

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

CHARLES BETUEL MANSENDE MVUMBI

ANÁLISE FRACTAL DA RUPTURA MECÂNICA DE PORCELANAS

PONTA GROSSA

2016

CHARLES BETUEL MANSENDE MVUMBI

ANÁLISE FRACTAL DA RUPTURA MECÂNICA DE PORCELANAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Co-Orientador: Prof. Dr. Lucas Máximo Alves

PONTA GROSSA

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M941 Mvumbi, Charles Betuel Mansende
Análise fractal da ruptura mecânica de
porcelanas/ Charles Betuel Mansende
Mvumbi. Ponta Grossa, 2016.
78f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof^a Dr^a Adriana Scoton
Antonio Chinelatto.

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Máximo
Alves.

1.Porcelana. 2.Ruptura mecânica.
3.Dimensão fractal. 4.Impacto central.
I.Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II.
Alves, Lucas Máximo. III. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

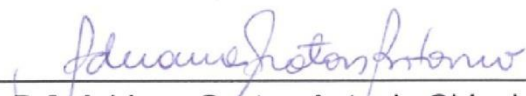
CDD: 620.112

CHARLES BETUEL MANSENDE MVUMBI

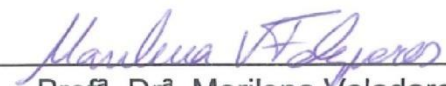
ANÁLISE FRACTAL DA RUPTURA MECÂNICA DE PORCELANAS

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, área de concentração: Desenvolvimento e caracterização de Materiais.

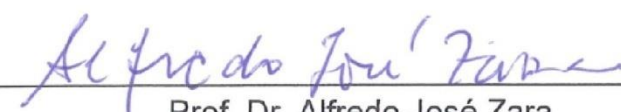
Ponta Grossa, 29 de janeiro de 2016.



Prof^ª. Dr^ª. Adriana Scoton Antonio Chinelatto - Orientadora
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG



Prof^ª. Dr^ª. Marilena Valadares Folgueras
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Ciências
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG

DEDICATÓRIA

Dedico a toda minha família que me ajudaram e contribuíram para que todos meus objetivos fossem alcançados, e especialmente aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao Bom Deus por todas as bênçãos recebidas. Tenho tido muito mais do que pedi ou esperava ter.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto, pela aceitação em primeira instância, pela contribuição de seus conhecimentos e sua orientação, e ao Prof. Dr. Lucas Maximo Alves, pelo apoio, ajuda e orientação.

À minha família em geral, meus pais, Kiaku Mbanzila Nvumbi e Kiassongolua Carlota, pelo bem feito e apoio em todos os sentidos, meus irmãos Betuel Virgilio Mvumbi que esteve aqui comigo nessa minha trajetória no Brasil, Benvinda Bunga, Kennedy Mvumbi, Paciência Betuel e Lussassu Ester, cuja ajuda e paciência foram fundamental.

A minha companheira e amada esposa, Ana Teresa João Muhongo Mvumbi, coragem e ajuda moral.

Agradecimento ao Dr. Edson Cezar Grzebielucka pela ajuda, disponibilidade e sempre estar presente quando necessário.

Ao programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, a CAPES pelo apoio financeiro.

Aos colegas de Mestrado, pela ajuda, disponibilidade e estarem presentes sempre quando necessário.

Aos professores do programa de mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais da UEPG, pelos conhecimentos transmitidos e espírito de camaradagem.

Enfim a todos que ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Toda a educação, no momento, não parece motivo de alegria, mas de tristeza. Depois, no entanto, produz naqueles que assim foram exercitados um fruto de paz e de justiça. Hebreus 12, 11

RESUMO

As porcelanas são cerâmicas produzidas a partir de matérias primas naturais (sílica, feldspato e caulim). Em algumas aplicações são adicionadas outras matérias primas para o aumento da resistência mecânica e dielétrica. Elas são usadas na fabricação de variados produtos. Portanto, elas são muito estudadas e vêm sendo desenvolvidas há muito tempo. Neste trabalho, porcelanas com diferentes composições foram caracterizadas e submetidas à fragmentação por ruptura mecânica em um ensaio de impacto balístico. A ruptura mecânica nos materiais em geral produz uma dissipação de energia formando trincas e superfícies de fratura que tem uma geometria irregular. O principal objetivo deste trabalho foi a caracterização da microestrutura e a caracterização fractal da superfície de fratura de porcelanas. Para comparação, os ensaios de impacto também foram feitos em vidro e acrílico comercial. A avaliação da superfície de fratura e da dimensão fractal de ruptura foi feita pela análise da fração de fragmentos em função da probabilidade de fratura. Os corpos de prova foram preparados na forma de discos cilíndricos, com espessura e diâmetros fixos. O ensaio de impacto mecânico foi feito sobre o centro dos discos, para os diferentes materiais, mantendo-se as mesmas condições de ensaios. Os resultados, do tamanho e massa dos fragmentos, foram obtidos em função da energia, espessura, diâmetro e do tipo de material. Desta forma, foi possível obter uma correlação entre as condições de ensaio e a composição do material com o padrão de ruptura fractal. Verificou-se que a porcelana nas composições usadas possui uma tenacidade à fratura que se situa entre a do vidro a do acrílico. Finalmente foi feita uma correlação entre as propriedades de resistência mecânica com os padrões de trinca formado. Percebeu-se que o número, a forma das trincas e as ramificações formam um padrão que está relacionado com a energia de impacto e o tipo de material.

Palavras chaves: porcelana, ruptura mecânica, dimensão fractal, impacto central.

ABSTRACT

The ceramic porcelains are produced from natural raw materials (silica, feldspar and kaolin). In some applications other materials are added to increase the mechanical and dielectric strength. They are used in the manufacture of several products. Therefore, they are very studied and have been developed for long time. In this work, porcelains with different compositions were characterized and submitted to fragmentation by mechanical disruption in a ballistic impact testing. Generally the mechanical disruption in the materials produces a power dissipation forming cracks and fracture surfaces having an irregular geometry. The main objective of this work was to characterize the microstructure and the fractal fracture surface in porcelains. For comparison, the impact tests were also performed on commercial glass and acrylic. The evaluation of the fracture surface and the fractal dimension of rupture was performed by analyzing the fraction of the fragments as a function of the probability of fracture. The samples were prepared in the form of cylindrical disks with a thickness and fixed diameters. Mechanical impact test was made on the center of the disks for different materials, maintaining the same test conditions. The results of the size and mass of the fragments were obtained as a function of the impact energy, thickness, diameter and kind of material. Thus, it was possible to obtain a correlation between the test conditions and the composition of the material with the fractal pattern breakage. It has been found that the compositions used in porcelain, has a fracture toughness which is between the glass and acrylic. A correlation between strength properties to the patterns of formed crack was made. It was noticed that the number, the shape of cracks and the branches form a pattern that is associated with the impact energy and material type.

Keywords: porcelain, dielectric breakdown, fractal dimension, central impact

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Diagrama ternário das porcelanas triaxiais.	15
Figura 3. 2: Ilustração esquemática da evolução da microestrutura em porcelana triaxial.	22
Figura 3. 3: Comparação entre geometria euclidiana e geometria fractal.	26
Figura 3. 4: Representação de pontos imersos em uma dimensão.	27
Figura 3. 5: fractal linear imerso em duas dimensões.	27
Figura 3. 6: Aspecto das trincas radiais e circulares em um impacto balístico: a) na lateral da placa, b) no centro da placa.	29
Figura 3. 7: Modelo de aparelho de ensaio de impacto mecânico.	31
Figura 3. 8: Modelo de gráfico de probabilidade de falha.	33
Figura 3. 9: Modelo de gráfico de probabilidade de sucesso.	34
 Figura 4. 1: Aparelho de ensaio de impacto mecânico.	 43
 Figura 5. 1: Difrátogramas de raios X das matérias primas bases que não foram substituídas.	 47
Figura 5. 2: Difrátogramas de raios X das matérias primas que foram substituídas.	48
Figura 5. 3: Densidade aparente dos corpos de provas após sinterização.	48
Figuras 5. 4: Porosidade aparente dos corpos de provas após sinterização.	49
Figura 5. 5: Absorção de água dos corpos de provas após sinterização.	49
Figura 5. 6: Módulo de ruptura a flexão dos corpos de prova após sinterização.	50
Figura 5. 7: Difrátogramas de raios X das amostras da composição 1.	52
Figura 5. 8: Difrátogramas de raios X das amostras da composição 2.	53
Figura 5. 9: Difrátogramas de raios X das amostras da composição 3.	54
Figura 5. 10: Micrografia da microestrutura da composição 1, 100% quartzo, 1150°C.	55
Figura 5. 11: Comparativo entre as micrografias da microestrutura da composição 1, 100% quartzo, ...	56
Figura 5. 12 : Micrografia da microestrutura da composição 1, 100% alumina, 1200°C.	59

