


Figura 5 – Típica dilatométrica com correção do equipamento.

3.3. Calibração do Equipamento

Alguns padrões de referência são medidos para comparação de valores. São eles: alumina, safira, platina, tungstênio e sílica fundida. A variação do equipamento é acompanhada normalmente a cada três meses. Os mais utilizados para calibração no setor cerâmico são os padrões de alumina, safira e sílica fundida.

Tabela 5 – valores de coeficientes de expansões térmica lineares médios [8]

Padrão	a (25 a 325°C) °C⁻¹
Alumina	$7,48 \times 10^{-6}$
Safira	$6,87 \times 10^{-6}$
Platina	$9,29 \times 10^{-6}$
Sílica fundida	$0,58 \times 10^{-6}$

Admitem-se diferenças de até 5% entre valores do coeficiente de dilatação térmica linear na faixa usual da cerâmica que está acima de $5 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ [2] Quando se realizam experimentos com dilatométrica deve-se tomar o cuidado de utilizar sempre o mesmo dilatômetro para a medição. O uso de equipamentos distintos pode ocasionar

diferenças que são prejudiciais para a comparação de resultados. No caso da avaliação do acordo esmalte/suporte é imperativo o uso de somente um dilatômetro para a avaliação das expansões destes materiais.

As normas apresentam diferenças de até 15% nos valores, para casos em que $\alpha < 5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, ou menores valores do coeficiente de dilatação. Para chegarmos num valor próximo ao coeficiente de expansão da sílica fundida deve-se utilizar uma taxa de aquecimento de 3°C/min; já para chegarmos num valor próximo ao coeficiente da alumina pode-se utilizar uma taxa de 10 °C/min sem problemas de grandes diferenças de valores.

3.3.1 Calibração da temperatura

Para a correta determinação das temperaturas de transição vítrea e ponto de amolecimento deve-se calibrar o dilatômetro com relação à temperatura. Para isto são utilizados padrões que possuem transformações de fase conhecidas como, por exemplo, a fusão. São comumente utilizados os metais que apresentam fusões congruentes e bem definidas como mostra a tabela 6. (9)

Tabela 6 – Temperaturas de fusão de alguns metais

Metal	Temperatura de fusão teórica (°C)
Índio	156,6
Prata	961,8
Ouro	1064,2
Alumínio	660,3
Estanho	231,9
Níquel	1455,0
Zinco	419,5

Para a realização do ensaio de calibração de temperatura coloca-se o metal no lugar da amostra, ou seja, entre a haste de medição e o anteparo. O principal cuidado é que o termopar de medição deve ser posicionado conforme a medição usual, já que se está procurando a calibração da temperatura. O ensaio deve ser realizado com as mesmas condições (taxa de aquecimento e atmosfera do forno) de um ensaio de rotina.

Como elementos metálicos possuem pontos de fusão definidos é possível a realização de ensaios de calibração e correção de temperatura dos termopares. Quando ocorre a fusão do metal, a viscosidade deste diminui; implicando um sinal imediato no dilatômetro. Esta mudança abrupta na curva dilatométrica indica a fusão do elemento metálico que pode ser comparada com a fusão teórica. Atualmente os softwares possibilitam a correção automática de temperatura com a realização de uma curva de calibração de temperatura com vários metais para uma grande faixa de temperatura.

4. MEDIÇÃO DO ESTADO DE TENSÕES A QUE ESTÁ SUBMETIDO O ESMALTE

[10] [11]

4.1 Ajustando Vidrados a Corpos Cerâmicos [12] [13]

No ajuste de vidrados a corpos cerâmicos, as condições de produção e serviço devem ser consideradas. Testes de gretamento para produtos esmaltados para uso em diferentes tipos de serviço são descritos, e novos dados são relacionados para o ajuste entre vidrados e corpos cerâmicos.

O ajuste entre um esmalte e uma peça cerâmica pode ser definido pela seleção de um vidrado que não trinque e nem lasque durante as condições de produção e, após, nas condições de utilização. Um vidrado está ajustado a um corpo cerâmico em certas condições de fabricação e utilização, mas falha quando estas condições são alteradas. Peças cerâmicas porosas esmaltadas, por exemplo, podem trincar mais facilmente quando estão expostas às condições do tempo, mas permanecem livres de trincas quando são utilizadas internamente em condições mais secas. Um vidrado, além disso, está melhor adaptado a uma peça se esta foi queimada em uma atmosfera oxidante.

4.2. Teste do Revestimento Cerâmico de Parede

Hagar e Schofield utilizaram um azulejo para determinar as tensões entre o vidrado e a massa. Uma peça de 10x5x0,5 cm, pode ser utilizada em conjunto com um aparelho de medição de curvaturas. A primeira medição de curvatura é realizada com a

peça sem esmalte, após, a peça é esmaltada em um dos lados e queimada. Após a queima, é realizada novamente a medição da curvatura da peça. Se a curvatura da peça esmaltada é côncava o esmalte está sob tensão, portanto, sujeito a trincar. Caso a curvatura seja convexa o esmalte estará sob compressão e sendo esta muito grande, pode haver lascamento do esmalte. Compressões médias são desejáveis, pois haverá uma certa expansão por umidade que pode assim ser compensada, não ocorrendo trincas no esmalte. A expansão por umidade colocaria o esmalte a um estado de tração, por isso o grande risco de trincas.

Este método é relativamente simples, pois podem ser medidas várias amostras por queima com uma certa rapidez. Este teste pode ser realizado somente para processos de bi - queima, para processos de monoqueima, a queima do corpo de prova à verde poderia introduzir alguns erros de avaliação.

4.3. Teste da Resistência

Vários investigadores demonstraram que o vidrado influencia na resistência mecânica de corpos cerâmicos. Foram utilizados testes de força em barras esmaltadas no ajuste de um corpo a um vidrado. Com a adição de um componente que produz elevada dilatação térmica o corpo cerâmico foi variado de uma expansão baixa, que causa trincas; a uma expansão elevada, que causa lascamentos. As barras esmaltadas com 20% deste elemento são as mais resistentes, o que indica que o ajuste está correto. Caso o esmalte esteja em tração ou compressão, há a tendência de enfraquecimento do corpo; a resistência é maior quando o vidrado não está nem sob tração nem sob compressão. De uma maneira geral, a composição do vidrado deve ser variada para um certo corpo cerâmico e, o vidrado que produzir a peça cerâmica

esmaltada mais resistente será aquele que possuirá o melhor ajuste. Havendo a variação das composições do esmalte e da massa deve ser escolhida aquela que possui a maior resistência.

Para produtos porosos, antes do teste de resistência, deve haver a passagem dos corpos de prova em uma autoclave sob vapor de água. Isto simula a expansão por umidade que deve ser descontada no ensaio de resistência.

Este teste pode ser realizado em processo de bi -queima e monoqueima, mas um grande número de corpos de prova devem ser testados. A grande vantagem refere-se a medição direta do ajuste entre o esmalte e o corpo cerâmico.

4.4. Método Microscópico

Uma seção bastante grossa é cortada da peça perpendicularmente a superfície esmaltada. Esta é montada numa lâmina de vidro e examinada sob luz polarizada com um prato de gesso. Um vidroado sem tensões deve ser isotrópico, enquanto que um vidroado sob tensão deve ser anisotrópico. A birrefringência causada pelo esmalte sob tensão é medida com um compensador de Berek. O raio é alinhado nos diferentes quadrantes. Caso o quadrante mude para a cor azul, o vidroado está sob tração; caso o quadrante mude para cor amarela este está sob compressão; uma mudança para a cor rosa geralmente indica ausência de tensões. Embora este teste seja satisfatório para vidroados transparentes ele não pode ser utilizado para vidroados opacos e engobes.

4.5. Estimativa Utilizando-se as Curvas Dilatométricas do Esmalte e do Suporte Cerâmicos

A figura 6 abaixo mostra um exemplo de curva de acoplamento com as dilatometrias do esmalte e da massa sobrepostas na temperatura de acoplamento.