Figura 5. 13: Comparativo entre as micrografias da microestrutura da composição 2, 100% alumina, (a) sinterizada a 1150°C, (b) sinterizada a 1200°C e (c) sinterizada a 1250°C.	60
Figura 5. 14: Micrografia da microestrutura da composição 3, 50% alumina, 1250°C.	57
Figura 5. 15: Comparativo entre as micrografias da microestrutura da composição 3, 50% alumina, (a) sinterizada a 1150°C, (b) sinterizada a 1200°C e (c) sinterizada a 1250°C.	58
Figura 5. 16: Frequência $F(<M)$ do tamanho dos fragmentos em função da massa relativa (m/m_0).	62
Figura 5. 17: Comparativo entre os valores de tenacidade das porcelanas.	64
Figura 5. 18: Comparativo entre os valores de tenacidade entre os três materiais.	65
Figura 5. 19: Micrografia das superfícies fraturadas (a) e (b) vidro e (c) e (d) acrílico.	68
Figura 5. 20: Micrografia das superfícies fraturadas da porcelana composição 3, sinterizada 1250°C.	69
Figura 7. 1: Modelo de aparelho de ensaio de Impacto.	72
Figura 7. 2: Procedimento do ensaio de Impacto.	73
Figura 7. 3: Aspecto de um disco de vidro fragmentado com ponta cônica vidro.	74
Figura 7. 4: Aspecto de um disco de acrílico fragmentado com ponta cônica acrílico.	74
Figura 7. 5: Aspecto de uma porcelana fragmentada com ponta cônica: (a) composição 1, (b) composição 2, (c) composição 3.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1: Composições estudadas.	38
Tabela 5. 1: Elementos químicos presente nas matérias primas.	46
Tabela 5. 2: Analise Fractal da Fratura por Impacto Central.	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
3.1. PORCELANA	14
3.1.1. Matéria Primas	15
3.1.1.1. Argila	16
3.1.1.2. Feldspato.....	17
3.1.1.3. Quartzo.....	17
3.1.1.4. Caulim	19
3.1.1.5. Alumina	19
3.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PORCELANAS.....	20
3.3. MICROESTRUTURA DAS PORCELANAS	21
3.5. GEOMETRIA FRACTAL.....	24
3.5.1. Definição de Fractais	24
3.5.2. Elementos da Geometria Euclidiana.....	25
3.5.3. Dimensão Fractal.....	25
3.5.3. Medida Fractal.....	26
3.6. ENERGIA NA RUPTURA MECÂNICA.....	28
3.6.1. Comportamento da região do impacto.....	29
3.6.2. O Equipamento de Impacto	30
3.7. FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS DA FRAGMENTAÇÃO POR IMPACTO	31
3.7.1. Probabilidade de Fratura	31
3.7.2. Fração de Massa Fragmentada.....	32
3.7.2. Entropia e Tenacidade.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. PORCELANAS	37
4.1.1. Matérias primas utilizadas para a produção das porcelanas.....	37
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	37
4.3. FORMULAÇÃO	38
4.4. CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	39
4.5. SINTERIZAÇÃO	40
4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	40
4.6.1. Densidade aparente (DA)	40
4.6.2. Porosidade aparente	40

4.6.3. Absorção de água	41
4.6.4. Módulo de ruptura à flexão em três pontos	41
4.6.5. Difração de raios X	42
4.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
4.7. ESTUDO DE IMPACTO	42
4.7.1. Conformação dos corpos de prova para estudos de impacto	43
4.7.2. Conformação dos corpos de prova porcelana	44
4.7.3. Conformação dos corpos de prova de acrílico e vidro	44
4.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO ENSAIO DE IMPACTO	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	46
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS APÓS A SINTERIZAÇÃO	48
5.5. ANÁLISE FRACTAL DA FRATURA POR IMPACTO MECÂNICO .	61
5.5.1. Tenacidade dos materiais.....	63
5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – SUPERFÍCIE FRATURADAS	67
5.CONCLUSÕES	70
6.PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	71
7.APÊNDICES	72
REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de novos materiais funcionais, que não agregam todas as propriedades mecânicas, físicas e dielétricas necessárias, depende basicamente do processo de desenvolvimento tecnológico e pesquisa. Logo, para se obter e fabricar uma gama de produtos cerâmicos com características finais desejadas é preciso misturar diferentes matérias primas. As cerâmicas funcionais, como as porcelanas, são desenvolvidas a partir de parâmetros de processo e seleção de matérias primas bastante minucioso.

Basicamente, as porcelanas são produzidas a partir de matérias primas naturais, que são a argila plástica, o feldspato e o quartzo, e em alguns casos são adicionados elementos como alumina. As porcelanas são cerâmicas policristalinas com uma textura fina, que podem conter 50 a 90% de volume contínuo na sua fase vítrea, sendo este responsável pela unificação de suas partículas cristalinas durante a queima. Esta unificação ajuda na translucidez da mesma e no grande aumento da sua resistência dielétrica nas chamadas porcelanas elétricas[1].

A ruptura mecânica de matérias frágeis, como a porcelana, produz um padrão de dissipação de energia formado por trincas que seguem uma geometria irregular. A geometria irregular das trincas pode ser bem caracterizada pela geometria fractal. A caracterização fractal, por sua vez, permite classificar as estruturas de dissipação por meio da dimensão fractal de ruptura. Portanto, uma ruptura mecânica pode ser avaliada por meio da sua dimensão fractal, possibilitando caracterizar as diferentes condições de ensaio, dada pela composição do material, tensão de ruptura e dimensões da amostra, as quais vão se refletir sobre o padrão de trincas. Existem poucos estudos que tratam sobre o assunto.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo a caracterização fractal da superfície de fratura de porcelanas triaxiais, produzidas por impacto mecânico.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi realizar a análise fractal da ruptura mecânica por impacto de porcelanas de diferentes formulações.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Verificar a correlação da fenomenologia da ruptura mecânica em porcelanas com as características das estruturas geométricas das trincas formadas.
- b) Analisar a estrutura geométrica das trincas e classificá-las quanto ao seu estado de ruptura.
- c) Qualificar a técnica de fragmentação por ruptura mecânica em um ensaio de impacto balístico como um método viável para obtenção de parâmetros de resistência mecânica e caracterização do padrão fractal da fratura ramificada.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. PORCELANA

Segundo evidências, a porcelana foi descoberta há muito tempo, na China. As primeiras peças consideradas de porcelanas foram feitas durante a Dinastia Han (201 A.C a 2020 D.C). Essas porcelanas foram levadas para a Europa por Marco Pólo no século XIII e, somente no século XVI, a Europa conseguiu desenvolver uma porcelana de alta qualidade. No começo do século XIX, as principais classes de porcelanas já haviam sido desenvolvidas [2].

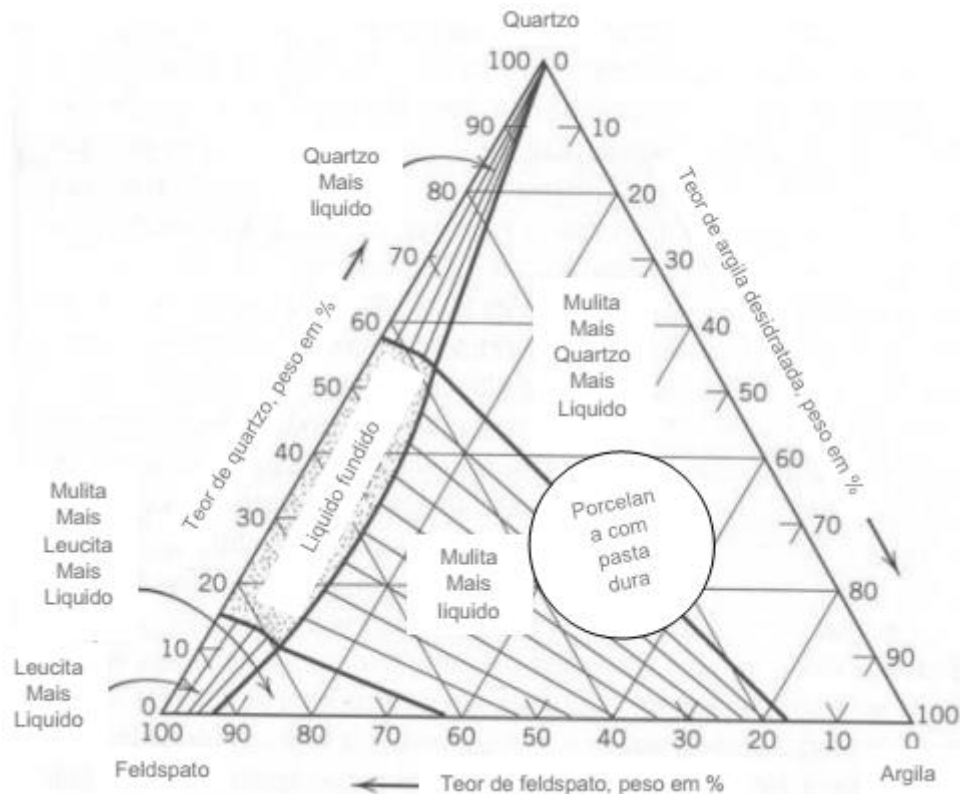
Uma maior difusão e desenvolvimento de estudos das porcelanas ocorreram na metade do século XX, devido ao avanço nas técnicas para análise da microestrutura desses materiais, como as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Transmissão (MET) associadas com Microanálise por Energia Dispersiva (EDS) [2].

A microestrutura da porcelana é que garante o melhor desempenho na sua propriedade final. A microestrutura é utilizada para descrever as características estruturais encontradas nos materiais. Esta caracterização serve para descrever a proporção e composição das fases presentes, além da forma, tamanho, e orientação dos grãos [3].

As porcelanas são cerâmicas policristalinas e possuem em torno de 0,5% de porosidade residual e 30% de fase vítrea em volume, assim elas se tornam impermeáveis e translúcidas. Elas são produzidas basicamente a partir de três matérias-primas: argila, feldspato e quartzo e no caso de porcelanas aluminosas, o quartzo é substituído totalmente ou parcialmente por alumina e são conhecidas como porcelanas triaxiais. Por serem cerâmicas com ligação iônica forte, e com caráter covalentes que restringem a mobilidade dos elétrons, as porcelanas têm um alto caráter de isolantes elétrico [2].

Pode-se observar na figura 3.1, o diagrama ternário, que ilustra a composição a partir das matérias primas das porcelanas triaxiais.

Figura 3. 1: Diagrama ternário das porcelanas triaxiais.



Fonte: Y.M. Chiang, et al [4]

A mineralogia de cada matéria prima e a microestrutura determinam a composição e as propriedades finais das porcelanas. Deste modo o estudo das fases cristalinas e amorfas é muito importante para o desempenho final da porcelana [5, 6].

3.1.1. Matéria Primas

Em geral, a escolha das matérias primas usadas na formulação de massas para porcelana tem que considerar a finalidade do produto, além de suas propriedades físicas e composição química.

As porcelanas em geral são obtidas a partir da preparação da massa composta da mistura de componentes naturais, sendo esta mistura composta por argila, caulim, feldspato, quartzo e às vezes alumina. Essa mistura de matérias-primas usadas na formulação de porcelanas é necessária, pois não existe uma única matéria-prima que apresenta todas as características inerentes necessárias para

que ocorra uma boa formulação, entre elas estabilidade dimensional, um baixo ponto de fusão quando adicionada outra substância e vitrificação [7].