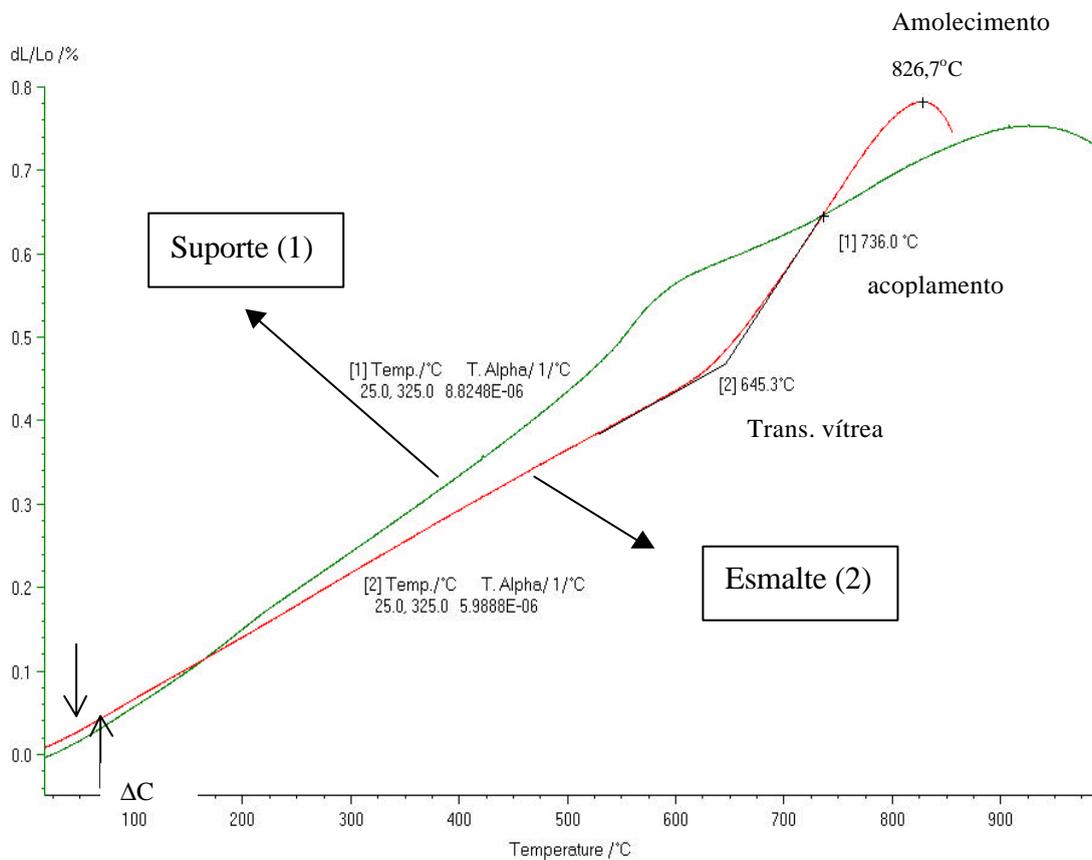


Figura 6 - Sobreposição das dilatometrias do esmalte e da massa queimados.

O ponto de cruzamento das curvas dilatométricas é chamado de temperatura de acoplamento efetivo (T_a), refere-se a média aritmética da temperatura de transição vítrea com a temperatura de amolecimento do esmalte. Com este gráfico pode-se obter algumas informações com relação ao estado de tensões do sistema esmalte e suporte cerâmicos. Neste caso na faixa de temperaturas baixas o esmalte e o suporte apresentam coeficientes de dilatação térmicos parecidos apresentando o esmalte,

teoricamente, um estado de tensões nulo. Considerando-se o caso ideal; esmalte e suporte apresentando a mesma taxa de resfriamento (mesma perda de calor) e não considerando a interação da interface.

Algumas definições sobre as temperaturas características: [13]

a) Temperatura de Transição Vítreo (T_g) [1] [14]

Corresponde no gráfico da figura 6 a temperatura de 645,3 °C que é a inflexão da curva naquela temperatura. É a primeira temperatura em que ocorre a diminuição da viscosidade do esmalte. É nesta temperatura que começam a acontecer às relaxações de tensões acumuladas do ciclo térmico. Histórias térmicas diferentes produzem temperaturas de transição vítreo diferentes.

Em uma escala molecular, o estado vítreo pode ser visto como um líquido congelado. Muitos líquidos podem ser super-resfriados, ou seja, são atingidas temperaturas inferiores a temperatura de fusão/congelamento. Neste caso é formado um líquido metaestável. De acordo com a taxa de resfriamento deste, pode ser formada uma fase sólida estável ou metaestável. Em alguns casos, entretanto, quando há uma taxa muito elevada de resfriamento, não ocorre a cristalização. Neste caso a viscosidade do líquido metaestável aumenta com o resfriamento tornando a mobilidade molecular muito lenta para a formação de uma conformação molecular característica de um líquido super-resfriado. Esta conformação produz o estado vítreo, que é um estado em que a conformação molecular é congelada e é típica de um líquido superaquecido. Do ponto de vista mecânico (dureza, por exemplo), entretanto; o estado vítreo é caracterizado como um sólido. O processo de formação de formação de vidro é chamado de vitrificação. Está claro pelo que foi exposto acima, que o estado vítreo é um estado fora do equilíbrio. A temperatura em que o líquido super-resfriado

transforma-se de um estado líquido para um estado vítreo é chamada de temperatura de transição vítrea, geralmente indicada pelo símbolo T_g . A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento. Caso aconteça um resfriamento lento uma menor transição vítrea é observada em comparação a um material que tenha sido resfriado rapidamente.

b) Temperatura de Amolecimento (T_a)

É a temperatura de 826,7°C na curva dilatométrica apresentada na figura 6. Corresponde fisicamente a temperatura em que a haste do dilatômetro começa a deformar o corpo de prova devido à baixa viscosidade deste.

c) Temperatura de Acoplamento

Temperatura média entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de amolecimento (Na figura 6 corresponde a 736 °C). No resfriamento da peça é o marco entre o estado zero de tensões e as tensões compressivas ou trativas. A partir desta temperatura começam a aparecer diferentes tensões, pois abaixo desta o esmalte está totalmente aderido a massa. A temperaturas superiores o esmalte está com uma viscosidade que permite a absorção de qualquer força realizada não havendo nenhuma tensão residual.

d) DC

Corresponde a diferença de retração entre o esmalte e o suporte na temperatura ambiente, conforme a figura 7 abaixo.

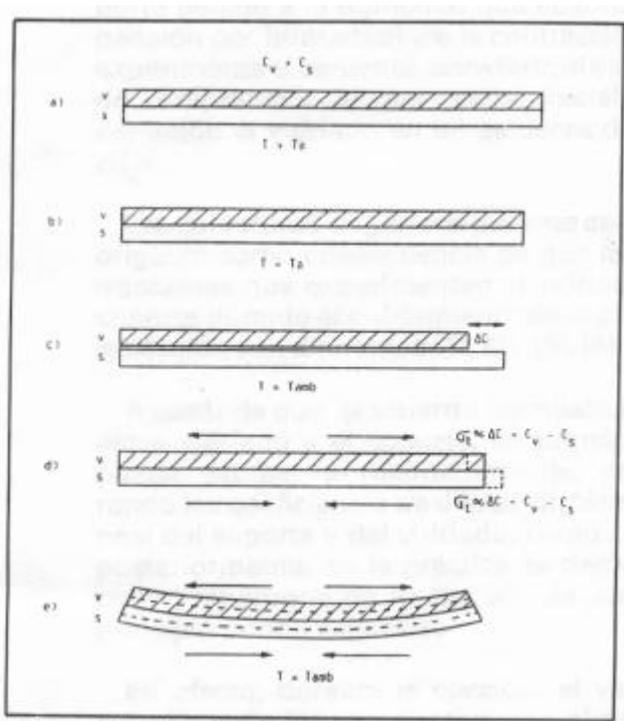


Figura 7 – Esmalte com retração superior ao suporte cerâmico [2]

Neste caso $\Delta C > 0$ e o esmalte está sob tração.

A figura 8 abaixo apresenta a situação desejável para esta diferença.

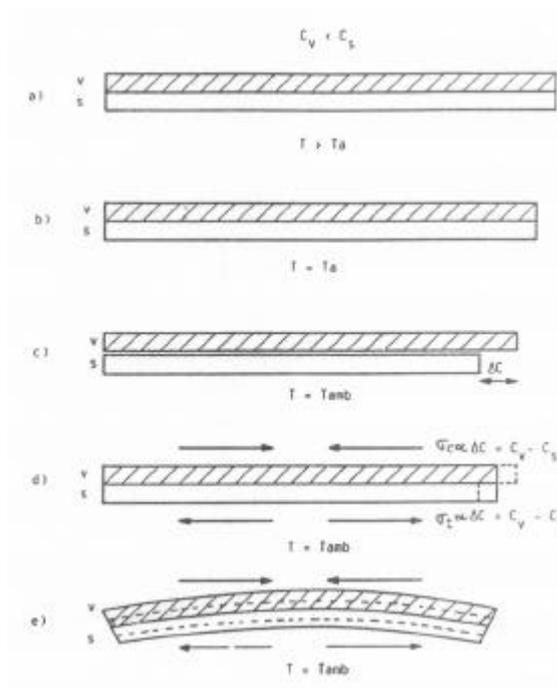


Figura 8 - Esmalte com retração inferior ao suporte cerâmico.[2]

Neste caso $DC < 0$ e o esmalte está sob compressão.

Ressalta-se que grandes diferenças de expansão, ou seja, grandes DC produzem as tensões que determinarão o perfeito ajustes entre as duas partes.

4.6. Método do Anel Esmaltado

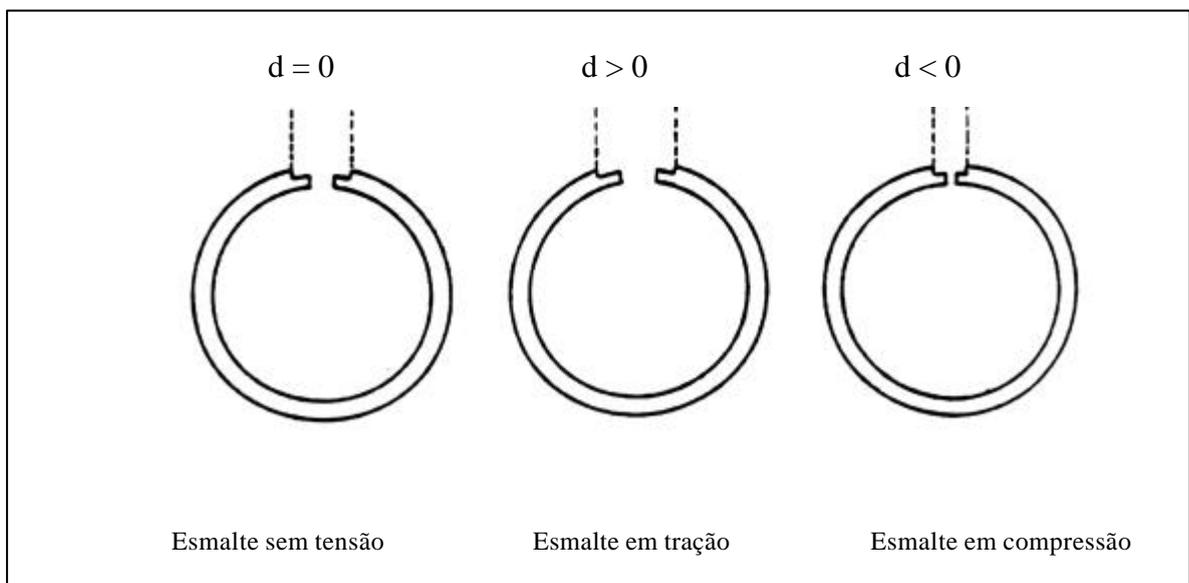


Figura 9 – Diagramas de anéis esmaltados [10] [15] [16][17] [18]

O método baseia-se na variação de distância entre as extremidades livres de um anel que foi esmaltado em uma de suas superfícies. Quando a peça é aquecida, de acordo com as tensões esmalte/suporte, ocorre o afastamento, significando tração sobre o esmalte ou a aproximação das mesmas com o esmalte estando sobre compressão, conforme figura 9 acima apresentada.

Vantagens:

- Rapidez e sensibilidade
- Permite que os resultados sejam expressos de acordo com um ciclo industrial

Desvantagens:

- Pode ser aplicado somente para massas de colagem
- A precisão é inferior a outros métodos

4.7. Método Steger [10] [19] [20] [21][22]

O método baseia-se na medição da variação da curvatura de uma peça esmaltada na sua parte central que já tenha sido submetida a um ciclo de queima. As curvaturas das peças estão intimamente ligadas ao estado de tensões a que estas estão submetidas. A figura 10 mostra o aparato de medição do acoplamento esmalte suporte.



Figura 10 – Tensiômetro de Steger – Vista Geral

O corpo de prova é colocado no aparelho com uma de suas extremidades engastada, estando a outra livre. A figura 11 apresenta o engaste.

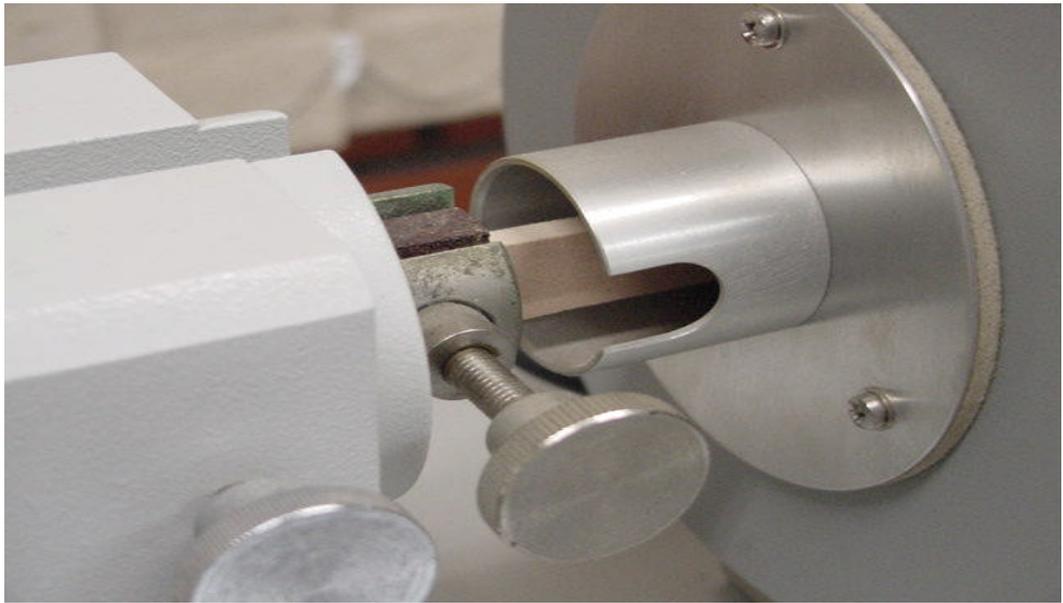


Figura 11 – Engaste do corpo de prova

A figura 12 mostra a extremidade livre com o engate do sensor de deslocamento.

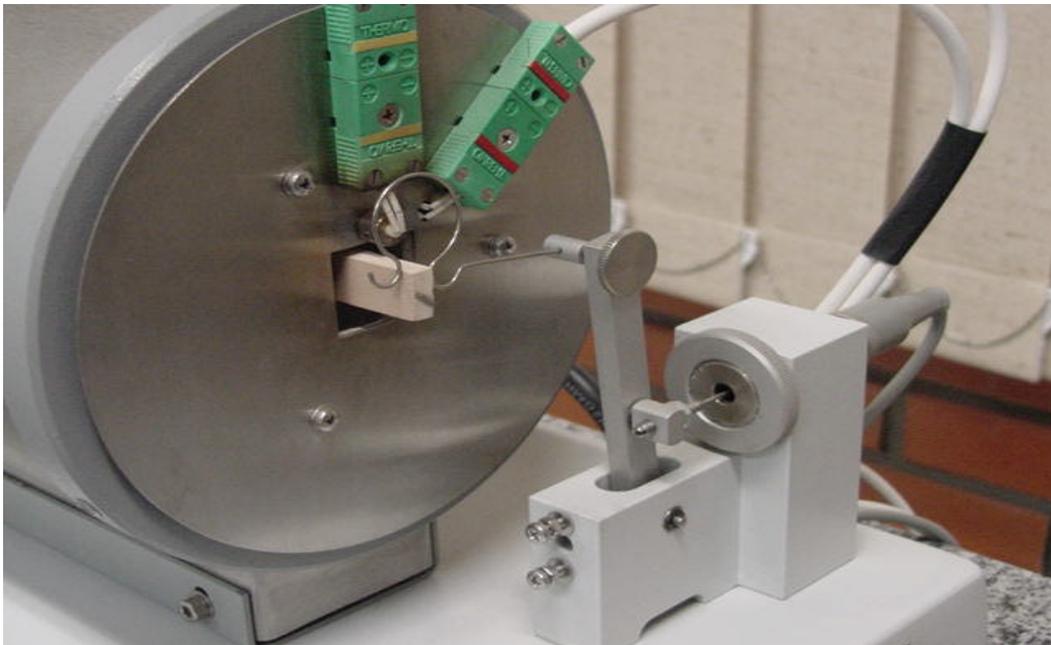


Figura 12 – Extremidade livre da peça

A peça tem forma retangular com uma faixa esmaltada no centro. As dimensões são de 30cm para a peça e de 15cm para a faixa esmaltada. A altura de esmalte deve ser controlada, pois esta determina o estado de tensões.

A parte esmaltada da peça deve estar dentro do forno sujeita a um programa de temperatura controlado.

A extremidade da peça fica em contato com uma braçadeira que está ligada a um sensor de deslocamento que transmite o sinal para a estação de tratamento dos dados. O programa de temperatura do forno que se utiliza habitualmente é o seguinte:

Aquecimento até uma temperatura de 900°C com uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Patamar de 5 minutos na temperatura máxima e resfriamento até a temperatura ambiente com uma velocidade de resfriamento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A figura 6 mostra o registro de duas curvas uma com a dilatometria. Convencional e outra com o tensiômetro de Steger.[3]

Figura 13 – Steger x dilatometrias de esmalte e suporte

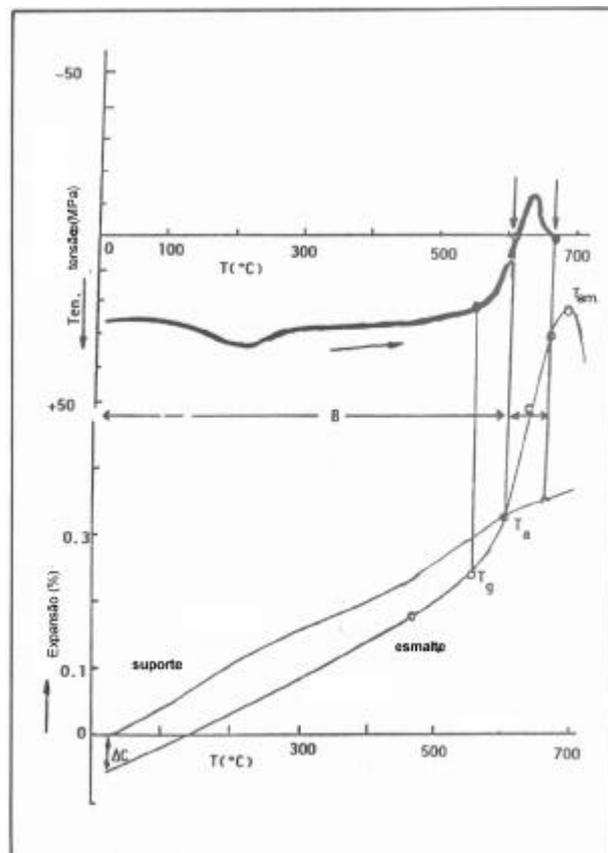


Figura 13 - Típico acoplamento incorreto entre o suporte/esmalte [3]

A figura 13 acima representa um típico caso em que o esmalte está sujeito a um esforço de tração. A linha que passa pela temperatura acoplamento corresponde ao estado livre de tensões. Neste momento o esmalte está com a viscosidade baixa o suficiente para que qualquer mudança de dimensão do suporte ocorra o alívio da tensão. Este ponto é utilizado para caracterizar a linha base acima da qual temos esforços compressivos e abaixo trativos.