Assim, a produção de uma porcelana requer uma seleção da matéria prima aprimorada, com rigor no seu critério, para que esta possa apresentar a propriedade desejada no seu produto final.

3.1.1.1. Argila

As argilas têm a função de fornecer as características plásticas a verde, conduzindo a melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após a secagem.

As argilas são substâncias terrosas com uma granulação fina, formadas basicamente de sílica e alumina, podendo conter outros elementos[8].

Geralmente essas argilas são cauliníticas, que fornecem a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que durante a sinterização se decompõe formando cristais de mulita [2]. Estas argilas são ricas em matéria orgânica, ácidos húmicos e outros argilominerais.

Na composição química das argilas, encontram-se geralmente os seguintes componentes [8]:

SiO_2 – sílica livre proveniente do quartzo e mineral argiloso. Quanto menor é a percentagem da sílica, menor será a quantidade de quartzo livre na argila, portanto maior será sua plasticidade.

Al_2O_3 – a alumina está em sua maior parte combinada formando os argilominerais, geralmente caulinita. Isto significa que quanto maior o teor de alumina na argila, maior a quantidade desta caulinita presente, portanto terá mais plasticidade na formulação da massa.

TiO_2 e Fe_2O_3 – óxido de titânio e outros minerais de ferro, são frequente nas argilas. Seus efeitos se fazem sentir principalmente na alteração da cor. Estas são consideradas como impurezas nas porcelanas, pois possuem características de mudar a coloração da massa para tons mais escuros de marrons e amarelados.

MgO e CaO – óxido de cálcio e de magnésio são agentes fundentes que atuam como modificadores do ponto de fusão, e tendem a baixar a refratariedade das massas de argilas. Podem prejudicar a tonalidade da massa.

Na₂O e K₂O – trabalham como fundentes e são desejáveis para redução da percentagem do feldspato da composição. São fundamentais para vitrificação das porcelanas.

3.1.1.2. Feldspato

O feldspato é uma das matérias primas essenciais na formação de cerâmica branca, e podem conter na sua composição química vários minerais que são: NaAlSi₃O₈ (albita), que são os feldspatos sódicos; CaAl₂Si₂O₈ (anortita), estas como feldspato plagioclásicos, que estão em uma série continuada e os feldspatos potássicos que são KSi₃O₈ (ortoclásio) [8]. Além das outras matérias-primas o feldspato reduz a temperatura de fusão ajudando assim a controlar a viscosidade, na fase de sinterização das porcelanas.

Durante a queima é um dos responsáveis pela formação da fase líquida, diminuindo a temperatura de queima e a viscosidade do líquido, o que ajuda o líquido a penetrar nos poros existentes da massa [9].

O feldspato atua como ótimo fundente, pois existe em sua composição álcalis (Na₂O + K₂O) e alto teor de sílica (SiO₂) que ajuda na sua vitrificação e no controle para estabilizar a fluidez do líquido [10].

Os elevados teores de quartzo livre também acentuam o efeito da diferença entre o coeficiente da expansão térmica da fase vítrea e da matriz.

3.1.1.3. Quartzo

É um dos componentes mais abundantes na crosta terrestre e apresenta a fórmula química SiO₂. Os cristais de sílica (SiO₂) podem se apresentar em outras formas cristalográficas além do quartzo, como tridimita e cristobalita, sendo que a densidade real de cada uma dessas formas polimórficas é diferente [11], sendo 2,65g/cm³ para o quartzo, 2,23g/cm³ para a cristobalita e 2,27g/cm³ para a tridimita. A

SiO_2 se cristaliza em um sistema hexagonal e seu ponto de fusão é da ordem de 1720°C [8].

As transformações de quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são denominadas de reações de conversão, as quais implicam em uma reordenação estrutural com ruptura de ligações entre silício e oxigênio e reorganização dos tetraedros de (SiO_4) . Todas essas reações são reversíveis e ocorrem com uma velocidade extremamente lenta, como consequência as três fases encontram-se na natureza, apesar de somente o quartzo ser uma fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente.

A SiO_2 apresenta também as transformações entre as variedades cristalinas α e β do quartzo, tridimita e cristobalita, as quais são denominadas de reações de inversão e correspondem à formação de fases estáveis de alta e baixa temperatura. Essas reações implicam em variações estruturais, sem que haja ruptura ou formação de novas ligações e ocorrem com velocidades extremamente rápidas.

A temperatura de inversão de fase α para fase β do quartzo a (573°C) é marcada por uma alta expansão. Esta é uma temperatura crítica na queima de materiais cerâmicos e deve ser bem controlada para evitar danos ao produto. A presença de sílica livre pode provocar o rompimento do produto se for aquecido ou resfriado rapidamente e diminuição da resistência a verde.

Porém, quando não participa das reações, constitui a matriz base das fases cristalinas presentes no material e no produto acabado, junto a uma quantidade de mulita, resultante da decomposição das caulinitas.

Com intuito de formulação de peças de porcelanas o quartzo é o responsável pela formação do esqueleto da peça cerâmica por possuir uma espessura grosseira nas partículas, evitando o trincamento durante o processo de secagem das porcelanas [12], além disso, quando participa da fusão com os feldspatos, o quartzo equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo. O quartzo é utilizado na massa para:

- Diminuir a plasticidade da massa;
- Aumentar a permeabilidade da peça crua;
- Aumentar o coeficiente de expansão térmica da massa queimada;
- Diminuir a retração de secagem e/ou queima

- Diminuir a deformação piropiástica.

3.1.1.4. Caulim

Composto basicamente de caulinita e haloisita, o caulim é resultante do intemperismo sobre rochas feldspáticas. Embora o mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes. A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, embora eles possam estar presentes em forma mais complexas [13].

O caulim tem grande importância no desenvolvimento da microestrutura das porcelanas, pois a proporção de mulita primária cristalizada depende do teor de caulim na massa. O caulim também apresenta propriedades fundamentais que condicionam seu uso na indústria cerâmica, sendo a primeira a brancura (alvura) depois de queimado, por isso o grande interesse na produção da cerâmica branca e, a segunda, sua refratariedade. É também utilizado para diminuir o coeficiente de dilatação da massa.

3.1.1.5. Alumina

A alumina, na natureza, ocorre na forma do mineral coríndon, cuja estrutura se cristaliza no sistema hexagonal. Essa é a forma do óxido de alumínio termodinamicamente estável; essa estrutura cristalina é formada a partir da decomposição térmica dos precursores naturais ou sintéticos, geralmente acima de 1000°C . A alumina comercial geralmente é obtida a partir de precursores naturais como a bauxita e as argilas aluminosas, que são constituídas essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio, tais como o diásporo, a gibbsita e a boemita. Por se tratar de um material sintético, o óxido de alumínio apresenta elevada estabilidade química e pureza, quando comparado com outras fontes naturais de óxido de alumínio.

Dentro das cerâmicas elas são usadas com intuito de fornecer benefícios como resistência e alta dureza, além de oferecer boas propriedades mecânicas e elétricas.

Em algumas massas de porcelana, a alumina substituiu parcial ou totalmente o quartzo, visando à melhoria da resistência mecânica. Nessas porcelanas, a resistência mecânica é dependente do tamanho das partículas de alumina dispersas na microestrutura [14].

3.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PORCELANAS

A porcelana triaxial é um dos sistemas cerâmicos mais estudados e amplamente aplicados em diversos campos, como cerâmica branca, isoladores e faiança por apresentar uma resistência mecânica muito boa [15].

As propriedades mecânicas das porcelanas dependem da sua microestrutura final. A microestrutura é determinada pela escolha das matérias primas pelo seu processamento e por suas condições de queima, como temperatura e tempo de queima, e variação da atmosfera [2, 16].

Existem várias hipóteses que explicam a resistência mecânica das porcelanas triaxiais [2, 16]:

Hipótese da mulita: pela hipótese da mulita, a resistência mecânica das porcelanas resulta do entrelaçamento de finos cristais de mulita em forma de agulhas, sendo que a resistência mecânica aumenta com o aumento da quantidade de mulita. Isto depende da temperatura de sinterização tendo em vista que com altas temperaturas, a mulita torna-se mais espessa, com grãos maiores, em menor número, tendo pouca ação de entrelaçamento.

Hipótese do reforço da matriz: por essa hipótese a resistência mecânica é consequência da diferença de coeficiente expansão térmica entre as fases, sendo elas a fase vítrea e os grãos dispersos de quartzo e/ou alumina, e outras fases cristalinas como mulita e cristobalita que produzem uma forte tensão compressiva sobre o vidro. A tensão total na partícula é dada pela seguinte equação (3.1):

$$\sigma_p = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}}, \quad (3.1)$$

Onde σ_p é a tensão total na partícula, $\Delta\alpha$ é a diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e a partícula; ΔT é o intervalo da temperatura do resfriamento do sistema matriz-partícula; ν_m, ν_p , são respectivamente os coeficientes de Poisson da matriz e da partícula; E_m e E_p são o módulo de elasticidade da matriz e da partícula.

Então, pode-se observar que a natureza das trincas depende dos coeficientes de expansão da matriz e da partícula, esta expansão térmica resulta em trincas ao redor das partículas, pelo resultado do σ_p ser negativo, ou seja, menor que zero, pela tensão gerada pelo quartzo na transformação do mesmo durante o resfriamento na fase $\beta \rightarrow \alpha$.

Hipótese de reforço por dispersão de partículas: essa hipótese propõe que as partículas dispersas da matriz vítrea, servem como barreiras para a propagação de trincas de Griffith, levando a uma alta resistência mecânica, dependendo da fração volumétrica das partículas e o tamanho das partículas dispersas em uma matriz.