Este ponto é o chamado acoplamento efetivo do esmalte na peça; esta temperatura é a mesma já calculada utilizando-se as curvas dilatométricas separadas.

T_g corresponde à temperatura de transição vítrea do esmalte; a partir desta temperatura (no resfriamento) ocorre à solidificação definitiva do esmalte mudando o estado de tensões do sistema esmalte/suporte. Nesta temperatura começam a aparecer os esforços que podem causar danos a peça esmaltada, já que não existe mais a possibilidade de relaxamento de tensões. O esmalte não absorve as diferenças de dilatação existentes.

Na temperatura ambiente pode-se observar que o esmalte está submetido à tração, situação indesejada para este sistema.

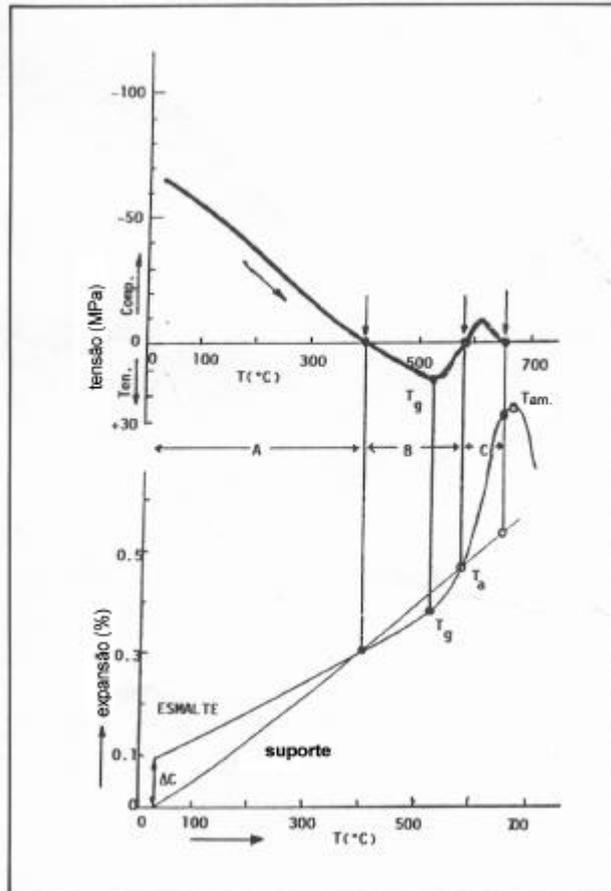


Figura 14 - Típico acoplamento correto entre esmalte/suporte [3]

Na figura 14 representada acima ocorre o caso em que o esmalte está submetido à compressão. O coeficiente de expansão térmica linear do suporte é menor comparado ao esmalte. A temperatura ambiente a parte esmaltada da peça, se não estivesse aderida ao esmalte, teria uma dimensão maior. Como o esmalte está aderido, acontecem os esforços de compressão sobre o esmalte, neste caso, desejados.

4.7.1. Medição experimental de STEGER (Equipamento CTC)

A figura 15 mostra uma medição de uma curva de tensões típica de uma peça que tem o seu esmalte sujeito à compressão realizada no tensiômetro STEGER 402 EP.

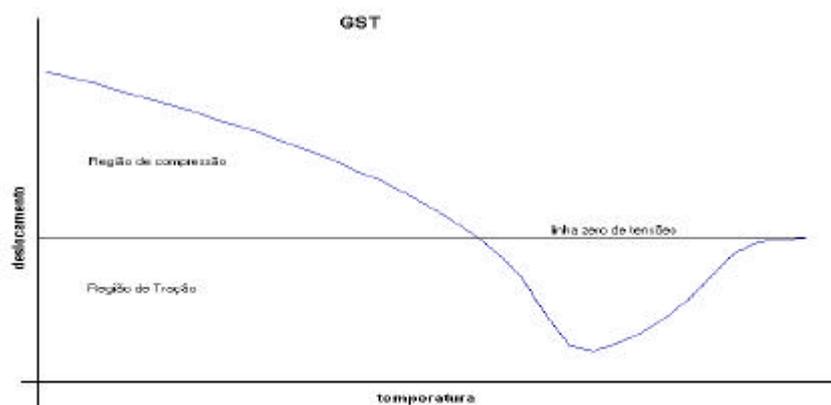


Figura 15 – Curva de Steger obtida no CTC

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização dos ensaios foram utilizados os equipamentos térmicos pertencentes ao laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais do Centro de Tecnologia em Cerâmica situado em Criciúma.

O trabalho foi realizado com os equipamentos de Dilatometria e GST (glaze stress tester), modelo 402 EP Netzsch Gerätebau GmbH.

Foram utilizados dois dilatômetros Netzsch modelos 402-C e 402 PC com temperatura máxima de 1600°C e 1200°C respectivamente.

5.1. Ensaio Dilatométrico

1ª Etapa

Determinação da incerteza de medição tipo A do dilatômetro na determinação do coeficiente de expansão térmica linear de um esmalte. [23] [24] [25] [26] [27]

Foram preparados 10 corpos de prova de um mesmo esmalte para avaliação da variação dos resultados considerando a preparação destes no ensaio dilatométrico.

A preparação dos corpos de prova foi realizada segundo procedimento descrito na norma ASTM C 372 94 [5]. A amostra foi submetida a um ciclo térmico compatível com sua aplicação industrial. Após o amolecimento e resfriamento esta foi seccionada para atingir as dimensões de trabalho do dilatômetro. Ressalta-se que o dilatômetro 402C foi calibrado e corrigido com um padrão de alumina e o Dilatômetro 402 PC teve a sua correção e calibração realizada com um padrão de safira.

2ª Etapa

Inicialmente houve a avaliação do método Steger considerando-se inclusive a preparação dos corpos de prova. Foram realizados 10 ensaios com corpos de prova preparados individualmente.

Confecção dos corpos de prova para o STEGER:

As bases cerâmicas foram esmaltadas e queimadas em temperaturas compatíveis com o ciclo industrial. Houve o seccionamento em forma de retângulos com 30 cm de comprimento e 3cm de largura com uma faixa de 15 cm esmaltada no centro. A altura desta faixa foi controlada em torno de 3 mm.

A peça foi queimada inteira para depois ser retirada a porção da camada de esmalte até a formação do corpo de prova. É necessário esclarecer que a tentativa de elaboração do corpo de prova foi realizada de uma maneira tecnológica a fim de possibilitar o preparo da amostra na própria indústria. A idéia inicial foi de que os corpos de prova já chegariam preparados pelos próprios clientes de acordo com um padrão pré-estabelecido. A figura 16 abaixo representa a forma de aplicação do esmalte sobre o corpo de prova.



Figura 16 – Aplicação do esmalte sobre o suporte

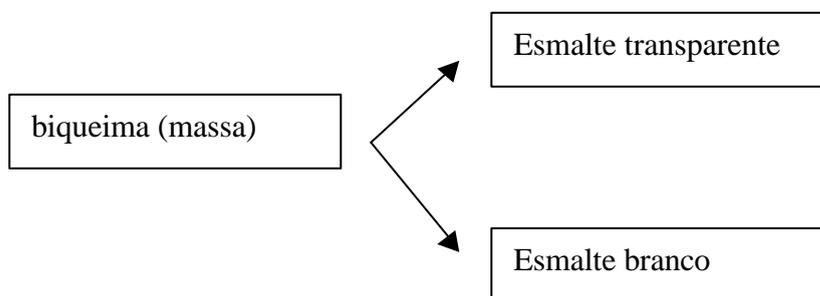
Após esta esmaltação houve o seccionamento para a formação do corpo de prova propriamente dito que está na figura 17.



Figura 17 – Corpo de prova para o Steger

3ª Etapa

Mantendo-se a base houve a variação dos esmaltes utilizados industrialmente para o processo de biqueima. O esquema abaixo mostra a experimentação proposta:



Dados sobre a aplicação do esmalte:

A aplicação foi realizada com um instrumento típico utilizado para a liberação visual de esmaltes pela indústria cerâmica e, neste primeiro teste, a aplicação

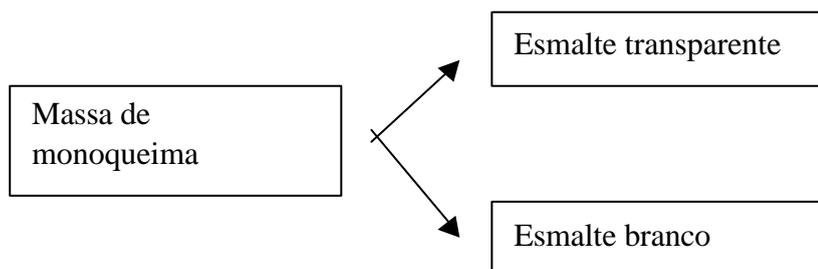
procedeu-se com a espessura da camada sendo compatível com a industrial. Visando a maior otimização do processo de preparação. O coeficiente de expansão térmica linear da massa utilizada foi de: $7,34 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

O α do esmalte transparente utilizado foi de: $6,67 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, com ponto de amolecimento igual a $770,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

O α do esmalte branco utilizado foi de: $6,57 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, com ponto de amolecimento igual a $751,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4ª Etapa

A fim de aumentar resolução dos resultados dos ensaios de Steger foram preparados corpos de prova na indústria com uma camada de esmalte maior que a aplicada normalmente, a avaliação foi novamente realizada com cunho tecnológico, ou seja, a própria indústria assumindo a preparação das amostras. A aplicação foi realizada conforme a 3ª etapa.