3.3. MICROESTRUTURA DAS PORCELANAS

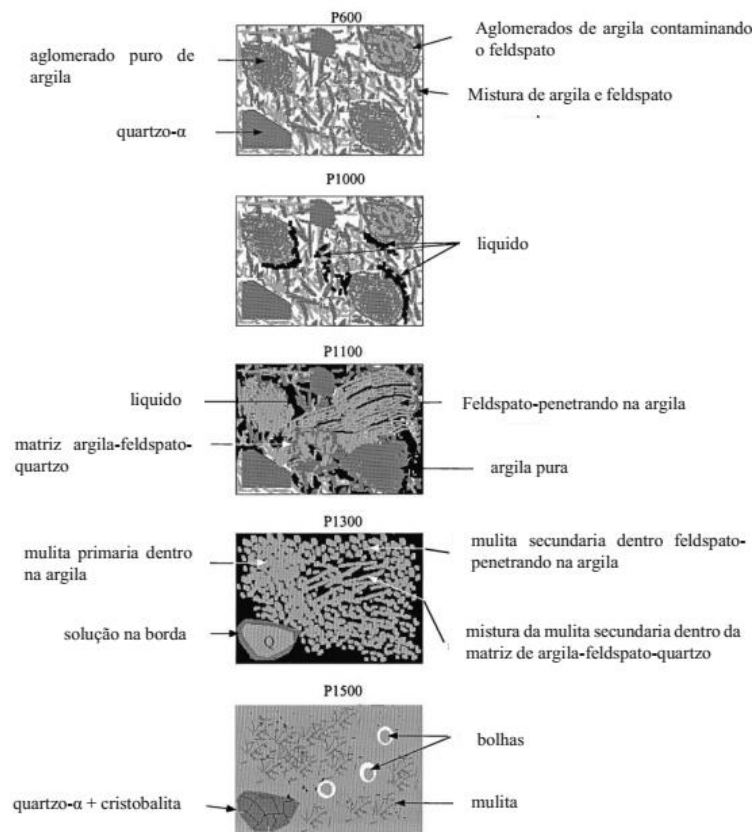
Para esse trabalho será essencial o entendimento da microestrutura das porcelanas, uma vez que, o estudo da fratura depende da microestrutura do material.

A caracterização de microestruturas em materiais cerâmicos é dada para descrever as características estruturais, encontradas em cinco (5) fatores nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos), estes fatores estão relacionados com o tamanho do grão, a forma, distribuição do mesmo, quantidade das fases encontradas, orientação e porosidade [17], esta observação só é possível

com técnicas de observação micrográficas, que permitem a ampliação maior do objeto em estudo.

A figura 3.2 apresenta a evolução da microestrutura de porcelanas triaxiais [18]. Pode-se observar na figura 3.2 as etapas esquemáticas da evolução microestrutural de porcelanas triaxial. Essas etapas são formadas a partir das matérias primas utilizadas na formulação das porcelanas. As fases finais formadas são a mulita primária, o quartzo e a mulita secundária, envoltas numa fase vítrea.

Figura 3. 2: Ilustração esquemática da evolução da microestrutura em porcelana triaxial.



Fonte: I. Yaseen and E. William, Lee [18].

Durante o processo de queima, na temperatura de 550°C ocorre a transformação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que é uma reação endotérmica e, na temperatura de 573°C, ocorre a transformação do quartzo $\alpha \rightarrow$ quartzo β [18, 19].

A 980°C ocorre a transformação da metacaulinita numa estrutura tipo espinélio e uma fase amorfa de sílica livre e à partir de aproximadamente 1075°C

começa a se desenvolver a mulita primária, formando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares (0,05-0,2 μ m) que são agrupados devido a sua baixa homogeneidade química [18, 19].

A fase líquida começa a se formar ao se atingir a temperatura eutética, aproximadamente 1050°C para o feldspato sódico e 990°C para o feldspato potássico [18, 19].

A partir de 1200°C ocorre a formação da mulita secundária, que se apresenta na forma de cristais prismáticos, relativamente bem desenvolvidos, quimicamente mais homogêneos, com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, isto é, mulita 2:1 [18, 19].

Entre 990°C e 1200°C ocorre a dissolução do quartzo. Quando a fase líquida torna-se saturada com silício começa então a transformação do quartzo em cristobalita [18, 19].

Ao final do processo de sinterização, a microestrutura da porcelana triaxial consiste em grãos grosseiros de quartzo misturados a finos cristais de mulita, mantidos juntos através de uma matriz vítrea. Dependendo da origem são diversos os tipos de mulita formados, se a mulita é formada a partir de argila caulinítica é chamada mulita primária. Aparece na forma de pequenos cristais aglomerados com tamanho aproximado de 0,01 μ m. A mulita primária se forma em temperaturas mais baixas que a mulita secundária, formada a partir da nucleação e crescimento de cristais da região do líquido feldspáticos. Sua forma é de longos cristais de aproximadamente 1 μ m [18, 19].

O tamanho e a forma dos cristais de mulita dependem da viscosidade do líquido feldspático formado, que por sua vez é controlada por sua composição e temperatura [18, 19].

A fase mulita é de grande importância para aplicações em cerâmicas, devido à sua baixa expansão térmica, boa estabilidade química e térmica, além disso, apresenta alta resistência a abrasão, resistência mecânica, resistência ao ataque químico, dureza superficial, baixos valores de absorção de água e isolamento a descargas elétricas estáticas [18, 19].

A presença de trincas na microestrutura, geradas durante a sinterização, dá-se através do relaxamento de tensão entre os grãos de quartzo e fase vítrea, pela presença da porosidade existente em volta do mesmo. Esta expansão térmica do quartzo (coeficiente de expansão linear $23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), e da fase vítrea (coeficiente

de expansão linear $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ocorre durante a sinterização no intervalo de temperatura entre 20°C e 750°C [18]. O quartzo pode ser substituído por alumina que tem um coeficiente de expansão térmica melhor que $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, esta trinca do grão de quartzo está relacionada ao tamanho, acontece com os grãos maiores que 30µm que tendem a fraturar [3].

3.5. GEOMETRIA FRACTAL

A geometria fractal é o ramo da matemática que estuda as propriedades e comportamentos de estruturas irregulares cujas partes são de alguma forma semelhantes ao todo em diferentes escalas. O termo “fractal” foi criado por Benoit Mandelbrot, matemático francês, nascido na Polônia. Em seu livro ele apontou que as figuras irregulares, encontradas na natureza, poderiam ser descritas por uma geometria diferente da geometria euclidiana. Ele descobriu essa nova geometria na década de 70, onde julgou ser um novo tipo de geometria com dimensões fracionárias.

Diferentes objetos e relações matemáticas podem ser estudados e descritos usando fractais, como por exemplo, seções irregulares relativamente retas, a formação de cristais de gelo, fraturas, costas de um continente, relevos, e estudos de estruturas bastante irregulares [20, 21].

3.5.1. Definição de Fractais

O termo fractal ou dimensão fracionária é o conjunto cuja dimensão de Hausdorff-Besicovitch é estritamente maior do que sua dimensão topológica (número inteiro que caracteriza a geometria de um objeto euclidiano) [20], ou seja, uma curva ou superfície cuja extensão geométrica é dependente da escala. Isto significa que existe uma auto-similaridade entre qualquer porção da curva ou superfície em estudo, o que dá a aparência de que as ramificações são iguais [21].

Segundo a física existem diferentes abordagens para determinação da dimensão fractal dos objetos, onde são estudadas estruturas irregulares que apresentam invariância por transformação de escalas, que são chamadas de auto-similaridade (quando não há direção preferencial), ou auto-afinidade (quando pelo

menos há uma direção preferencial). No entanto, esta dimensão deve ser avaliada a partir de um procedimento experimental ou numérico, que são conduzidos em intervalos de escalas limitadas, por meio de sucessivas escalas de ampliação e de redução em uma, ou em todas as direções [20, 22].

Sendo o processo de crescimento fractal recursivo, pode-se relacioná-lo ao crescimento dos objetos reais existentes na natureza. Portanto, pode-se também modelar processos produzidos em laboratório, de forma adequada, para se estudar a ruptura mecânica ou dielétrica em amostras de uma porcelana pela análise fractal.

3.5.2. Elementos da Geometria Euclidiana.

A geometria euclidiana teve sua origem na geometria plana, onde são referenciados os objetos no plano, e foram descritos nas obras de Euclides e, conseqüentemente, foi fonte de estudos de muitos matemáticos. Os elementos geométricos desta geometria foram definidos como [20]:

1. Ponto: tem dimensão zero ($d=0$), que não tem partes e não tem grandeza nenhuma.
2. Reta: possui dimensão unitária ($d=1$), que pode possuir uma medida de comprimento determinado por um segmento posto e ligada entre duas extremidades.
3. Plano: possui dimensão dois ($d=2$), e o que tem comprimento e largura.
4. Volume: possui dimensão três ($d=3$), e tem comprimento, largura e altura.

3.5.3. Dimensão Fractal

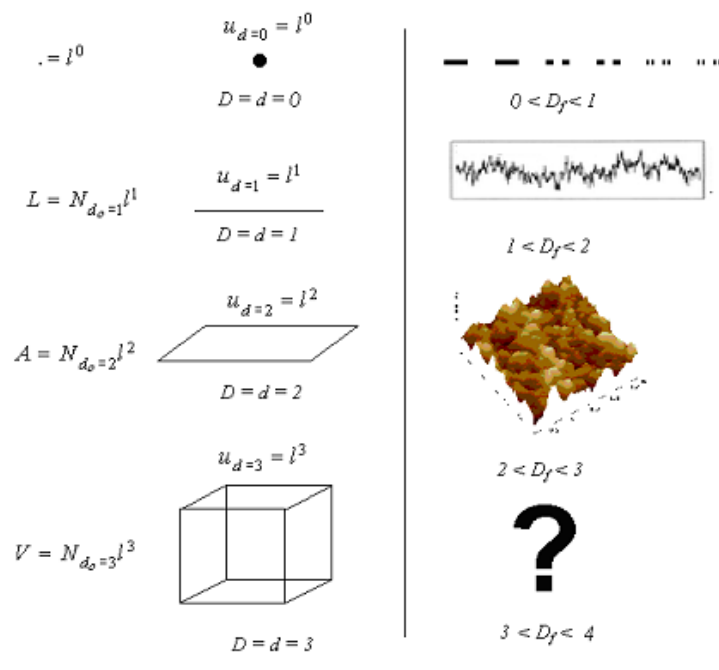
Sabendo que Euclides já definiu o conceito de dimensão inteira, dizendo que uma figura linear tem dimensão um ($d=1$) cuja fronteira é composta por pontos, e uma superfície tem dimensão dois ($d=2$), e assim sucessivamente, até chegar a uma dimensão constituída por um volume ($d=3$), pode-se conjecturar que existem objetos de dimensões intermediárias, cujas características irregulares definem os fractais para diferenciá-los de objetos regulares com dimensões, inteiras. Então a

dimensão fractal estuda o nível de irregularidades de um objeto geométrico entre as sucessivas dimensões inteiras.

3.5.3. Medida Fractal

Em uma medida fractal se tiver que medir a estrutura ou a linha que delimitam um continente, com todas as imperfeições, pode-se fazê-lo a partir de uma fotografia tirada pelo satélite. Considerando uma determinada escala, obtém-se um determinado valor, mais se o mesmo fosse tirado de mais perto, na visão de um helicóptero teria uma escala completamente diferente, pois, por serem mais perto, as irregularidades apareceriam com mais detalhes. Considerando a escala inferior obtém-se outro resultado desta estrutura. Por tanto, as medidas fractais ficam entre uma dimensão à outra das medidas euclidianas já mencionadas [20], isto se pode observar na figura 3.3:

Figura 3. 3: Comparação entre geometria euclidiana e geometria fractal.

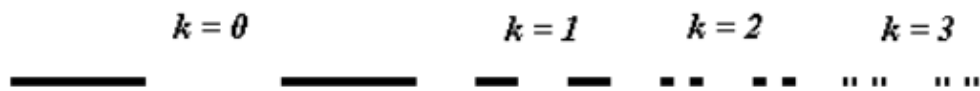


Fonte: Alves, L. M. 2012, [22]

No caso de um fractal de pontos onde, $0 \leq D \leq 1$, como “manchas assoalho”. Estas podem ser geradas por uma linha reta dividida em três partes, geometricamente iguais, sendo tomada duas e deixada uma vazia, conforme mostra

a figura 3.4. Em cada uma das iterações têm-se três seguimentos que serão divididos em três partes iguais, isto significa que o coeficiente de redução é $\varepsilon = \frac{1}{3}$, e o conjunto tomado é $N = 2$, logo a dimensão fractal é dada por $D = \frac{\log 2}{\log 3} \cong 0,63$.

Figura 3. 4: Representação de pontos imersos em uma dimensão.



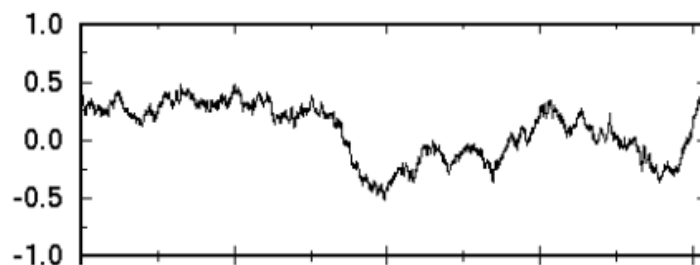
Fonte: Alves, L. M. 2012, [20].

No caso de um fractal linear onde, $1 \leq D \leq 2$, como curvas de um ruído, este seguimento é representado por duas direções, sendo representados em duas dimensões conforme mostra a figura 3.5. Isto significa que a dimensão fractal é dada por

$$D = \frac{\log(L/l)}{\log \varepsilon}, \quad (3.2)$$

onde $\varepsilon = \frac{l_0}{L_0}$.

Figura 3. 5: fractal linear imerso em duas dimensões.



Fonte: Alves, L. M. 2012, [20].

No caso de um fractal superficial onde, $2 \leq D \leq 3$, os resultados são colhidos em três dimensões. Existe uma escala mínima e outra máxima, e pode-se

variar os números de partes entre elas. Pode-se denominar este número de partes como N , e tem-se um coeficiente de redução ε . Logo dividindo o objeto em diferentes escalas, obtém-se a seguinte relação, $N = \varepsilon^{-D}$, onde D é a dimensão fractal dada por:

$$D = -\frac{\log N}{\log \varepsilon}, \quad (3.3)$$

Esta equação pode ser muito útil na caracterização fractal de uma superfície rugosa ou de um volume poroso.

3.6. ENERGIA NA RUPTURA MECÂNICA

O ensaio de fratura sob impacto trata-se de um ensaio muito importante dentro da engenharia por ser um ensaio rápido, onde uma série de propriedades pode ser determinada, sendo estas discutidas com maior detalhamento na sequência.

O estudo do impacto pode ser feitos por vários métodos, dos quais os mais comuns são: o impacto de charpy, izod, o impacto balístico. O comportamento frágil-dúctil dos materiais pode ser caracterizado por diferentes métodos de ensaio de impacto. Nesses métodos o corpo de prova de seção reta retangular ou circular é submetido a uma força intensa, brusca e repentina, que permita romper o material. Durante o ensaio são obtidos todos os parâmetros necessários para a análise da tenacidade à fratura. O fator mais importante para se obter o rompimento é a velocidade e a forma como é aplicada a força.

Por outro lado, o estudo da fragmentação de corpos massivos consiste, basicamente, em um estudo de impacto em materiais, que podem fornecer subsídios científicos para o desenvolvimento de materiais aplicados a moagem, revestimentos de proteção, etc. O impacto de um corpo de prova na forma de uma barra de seção reta retangular ou circular, ou um disco de diâmetros e espessura determinados, até a sua ruptura pode fornecer diversos parâmetros, que podem ser medidos a partir da energia fornecida e da massa e geometria dos fragmentos obtidos. Neste tipo de ensaio se interessa em fazer uma descrição dos parâmetros utilizados na teoria de

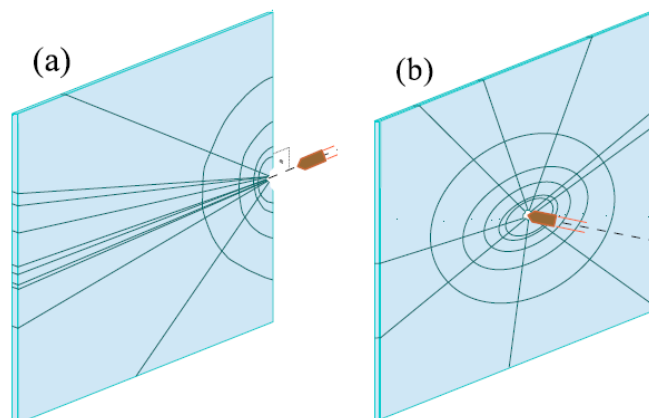
Weibull, e algumas características destes parâmetros [23] além da conformação plástica dos materiais em estudo.

As características da fragmentação, por apresentar essencialmente alta complexidade, dependem das suas múltiplas variáveis, as quais podem influenciar no resultado de um experimento, pois as máquinas de ensaio de impacto são das mais diversas existentes. A máquina de impacto é projetada para proceder um impacto, e obter resultados em termos dos diversos parâmetros tais como: a geometria do corpo impactado, o tipo de material, a zona de incidência do impacto, a geometria da ponta de impacto, e a energia de impacto. Ao mesmo tempo em que se faz o impacto, a carga inserida no corpo de prova é instantânea [24, 25].

3.6.1. Comportamento da região do impacto

O processo de impacto mecânico nos materiais frágeis é proporcional à área na qual o impacto incide que pode ser controlada, como aquela que é fornecida por um cilindro de ponta cônica que desce de uma determinada altura. Normalmente o aspecto das trincas obtidas nesse tipo de impacto é do tipo radial, porém, cursadas por outras trincas perpendiculares à direção de propagação [24], conforme mostra a figura 3.6.

Figura 3. 6: Aspecto das trincas radiais e circulares em um impacto balístico: a) na lateral da placa, b) no centro da placa.



Nas condições acima, assume-se que, no desenvolvimento do ensaio mecânico em corpos, a propagação da fratura na superfície é independente do tempo, ou seja, quando uma carga é aplicada repentinamente, a deformação é instantânea culminando com a propagação da trinca em linha reta com cantos arredondados. Isto pode ser visualizado na representação da mecânica de fratura linear da figura 3.6 [26]. Neste ensaio deseja-se conhecer o crescimento da trinca, o nível de tensão e a integral da energia dissipada desde o ponto em que o impacto teve seu início até a borda do corpo de prova.

A geometria circular das amostras foi escolhida para evitar a reflexão das ondas elásticas pelas descontinuidades das bordas retangulares. A geometria circular das amostras evita a reflexão das ondas elásticas.

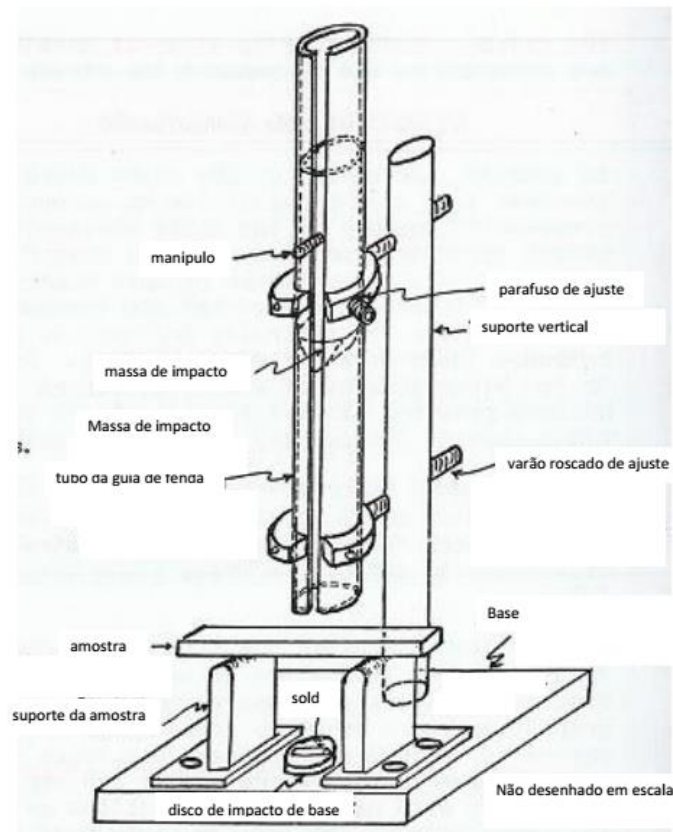
Alguns materiais quando fraturados podem apresentar um padrão de trincas radiais conforme se pode observar na figura 3.6, que só podem ser descritos pela teoria fractal ou multifractal. As trincas radiais partem do centro do disco para as bordas em forma circular. As primeiras se devem ao impacto repentino, enquanto que as trincas que partem da borda são devido às ondas elásticas de alta intensidade refletidas por essas bordas. Nesses casos um estudo fractal ou multifractal paralelo ao estudo experimental deve ser realizado para obtenção de parâmetros geométricos que possam fornecer uma melhor descrição da geometria envolvida, isto significa que existe uma diferença entre a energia uniformemente entregue a cada parte da superfície [24].