Os dados das amostras são os seguintes:

α da massa de monoqueima = $6,99 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

α do esmalte transparente igual a $5,56 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, ponto de amolecimento igual a $820,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$

α do esmalte branco igual a $5,97 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, ponto de amolecimento igual a $976,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Resultados dos ensaios dilatométricos

Tabela 7 – Ensaio dilatométricos

Amostra	α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Transição Vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de amolecimento ($^{\circ}\text{C}$)
1	$5,61 \times 10^{-6}$	613,2	719,3
2	$5,55 \times 10^{-6}$	616,0	721,3
3	$5,61 \times 10^{-6}$	614,4	726,2
4	$5,66 \times 10^{-6}$	614,7	706,3
5	$5,59 \times 10^{-6}$	615,4	716,8
6	$5,56 \times 10^{-6}$	614,3	715,3
7	$5,66 \times 10^{-6}$	617,2	705,8
8	$5,60 \times 10^{-6}$	615,0	716,8
9	$5,59 \times 10^{-6}$	615,1	717,8
10	$5,58 \times 10^{-6}$	614,1	712,3
Desvio padrão	$0,037 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$1,1^{\circ}\text{C}$	$6,3^{\circ}\text{C}$

6.1.1 Coeficiente de expansão térmica linear

O valor registrado na tabela 7 para o desvio padrão entre as medidas é de $0,037 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$. (Industrialmente o valor deste desvio seria fornecido por $0,37 \times 10^{-7} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$).

A título de comparação, realizando-se vários experimentos com o mesmo corpo de prova, por exemplo, o padrão de alumina; chega-se a valores de desvio bem menores. O α da alumina teórico é $7,48 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ e em um dos experimentos de rotina realizados no CTC o registro deste dado é de $7,51 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$. A preparação do corpo de prova teve significativa parcela no aumento do desvio padrão dos resultados. Considerando-se 2δ teríamos um valor de $0,074 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ou ainda $0,74 \times 10^{-7} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ que

representaria pelo menos 95% das medidas e seria uma boa aproximação para a incerteza de medição do método.

6.1.2 Transição Vítreá

A transição vítreá apresentou um valor de $1,1 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o desvio padrão das medidas.

A transição vítreá, já discutida anteriormente, é relativa a uma faixa de valores e por definição deve ser identificada pela intersecção das tangentes anteriores e posteriores a mudança expansão do vidro. Este é o principal motivo da pequena variação dos resultados já que estas duas retas representam uma média de valores. O registro desta temperatura não está na dependência de amplificação de ruídos de sinal que geralmente podem ocorrer na análise de curvas derivativas. Considerando-se 2δ o valor do desvio é de $2,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ que consideraria 95% dos casos com uma boa utilidade industrial.

6.1.3 Ponto de Amolecimento

O valor encontrado para o desvio padrão foi de $6,3 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. O dado é superior à transição vítreá. Algumas considerações podem ser feitas, pois a medição do ponto de amolecimento parece ser mais suscetível a influências da preparação do corpo de prova como comprimento e diâmetro deste. Além disto, o software para o cálculo da temperatura de amolecimento considera o ponto de derivada mínima. Quando se realiza tal consideração podem ocorrer algumas diferenças relativas a grande tendência de aumento de ruídos de sinal. A curva derivativa aumenta significativamente

este sinal e qualquer variação da curva pode, nas temperaturas próximas ao amolecimento, identificar este ponto com uma grande variação de resultados. Uma forma de prevenir este problema é fazer a determinação deste ponto pela temperatura de On Set da curva, ou seja, a intersecção das retas tangentes anteriores e posteriores ao amolecimento. Esta determinação possibilita a determinação com uma maior precisão por considerar um maior número de pontos e a sua média. Este fato pode explicar o menor desvio entre medidas da temperatura de transição vítrea em relação à temperatura de amolecimento.

6.2 Resultados dos Ensaio Realizados no GST Avaliação do Procedimento de Preparação dos Corpos de Prova para o Equipamento GST

6.2.1. *Curvas de Steger para os sistemas esmalte transparente/branco e massa de bi-queima com espessura de camada a nível industrial.*

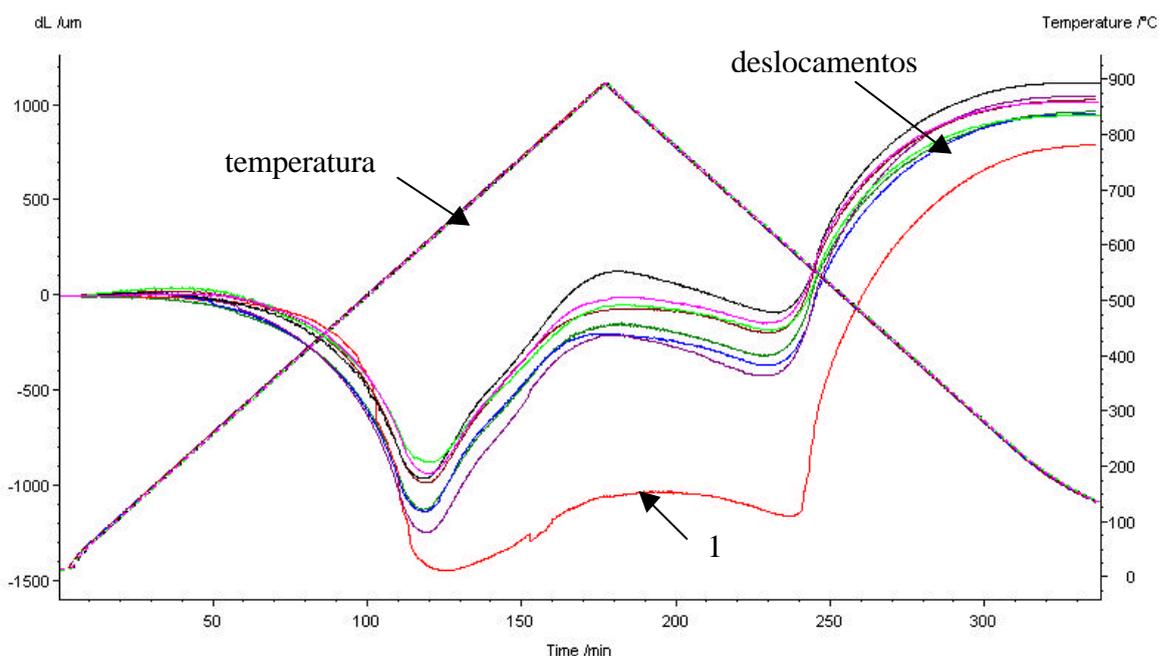


Figura 18 – Resultados de deslocamentos (indiretamente tensões) para um esmalte transparente em um suporte de biqueima

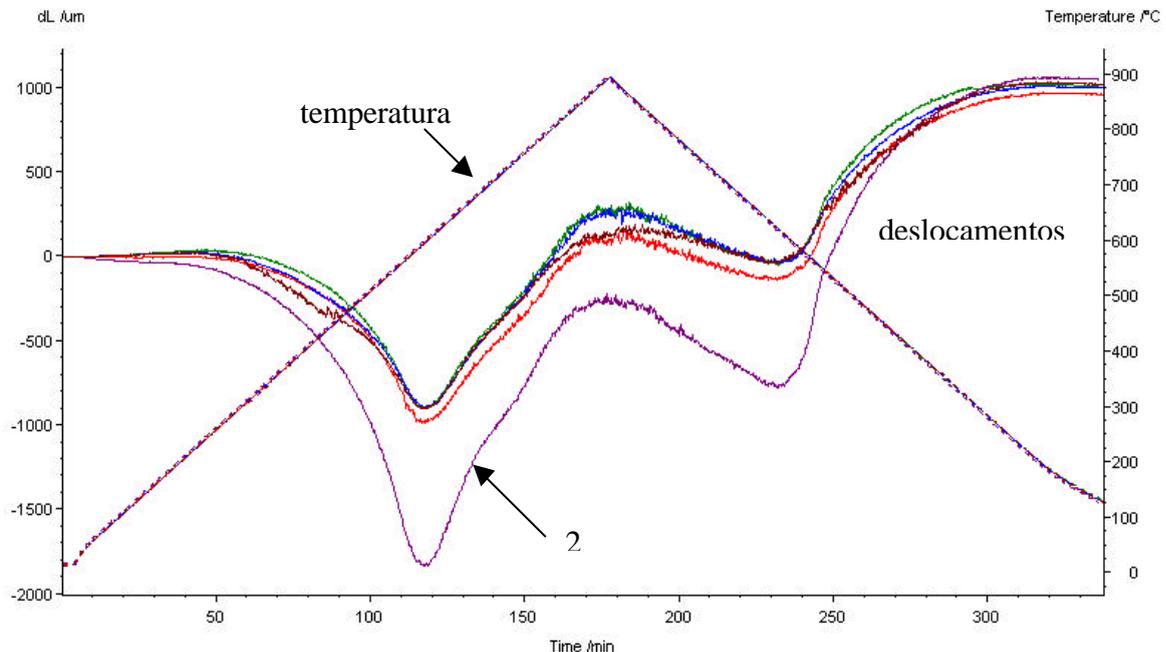


Figura 19 - Resultados de deslocamentos (tensões) para um esmalte branco para um suporte de biqueima

As figuras 18 e 19 acima mostram a primeira tentativa de medição das tensões em alguns corpos de prova. A figura 18 apresenta o acoplamento de um esmalte transparente com uma massa de biqueima. A figura 19 por outro lado, apresenta o acoplamento de um esmalte branco com uma massa de biqueima. Nota-se, nestas duas figuras que nesta primeira tentativa já foram identificadas algumas dificuldades para a realização deste ensaio. A aplicação do esmalte sobre o suporte foi realizada conforme o procedimento industrial que geralmente é utilizado para controle de esmaltes. É visto na figura 17 que existe uma grande variação de resultados que pode ser explicada justamente pela grande variação de espessuras de aplicação. Como a concepção do equipamento é a medição de tensões entre o esmalte e o suporte qualquer variação, seja na espessura do esmalte, seja na espessura do suporte; implica uma diferenciação entre resultados de uma mesma amostra.