3.6.2. O Equipamento de Impacto

A fim de estudar a fragmentação de materiais sólidos frágeis, para captar e submeter a energia geral do impacto nas amostras, usou-se o método por impacto balístico. Esse método consiste em três partes principais, a construção de uma estrutura a que a ponta balística é apoiada, a introdução de energia, ou seja, levantamento desta haste para o impacto, e finalmente a quebra do corpo de prova.

O modelo de aparelho usado neste trabalho segue os modelos já existentes, como pode ser observado na figura 7.1 nos apêndices, descritos por outros autores, com características semelhantes aos da figura 3.7, porém foram alterados alguns detalhes de acordo as necessidades deste trabalho [27].

Figura 3.7: Modelo de aparelho de ensaio de impacto mecânico.



Fonte: Eisenstadt, R. and C. McCullough [27].

3.7. FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS DA FRAGMENTAÇÃO POR IMPACTO

3.7.1. Probabilidade de Fratura

A probabilidade local de fratura é definida como a fração da massa dos fragmentos $p_i = m_i/m_0$. A probabilidade global de fratura é definida como sendo a porcentagem de fragmentos de um determinado tamanho, obtida em um ensaio de impacto de um disco de um material com um diâmetro determinado, submetido a uma dada quantidade de energia de impacto.

Portanto, essa probabilidade global depende do material e da geometria do corpo de prova.

$$P_f = f(\text{material}, \text{geometria}, \text{energia}), \quad (3.4)$$

A função densidade de probabilidade de fratura pode ser extraída experimentalmente a partir de medidas realizadas em discos de materiais frágeis, por exemplo. Desta forma, para um dado material com densidade uniforme, isto é $\rho = dm/dV = m_0/V$, pode-se escrever:

$$P_f = \frac{1}{V} \int p_i dV, \quad (3.5)$$

onde, P_f é a probabilidade global de fratura, p_i é a probabilidade local de fratura, dV é o diferencial do volume do disco, e $V = \pi r^2 e$;

O resultado do experimento fornece um histograma de frequência de massa em função do tamanho relativo dos fragmentos que corresponde à densidade de probabilidade local. O estudo experimental desses histogramas pode fornecer subsídio para o modelo multifractal da fratura onde as probabilidades locais e globais de fratura são consideradas.

3.7.2. Fração de Massa Fragmentada

Segundo Brow [28], a teoria de fragmentação sequencial é dada por duas escalas, fragmentação e refragmentação. Isto consiste na sequência que os modelos de escalas são usados na discrepância da análise da distribuição de massa a partir das experiências de fragmentação. De acordo com esta teoria, a fragmentação sequencial é dada pela equação:

$$n(m) = C \int_m^\infty n(m_0) f(m_0 \rightarrow m) dm_0, \quad (3.6)$$

Onde, se define $n(m)$ como número de fragmentos após a ruptura por unidade de massa inicial até a massa final, sendo que $f(m_0 \rightarrow m)$ é o evento singular que acontece em função da massa dos fragmentos.

Considerando-se uma relação de escala do tipo:

$$f(m_0 \rightarrow m) = \left(\frac{m}{m_0} \right)^\gamma, \quad (3.7)$$

Onde o coeficiente γ representa a tenacidade do material, a partir do número de fragmento em função da distribuição de energia na forma de trinca.

e substituindo a constante C em termos da massa inicial sobre a massa final obtém-se:

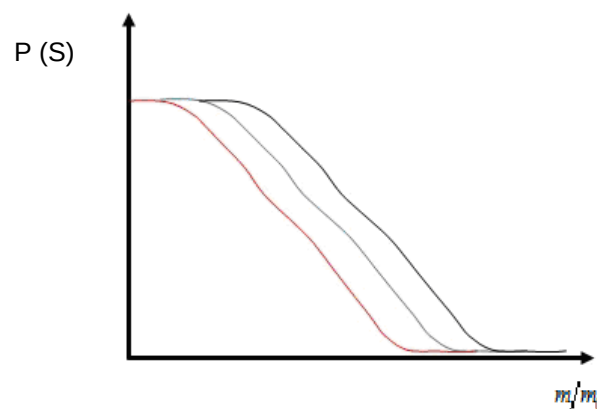
$$F(> m): P(s) = \exp \left[-\frac{(m/m_0)^{\gamma+1}}{\gamma+1} \right], \quad (3.8)$$

No entanto sobre esta fórmula básica pode-se analisar a probabilidade de sucesso para fragmentos maiores em função da massa relativa dos fragmentos e a probabilidade de falha para fragmentos menores que um determinado tamanho relativo da massa.

A probabilidade de falha (PF) é o resultado obtido diretamente pelo ensaio de impacto na forma de um histograma (figura 3.8), dado pela fração de fragmentos menores ou igual que um determinado tamanho ou massa, $F(\leq m)$ em função da massa relativa dos fragmentos $p_i = m_i/m_0$. De acordo Brown e Wohletz [23], existe uma relação entre essa variável e a estatística de Weibull dada por:

$$F(\leq m): P(f) = 1 - \exp \left[-\left(\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_{m_0}} \right)^w v \right], \quad (3.9)$$

Figura 3.8: Modelo de gráfico de probabilidade de falha.

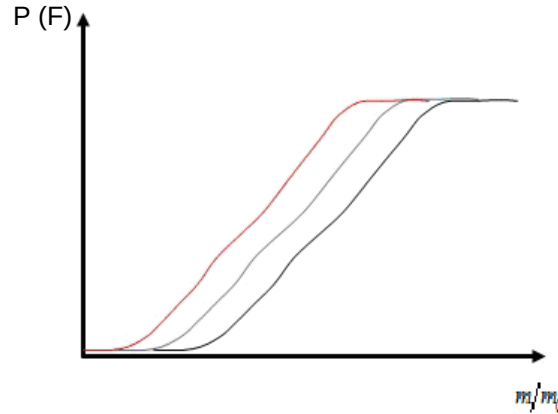


Fonte: O autor

Como foi comentado anteriormente ainda pode-se ter a fração de fragmentos menores ou igual do que um determinado tamanho ou massa, para obtenção da probabilidade de sucesso (PF) (figura 3.9), $F(\leq m)$, dado por:

$$F(\leq m): P(f) = 1 - \exp \left[-\frac{(m/m_0)^{\gamma+1}}{\gamma+1} \right], \quad (3.10)$$

Figura 3.9: Modelo de gráfico de probabilidade de sucesso.



Fonte: O autor

A equação (3.8) representa o histograma da probabilidade de fratura em função do tamanho de fragmentos, ela é utilizada para obter uma curva linear a partir da aplicação do logaritmo em ambos os lados dessa equação, nos parâmetros $F(\geq m)$ e $p_i = m_i/m_0$, respectivamente, conforme mostra equação (3.11). Com este resultado (equação 3.12) pode-se observar a tenacidade do material, por meio do parâmetro γ que mede a inclinação da curva linear obtida pelo logaritmo e fazer comparação entre os diferentes materiais ensaiados. Quanto maior for o ângulo do coeficiente angular γ significa que o material é menos tenaz. Observe que isto é oposta a inclinação da reta de ensaio de encruamento. Pois quanto menor a inclinação γ , isso indica que o material tem mais tenacidade com uma capacidade de resistir mais ao impacto.

$$\log f \sim \log \left(\frac{m}{m_0} \right), \quad (3.11)$$

ou seja a partir da equação (3.8) resulta em:

$$\ln \left[\ln (1 - F(\leq m)) \right] = (\gamma + 1) \ln (m/m_0) - \ln (\gamma + 1), \quad (3.12)$$

Com a equação (3.12) é possível fazer o levantamento dos dados da fragmentação por impacto em uma tabela conforme será mostrado na secção dos resultados.

3.7.2. Entropia e Tenacidade

A entropia está relacionada com o estado e a tendência de um sistema, então, a tenacidade dos materiais frágeis é diretamente proporcional à entropia. Esta relação entra na forma da distribuição dos fragmentos, no número de fragmentos e na tendência ruidosa da trinca, em um ensaio de impacto. Segundo Englman [29], de acordo com o modelo de Griffith, a tensão de fratura, que também corresponde a uma densidade de energia, ou seja, a quantidade de energia aplicada é convertida em fragmentação, isto depende essencialmente do modelo de fratura que se empregue. Esta energia depende do material, para criação de superfícies livres, de propagação da trinca, que determina a rigidez do material.

A entropia na fragmentação é dada pela seguinte equação devido a Tsallis [30]:

$$S_q = K \frac{\left(1 - \sum_{i=1}^W p_i^q\right)}{q-1}, \quad (3.13)$$

onde K é a constante de Boltzmann e $p_i = m_i/m_T$ é a fração parcial de massa dos fragmentos em relação a massa total m_0 .

Outra entropia utilizada em multifractais é a entropia de Reny:

$$S_q = -\frac{k}{(q-1)} \ln \sum_{i=1}^W p_i^q, \quad (3.14)$$

cujo limite em que $q \rightarrow 0$ temos a entropia termodinâmica de Boltzmann

$$S = K \ln W, \quad (3.15)$$

Onde W é o número total de fragmentos.

Em ambas as entropias acima, no limite em que $q \rightarrow 1$ obtém-se a entropia termodinâmica de Shannon.

$$S = K \sum_i^W p_i \ln p_i , \quad (3. 16)$$

a qual foi usada para calcular a densidade de energia

$$u = \frac{U}{V} = \frac{TS}{V} , \quad (3. 17)$$

e comparada com a tensão de fratura obtida pelo ensaio em três pontos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de porcelanas silicosas e aluminosas para estudos de impacto, fragmentação, e análise fractal por ruptura mecânica. Foi dividido em duas etapas para melhor estruturação: produção das porcelanas e a realização de ensaio de impacto mecânico com aparelho construído em laboratório, e com uma metodologia de baixo custo para a análise de probabilidade de fratura, inserindo também outros materiais para comparação dos resultados (Vidro comum e Acrílico).

4.1. PORCELANAS

4.1.1. Matérias primas utilizadas para a produção das porcelanas

As matérias primas utilizadas neste trabalho para obtenção de porcelanas foram: feldspato, quartzito Pianaro, caulin Hori, argila caulinítica e alumina A1000 (fornecedor Alcoa).

As matérias primas tais como argila, feldspato e o caulim foram inicialmente desaglomeradas em moinho de bolas por 8 horas, numa razão de 2:1 em peso, para massa de pó utilizada. Apenas o quartzito foi moído em 24h, devido a maior aglomeração inicial das suas partículas.

Após serem moídos, os pós foram secados em estufa com circulação de ar a 105°C durante 24h. Em seguida, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata, e posteriormente passadas em peneira 0,180mm, malha (80 ABNT).

A alumina já foi recebida com uma granulometria ideal, por isso foi usada como recebida.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas foram pré-selecionadas em função das suas características e composições químicas e foram caracterizadas por fluorescência de raios X e difração de raios X.

4.2.1. Difração de raios X

O objetivo da difração de raios X foi a identificação mineralógica dos constituintes das matérias-primas. A análise foi feita em um equipamento modelo XRD-6000, da marca Shimadzu, com uma velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$ e 2θ , variando de 5° até 90° . Para identificação dos espectros, foi usado o programa Match Phase Identification from Powder Diffraction.

4.2.2. Fluorescência de raios X

A análise química das matérias-primas foi feita por espectroscopia por fluorescência de raios X. O equipamento utilizado foi a fluorescência de raios X SHIMADZU EDX-700.

4.3. FORMULAÇÃO

Para a preparação das composições de porcelanas estudadas, foi considerada a composição básica: 10% de argila; 25% de caulim; 35% de feldspato; e 30% de quartzo. A partir dessa composição, o quartzo foi substituído por alumina, total e parcialmente, conforme se pode observar na Tabela 4.1, a qual apresenta as formulações das composições estudadas.

Tabela 4. 1: Composições estudadas.

Composições estudadas (%)			
Composição	1	2	3
Matérias-primas	100%	50%	100%
	Quartzo	Alumina	Alumina
Argila	10	10	10
Caulim	25	25	25
Feldspato	35	35	35
Quartzo	30	15	-
Alumina	-	15	30

Fonte: O autor

Para cada composição, as matérias primas foram misturadas, conforme a proporção percentual indicada na tabela 4.1, em moinho de bolas na razão de bola:material de 2:1 em peso, por 8 horas. A esta mistura foi adicionado 1% de dispersante (Na_2SiO_3 – Silicato de Sódio) referente ao peso da massa seca.

Após a mistura, esta foi secada em estufa com circulação de ar, durante 24h, desaglomeradas em almofariz de ágata e posteriormente passadas em peneira 0,180mm, malha (80 ABNT).

4.4. CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A obtenção de porcelana, por método de prensagem foi utilizado neste trabalho. Esta operação consiste em três etapas segundo Oliveira[31]: (1) preenchimento da cavidade do molde com o pó obtido das composições, (2) compactação da massa, através da aplicação de pressão e por final (3) extração da peça moldada. Este é um dos procedimentos de conformação mais utilizados pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas.

Para conformação dos corpos de prova, primeiramente, pesou-se o pó para a prensagem, utilizando uma massa de aproximadamente 7 gramas para a confecção de cada um dos corpos de prova. Os pós foram colocados num molde metálico com, 60 mm de comprimento e 16 mm de largura e espessura variável consoante a compactação.

Os pós foram levados para uma prensa hidráulica manual, onde foram compactados sob uma pressão de 300 kgf/cm² (29 MPa). Para a correta prensagem aplicou-se uma pré-carga para eliminar o ar contido, e posteriormente aplicou-se a pressão total. Num total, foram feitos 15 (quinze) corpos de prova, sendo 5 (cinco) por composição.

Após a prensagem os corpos de prova foram medidos e pesados para a caracterização física.

4.5. SINTERIZAÇÃO

Depois de compactados, os corpos de prova foram sinterizadas em forno elétrico, de marca JUNG, com taxa de aquecimento de 10°C/min até as temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C, com patamar de 2 horas.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados pelos ensaios de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) usando o método de Arquimedes, medidas de resistência mecânica em três pontos, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.6.1. Densidade aparente (DA)

Para determinação da densidade aparente usou-se o princípio de Arquimedes. O método baseia-se em determinar o peso do volume de líquido deslocado pelo corpo de prova, considerando que a densidade da água é 1g/cm³. Para isso os corpos-de-prova, após sinterização, foram deixados imersos em água por 24 horas.

A densidade aparente (DA) foi calculada pela equação (4.1):

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \rho, (g/cm^3) \quad (4.1)$$

Sendo:

P_s - peso seco do corpo de prova (g);

P_u - peso do corpo de prova úmido após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas (g);

P_i - peso do corpo de prova imerso em água (g);

ρ - densidade da água.

4.6.2. Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) foi determinada através da equação:

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo:

P_s - peso seco do corpo de prova (g);

P_u - peso do corpo de prova úmido após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas (g);

P_i - peso do corpo de prova imerso em água (g);

4.6.3. Absorção de água

A absorção de água (AA), foi calculada através da equação:

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo:

P_s - peso seco do corpo de prova (g);

P_u - peso do corpo de prova úmido após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas (g).

4.6.4. Módulo de ruptura à flexão em três pontos

Para realização do ensaio de resistência a flexão em três pontos foi utilizada uma Máquina Universal de Ensaio – SHIMADZU AUTOGRAPH AGS – 10 KN. O método se baseia em apoiar o corpo de prova sobre dois pontos e aplicar uma carga no centro do mesmo. A carga foi aumentada continuamente até a ruptura e se determina a força necessária para isso. Com o resultado da força e conhecendo-se as dimensões iniciais do corpo de prova, calcula-se a resistência à flexão, de acordo com a equação:

$$MR = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times d^2} \quad (4.4)$$

Sendo:

MR - Módulo de ruptura (MPa);

P - Carga de ruptura (N);

L - Distância entre os apoios (mm);

b - largura do corpo de prova (mm);

d - espessura do corpo de prova (mm);

4.6.5. Difração de raios X

Para realização da difração de raios X os corpos de provas foram lixados e polidos, posteriormente foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$, com 2θ variando de 5° a 90° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. O equipamento usado foi SHIMADZU, modelo XDR 6000.

4.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

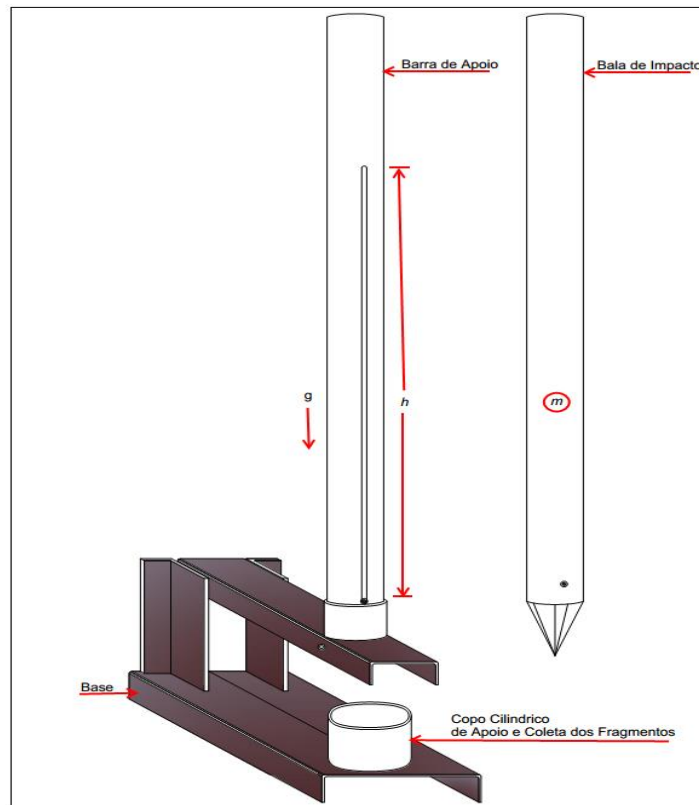
Para a análise da microestrutura, os corpos-de-prova sinterizados foram lixados e polidos, em seguida foram atacados com uma solução de 5% de ácido fluorídrico (HF) por 15 segundos para retirar a fase vítrea, e lavado em água corrente. Para a melhor observação no microscópio eletrônico de varredura foi depositado uma fina camada de ouro na área a observar.

Foi usado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Tescan modelo Mira 3. Foram feitas várias imagens com diversos ajustes e ampliações.

4.7. ESTUDO DE IMPACTO

O estudo de impacto mecânico foi feito utilizando um equipamento mostrado na figura 4.1, o qual foi construído para se obter a probabilidade de fratura.

Figura 4. 1: Aparelho de ensaio de impacto mecânico.



Fonte: O autor

A figura 4.1 representa o mecanismo que foi usado para realização do estudo de impacto. O ensaio consistiu em deslizar, por gravidade, a bala de impacto sobre os trilhos da barra de apoio a uma dada altura (h), até cair sobre o corpo de prova que fica em repouso sobre o copo cilíndrico, como pode ser observado na figura 7.2 situada nos apêndices. Após isso foi produzido fragmentos resultantes desse impacto da massa com o corpo de prova. A bala de impacto contém uma massa (m) de 2,125kg e uma ponta cônica.

Essa altura h e massa m são utilizadas no cálculo da energia do impacto a ser imposta sobre o material.

4.7.1. Conformação dos corpos de prova para estudos de impacto

Para os ensaios de impacto houve a necessidade de conformação de novos corpos de prova, na forma de discos, com diâmetro 4,5 cm e espessura de 4,5mm onde foram usadas as porcelanas de diferentes composições, conforme

descrito anteriormente. Para comparação, os ensaios de impacto também foram feitos em vidro comum e acrílico comercial.