Outra observação que pode ser feita é que como a espessura do esmalte aplicado foi pequena – nível industrial – houve prejuízo para a resolução do ensaio. A

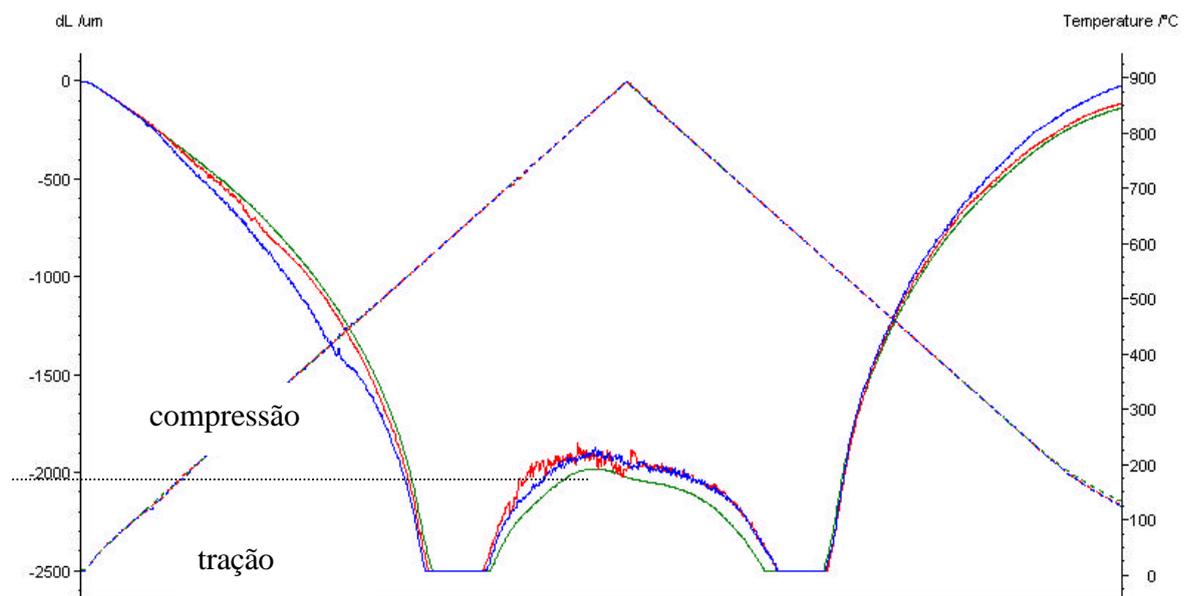
temperatura em que ocorrem tensões nulas não pôde ser identificada com exatidão. Para os próximos experimentos foi aplicada uma camada maior de esmalte para o aumento da resolução do equipamento.

As curvas identificadas com os números 1 e 2 nas figuras 17 e 18 respectivamente foram os piores resultados. Para a explicação destes foi feita à medida de espessura média dos corpos de prova. Os resultados confirmaram que justamente estes dois corpos de prova eram aqueles que possuíam a menor espessura. A influência desta é muito grande nos resultados, conforme informa à equação que relaciona o raio de curvatura da peça com a espessura e comprimento da peça.

$$D = (1/8) \times (L^2/h) \times K_r \times \Delta C \quad (18)$$

6.2.2. Curvas de Steger para o sistema esmalte transparente/branco e suporte de monoqueima com espessura de esmalte maior que a Industrial

A figura 20 abaixo mostra o ensaio Steger realizado com um esmalte de monoqueima transparente. Para o aumento da resolução do equipamento a espessura da camada de esmalte foi aumentada.



Pôde-se observar que houve um aumento de resolução no sinal de saída do equipamento. Além disso, comparando-se com os resultados anteriores das figuras 17 e 18 houve uma menor dispersão dos resultados. O aumento de resolução pode ser explicado pelo aumento da espessura da camada de esmalte já a diminuição da dispersão é explicada por um maior cuidado na confecção do corpo de prova, ou seja, não houve grande variação na espessura do esmalte. O esmalte neste sistema está sob compressão à temperatura ambiente condição desejada para o não aparecimento de trincas. Industrialmente este sistema suporte/esmalte está fornecendo bons resultados.

Outra observação que pode ser feita é com relação à histerese do ensaio, neste caso não houve este fenômeno. Tanto o aquecimento quanto o resfriamento apresentaram curvas parecidas. Neste ensaio a histerese depende de alguns fatores como a razão de aquecimento e resfriamento, formulação do esmalte e reações de interface que por ventura ocorram.

Como a razão de aquecimento e resfriamento é muito baixa há a possibilidade de ocorrerem cristalizações no esmalte, principalmente no resfriamento lento. Estas cristalizações modificam as características do esmalte e, por conseguinte, alteram a relação de tensões modificando a curva no resfriamento. A formulação do esmalte é muito importante por que dependendo de sua constituição há uma maior ou menor facilidade de ocorrerem cristalizações que alteram significativamente as curvas de Steger.

As reações de interface podem modificar as características do sistema esmalte/suporte acarretando alguma histerese.

A temperatura em que não há mais tensões, ou seja, o esmalte está com a viscosidade suficientemente baixa para que não sofra influências da retração ou expansão do suporte pode ser identificada, neste caso, em torno de 829°C, esta temperatura será melhor discutida nos próximos itens.

Na figura 21 abaixo é vista a curva de Steger de um esmalte branco acoplado a um suporte de monoqueima. Devemos ressaltar que os suportes apresentados na figura 19 e 20 são iguais.

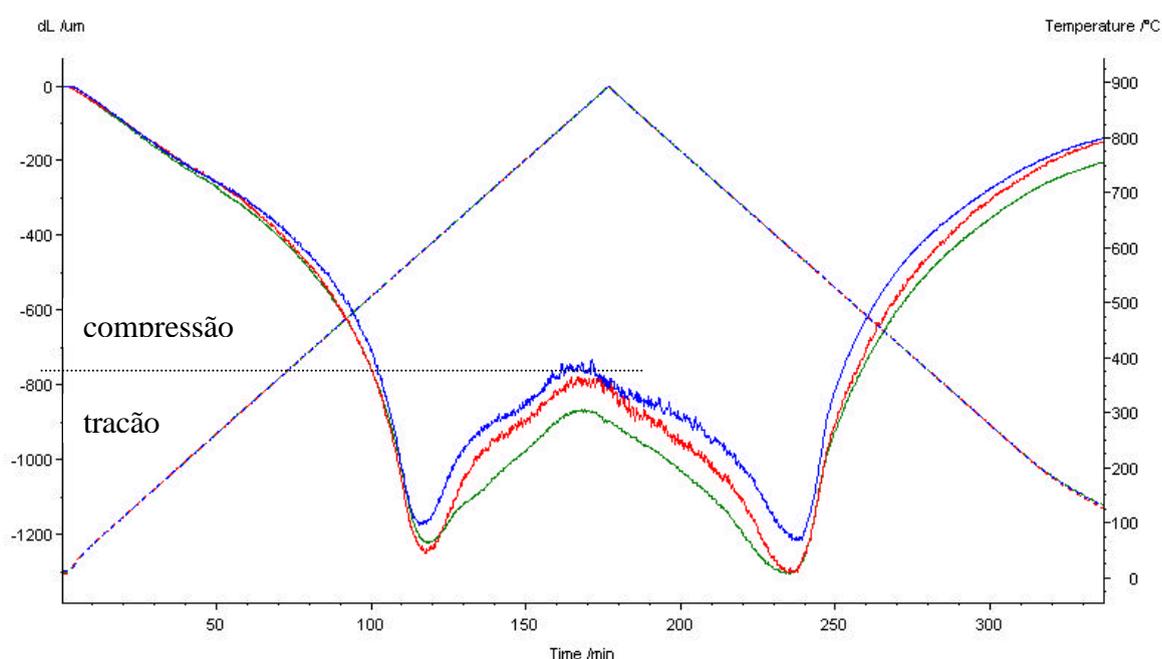


Figura 21 – Curva de Tensões para um esmalte branco de monoqueima.

Como não houve mudança no suporte pode-se visualizar a diferença entre os ensaios das figuras 19 e 20. No ensaio realizado com o esmalte branco este apresentou estar sob uma compressão menor à temperatura ambiente. Geralmente quando isto acontece há menor probabilidade de ocorrerem trincas no esmalte. Este ensaio apresentou, também, dispersão nos resultados provavelmente devido a não homogeneidade das camadas. Deve ser destacado que há uma faixa de compressão ótima para que não ocorram defeitos que deve ser determinada para cada sistema não

havendo uma faixa estipulada. Neste caso, mesmo havendo compressão, este piso apresentou problemas. A compressão é necessária para o caso de uma expansão por umidade elevada. Com a expansão do suporte pela umidade o esmalte que estiver sob uma compressão baixa passa a estar sob tração trincando.

6.2.3 Acoplamento de curvas dilatométricas

Primeiramente foram realizados os ensaios dilatométricos conforme explanação anterior. Foi retirado um corpo de prova da massa por seccionamento. Os esmaltes foram preparados conforme procedimento interno do laboratório.

A figura 22 mostra o acoplamento entre o suporte de monoqueima e o esmalte branco.

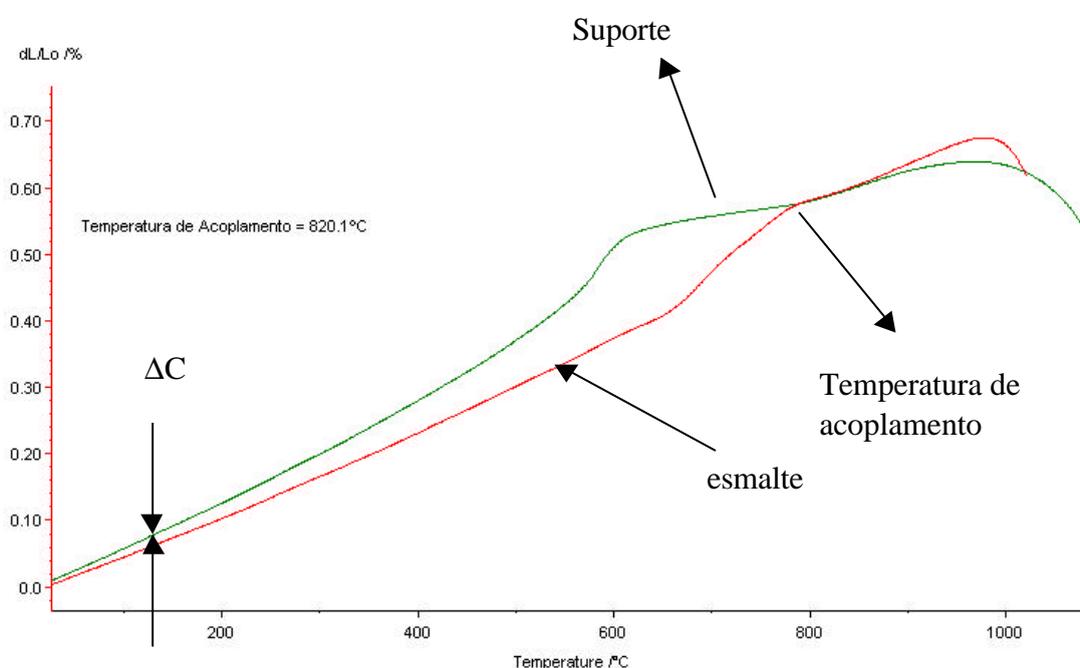


Figura 22 – Curva de acoplamento entre o suporte e o esmalte branco de monoqueima

Industrialmente existe uma maior facilidade de realização de dilatometrias em detrimento do método Steger, que não é muito difundido. O método de sobreposição de curvas dilatométricas apresenta um bom indicativo sobre as tensões que por ventura possam ocorrer. Neste caso, é calculada a temperatura de acoplamento efetivo a partir da temperatura de amolecimento e transição vítrea do esmalte conforme figura 6.

A temperatura de acoplamento indica a temperatura em que, no resfriamento, ocorre o início das tensões entre o esmalte e o suporte. A sobreposição

das curvas indica, à temperatura ambiente, a diferença de retração entre o esmalte e o suporte quando estes estão separados. Define-se esta diferença como ΔC que já foi tratado em capítulo anterior. No caso da figura 23 não houve uma grande diferença entre as retrações dos dois materiais indicando um acordo inadequado (ΔC pequeno). A produção industrial deste produto apresenta alguns problemas de acoplamento.

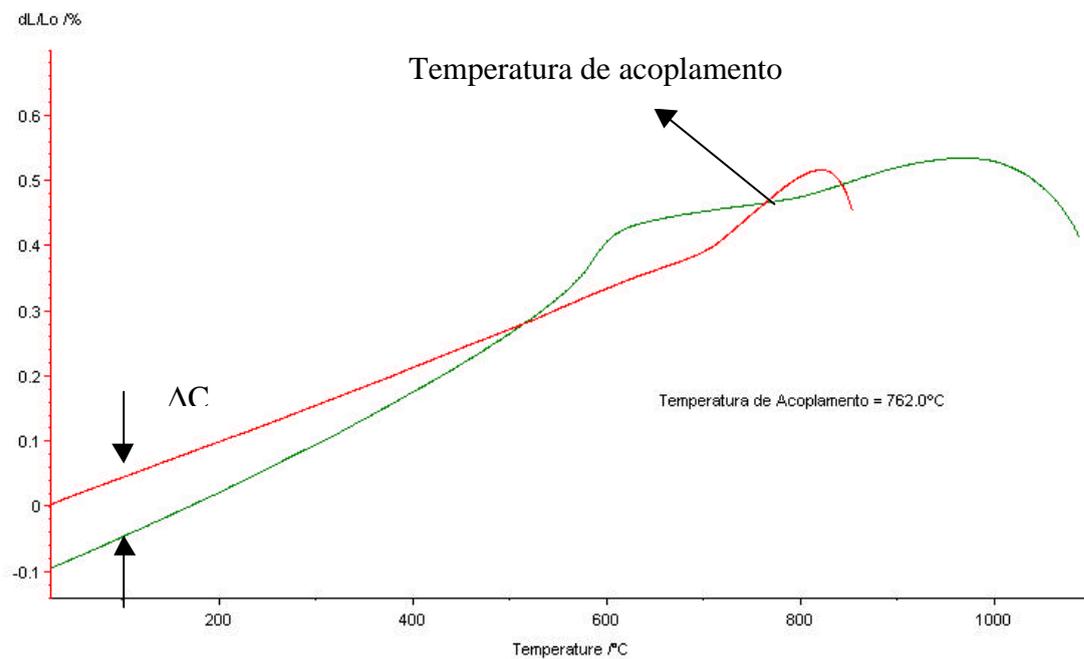


Figura 23 – Curva de acoplamento entre o suporte e o esmalte transparente de monoqueima.

Fazendo-se a comparação entre a figura 14 que mostra um acoplamento típico entre o esmalte e suporte e a figura 23 pode ser observado que as curvas são parecidas. Com relação ao ΔC existe uma diferença considerável - em torno de 0,1% - que indica tensão de compressão, ideal para um perfeito acordo. O indicativo de produção deste produto é de que não há registro de problemas de acordo esmalte/suporte.

6.2.4 Comparação dos resultados de GST e Dilatometrias

a) Massa com esmalte transparente

Primeiramente são comparadas as curvas das figuras 14 e 17 que mostram o esmalte sob uma considerável compressão. Nota-se que os resultados estão coerentes, ou seja, ambos estão indicando compressão sobre o esmalte. A tabela 8 apresenta os valores de temperaturas de acoplamento para os dois casos.

Tabela 8 – Comparação de valores de acoplamento

Metodologia	Temperatura de Acoplamento (°C)
GST	829 ± 25
Dilatometria	762 ± 6

A tabela 8 apresenta uma considerável variação de valores que pode ser explicada pela grande diferença entre as duas metodologias. A dilatometria considera o esmalte e o suporte separadamente, não havendo a análise dos efeitos de interface. No GST isto é considerado. A medição pelo método Steger apresentou um valor superior o que pode ser explicado pela interação físico química entre o esmalte e o suporte. No caso do aquecimento o esmalte começa a diminuir a sua viscosidade até a um ponto em que cessam as tensões. Quando são realizados experimentos com a massa e o esmalte separadamente estas interações não são consideradas.

Tabela 9 – Comparativo entre metodologias

Metodologia	Temperatura de Acoplamento (°C)
GST	851 ± 5
Dilatometrias	820 ± 6

Novamente temos uma diferença entre os resultados das duas metodologias. Neste caso houve uma menor dispersão dos resultados considerando-se a medição da temperatura de acoplamento pelo método GST. A confecção do corpo de prova é uma etapa muito importante do ensaio de GST. Os dados apresentados na tabela 9 indicam uma menor variação dos corpos de prova utilizados.

6.2.5 Comparativo entre os resultados de GST

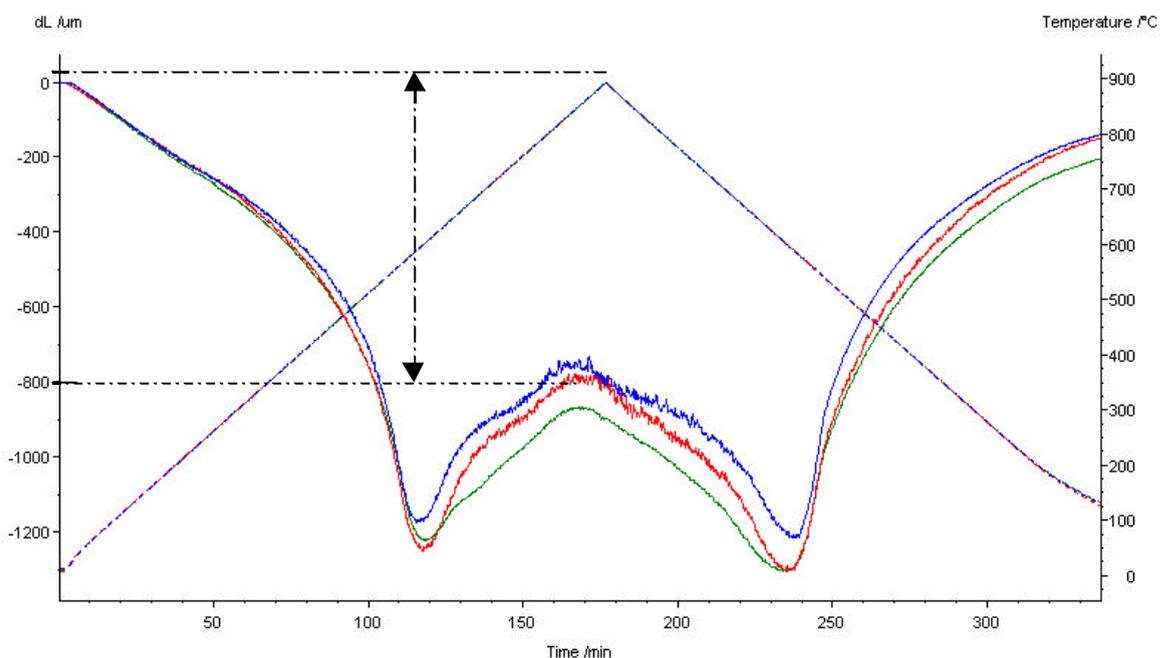


Figura 24 - Massa com esmalte branco – deslocamento de Steger

A seta tracejada identifica o valor do deslocamento que está descrito na tabela 10 abaixo. Para o esmalte transparente foi adotado o mesmo procedimento.

Tipo de Esmalte	Temp. Acoplamento (°C)	Deslocamento (mm)
Branco	851 ± 5	799 ± 61
Transparente	829 ± 25	1931 ± 42

Tabela 10 – Deslocamento entre a temperatura ambiente até a temperatura de acoplamento.

Este resultado indica a diferença de tensões entre os esmaltes branco e transparente. O esmalte branco está sob uma grande compressão praticamente o dobro do esmalte transparente. Para uma melhor análise dos resultados são apresentados os valores dos coeficientes de expansão térmica lineares do suporte e dos esmaltes na tabela 11.

Tabela 11 – Coeficientes de expansão térmica

Material	α (25 a 325 °C) (x 10⁻⁶)
Suporte	6,99 ± 0,04
Esmalte branco	5,96 ± 0,04
Esmalte transparente	5,55 ± 0,04

Os dados de expansão térmica confirmam os resultados de GST já que quanto maior a diferença entre os coeficientes da massa e do esmalte maior a tensão registrada; no caso deste trabalho, tensões de compressão. O esmalte transparente possui o menor α e, portanto, está a uma maior compressão a temperatura ambiente. A análise de comparação de coeficientes de expansão térmica, comumente realizada industrialmente, deve ser realizada a título de ensaio preliminar. O principal motivo é que a faixa de medição do α é de 25 a 325°C e a temperatura de acoplamento é em torno de 850°C. Para uma análise mais completa deve-se realizar o acoplamento das duas curvas.

Caso seja feito o acordo entre um suporte e um esmalte com mesmo α não se pode afirmar que não haverá tensões já que o coeficiente é medido em uma faixa pequena de temperatura. Acima de 325°C ocorre à transformação do quartzo com uma grande contração no resfriamento que precisa ser levada em consideração.

Quando ocorre uma diferença muito grande entre os coeficientes de expansão o equipamento de Steger apresenta uma boa resolução. Quando existe compressão excessiva acontecem lascamentos no esmalte.

7. CONCLUSÕES

- As normas de dilatométrica indicam incertezas de medição elevadas na determinação do coeficiente de expansão térmica.
- A incerteza de medição calculada para o dilatômetro LDCM/análise térmica apresentou um resultado de $0,04 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.
- O estudo dilatométrico é muito importante para o perfeito ajuste entre o esmalte e o suporte.
- Devem ser utilizadas outras técnicas para o desenvolvimento deste acordo esmalte/suporte.
- O método Steger possibilita grandes informações sobre as tensões que ocorrem durante o resfriamento de uma peça cerâmica no forno.
- Há a possibilidade de determinar o nível de compressão a que está submetido o esmalte para o controle industrial.
- A temperatura de acoplamento é determinada com exatidão com a utilização do método Steger.
- A temperatura de acoplamento determinada por dilatométrica indica sempre temperaturas menores, devido, possivelmente, a não adesão do esmalte ao suporte.
- A confecção do corpo de prova é muito importante para o ensaio de STEGER – GST.
- Para o aumento de resolução do equipamento é necessária uma camada relativamente grande de esmalte, ou seja, maior em relação à aplicação industrial.

- Como o aquecimento é lento podem acontecer reações entre o esmalte e o suporte e ainda, cristalizações no esmalte que prejudicam a análise no resfriamento.

8. SUGESTÕES

- Verificar influências de tamanho de corpos de prova no ensaio dilatométrico
- Verificar os tipos de correções que podem ser realizadas com os vários tipos de padrões existentes.
- Verificar a dilatométrica de materiais metálicos e poliméricos
- Realização de ensaios comparativos entre dilatométrica, Steger e o ensaio de resistência a gretagem para a delimitação de níveis de compressão e tração para que este defeito não ocorra.
- Estudar outras formas de confecção dos corpos de prova para o ensaio de Steger.
- Utilização do forno do GST para estudos de cristalização de vidros com um bom controle de temperatura.
- No caso de estudos de cristalização pode-se acompanhar as tensões atuantes quando esta acontece.
- Realização de variações em aplicações de camadas de esmalte com acompanhamento de microscopia eletrônica.
- Acompanhamento das reações de interface esmalte/suporte para verificação de difusão de elementos.

REFERÊNCIAS

- [1] Brown, Michael E. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.** v. 1 Principles and practice: Elsevier, 1998.
- [2] Amoros, J. L. Negre, F. Belda, A. Sanchez, E. **Acuerdo esmalte-Soporte (I) Causas y Factores de Los que depende.** Técnica Cerâmica 178, 582-592, 1989.
- [3] Amorós, J. L. Blasco, A. Carceller, J. V. Sanz, V. **Acuerdo esmalte-Soporte(II) Expansión Térmica de Soportes y Esmaltes Cerâmicos.** Revista Técnica Cerâmica nº 179, 644-657, 1989.
- [4] Enrique, J. Beltran, V. Negre, F. Feliu, C. **Acuerdo esmalte-Soporte (VI). Determinación de la resistencia al cuarteo de Piezas cerâmicas.** Revista Técnica Cerâmica nº 183, 282-297, 1990.
- [5] ASTM C 372-94 **Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Porcelain Enamel and Glaze Frits and Fired Ceramic Whiteware Products by the Dilatometer Method.**
- [6] S. Timoshenko. **Analysis of Bimetal Thermostats.** J. Opt.Soc.Amer.11, 233-55 (1925).
- [7] **Technisches Handbuch-Dil.** 402C Netzsch Geratebau GmbH
- [8] DIN 50049 2.1/ EN 102042.1
- [09] Lide, R. D. **Handbook of Chemistry and Physics.** 70^a Ed. 1988-1999.

- [10] Amorós, J. L. A. Blasco, F. Negre y M. J. Ibanez. **Determinación del acoplamiento esmalte-soporte por métodos experimentales.** Técnica Cerâmica, 182, 228-233, 1989.
- [11] Blakely, A. M. **Life History of a Glaze: I Maturing of a Whiteware Glaze.** American Ceramic Society's meeting: New Orleans, 239-242, 1938.
- [12] Blakely, A. M. **Life History of a Glaze: II Maturing of a Whiteware Glaze.** American Ceramic Society's meeting: New Orleans, 243-251, 1938.
- [13] Schurecht, H. G. **Fitting Glazes to Ceramic Bodies.** Journal of the American Ceramic Society: 26(3), 93-98; 1943.
- [14] Navarro, J. L. **El Vidrio.** Ed CSIC, 1991.
- [15] Walton, J. D. J. Am. Ceram. Soc: 37(3), 153-160, 1954.
- [16] Walton, J. D. Sweo, B. J. J. Am. Ceram. Soc: 36(10), 335-341, 1953.
- [17] Walton, J. D. Sweo, B. J. **Determination of Strains Between Enamel and Iron by means of Split Rings.** Journal of the American Ceramic Society: 36(10), 335-341, 1953.
- [18] Walton, J. D. **Study of Strains Between Enamel and Iron as Related to Physical Properties of Each.** Journal of the American Ceramic Society: 37(3), 153-160, 1954.
- [19] Steger, W. **Spannungen in Glasierten Waren und ihr Nachweis.** Ber.Deut.Keram.Ges: 9(4), 203, 1928.
- [20] Martin, F. W. J. Am. Ceram. Soc: 33(7), 224-229, 1950.
- [21] Lauchner, J. H. Cook, R. L. Andrews, A. I.; Am. Ceram. Soc. Bull: 34(4), 105-108, 1955.

[22] Radford, C. **A New Instrument for Assessing Body/Glaze Fit.** Trans. Brit. Ceramic Society: 76(3), 20-25, 1977.

[23] **Apostila do Curso Incerteza de Medição.** Fundação CERTI: 1997.

[24] ISO 10545-8:1994(E) Ceramic Tiles – Part 8 – **Determination of Linear Thermal Expansion.**

[25] Burleson, Mark. **The Ceramic Glaze Handbook: Materials, Techniques, Formulas.** New York: Lark Books, 2001. 144p.

[26] V. S. Rama Chadran. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials.** New York: Noyes Publications. Norwich, 2002.

[27] Brown, Michael E. **Introduction To Thermal Analysis: Techniques and applications.** 2 ed. Dordrecht, Boston: Klumer Academic Publishers, 2001.