4.7.2. Conformação dos corpos de prova porcelana

Para conformação dos corpos de prova para o estudo de impacto mecânico, foi utilizada uma massa de aproximadamente 13(g) gramas. Os pós foram depositados em molde metálico circular, com 5cm de diâmetro, para compactação.

Após isso o molde metálico foi levado a uma máquina universal de ensaios mecânicos - Shimadzu AG-1 300KN, e foi ajustada a velocidade do ensaio para 0,5 mm/min, onde foram compactados sob uma força de 94 (N) Newton(correspondendo a uma pressão de aproximadamente $11968,353\text{N/m}^2$). Num total, foram feitos 15 (quinze) corpos de prova, sendo 5 (cinco) por composição. Logo após os corpos de prova foram sinterizadas a 1250°C .

4.7.3. Conformação dos corpos de prova de acrílico e vidro

As dimensões dos corpos de prova de vidro e de acrílico dependiam dos resultados de dimensionamento da porcelana após a sua sinterização, devido a sua retração durante o processo de queima para, no final, se obter amostras com mesmo diâmetro. Assim, após sinterização, foram medidas as amostras de porcelanas, e o vidro e acrílico foram comprados com diâmetro 4,5 cm e espessura de 4,5mm.

4.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO ENSAIO DE IMPACTO

Para a realização do ensaio de impacto, foram feitas a pesagem e medidas dos corpos de provas, onde foram retirados os dados tais como, o diâmetro, espessura e peso e o peso da bala de impacto. Logo após o equipamento foi preparado de forma adequada para que todos os procedimentos estivessem corretos, como: ajustes do equipamento, lubrificação da barra de apoio para diminuir o atrito entre a bala de impacto e a barra de apoio, proteção individual, e um

anteparo ao redor do equipamento para que não houvesse perda de material quando feito o impacto.

Os corpos de prova foram então colocados no equipamento e centralizados no copo cilíndrico. A bala de impacto era levantada a uma dada altura, suficiente para a ruptura do material. A bala de impacto foi então solta para que ocorresse o choque da ponta com o corpo de prova, havendo assim a fratura do material. As figuras, 7.3, 7.4, 7.5, nos apêndices, mostram os corpos de prova após a fratura. O material fragmentado era recolhido e os pedaços fragmentados eram pesados e fotografados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Na tabela 5.1 está representada a composição química das matérias primas, que foram caracterizadas por fluorescência de raios X.

Tabela 5. 1: Elementos químicos presente nas matérias primas.

Composição química (% em massa) das matérias-primas					
Composição	Argila	Caulim	Feldspato	Quartzo	Alumina
SiO ₂	48,51	45,41	65,22	96,94	-
Al ₂ O ₃	46,01	49,62	23,15	2,06	99,8
TiO ₂	3,28	0,12	0,37	0,12	-
Fe ₂ O ₃	1,42	1,34	1,77	-	0,02
K ₂ O	0,61	2,32	1,82	-	-
CaO	0,15	-	1,30	-	0,02
Na ₂ O	-	-	6,34	-	0,08
SO ₃	-	1,11	-	0,35	-
ZrO ₂	-	-	-	0,52	-
MnO	-	0,05	-	-	-

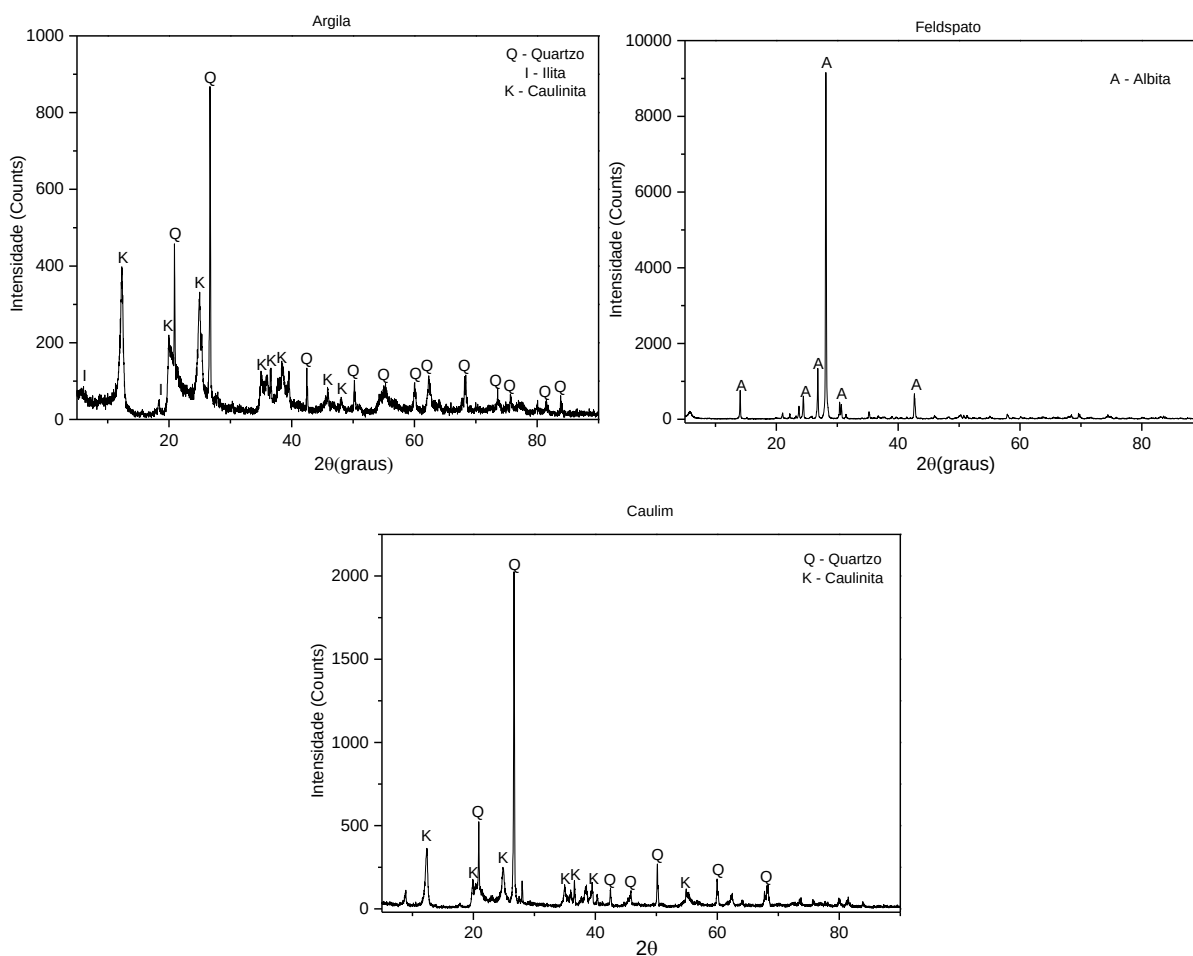
Fonte: O autor

Pode-se observar pela tabela 5.1 que todas as matérias-primas, excetuando-se a alumina, apresentam como um dos principais constituintes o SiO₂. Como fundentes pode-se observar a presença de óxido de sódio, ferro, potássio e cálcio, com percentagens consideráveis.

O quartzo é a matéria prima que possui o maior teor de sílica, com 96,94% e o feldspato apresenta teores altos de sílica e alumina na sua composição, e óxido de sódio 6,34% que auxilia no controle de vitrificação do corpo cerâmico. A alumina, que foi usada para substituição parcial e total do quartzo, apresenta a composição mais pura com (99,8%) de Al₂O₃. O caulim, além da presença da SiO₂ e Al₂O₃, apresenta óxido de potássio equivalente a 2,32%, e óxidos de titânio, ferro, equivalentes a 1,47%.

As difrações de raios X, apresentadas na figura 5.1, apresentam a intensidade dos picos de difração das fases presentes nas matérias primas (argila, feldspato e caulim) que não foram substituídas nas 3 (três) composições. Pode-se observar que a argila apresenta picos de difração correspondente às fases de quartzo, caulinita e illita. O feldspato apresenta simplesmente a fase albita e no caulim observam-se duas fases o quartzo e também a caulinita.

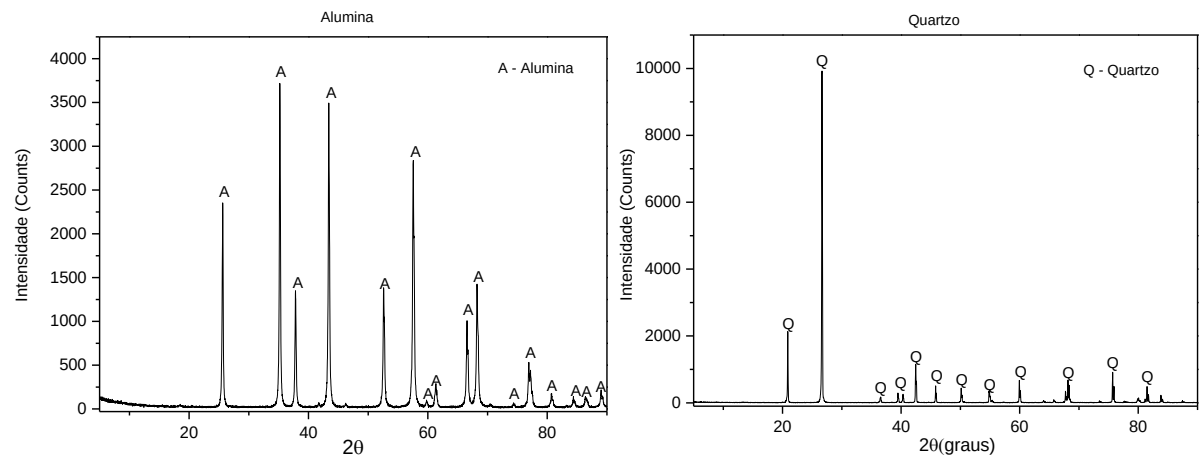
Figura 5. 1: Difratomogramas de raios X das matérias primas bases que não foram substituídas.



Fonte: O autor

Na difração de raios X das matérias primas que foram substituídas parcial ou totalmente, apresentadas na figura 5.2, pode-se observar que a alumina apresenta somente picos referentes a α -alumina e o quartzo apresenta somente a presença de picos relativos ao α -quartzo.

Figura 5. 2: Difratogramas de raios X das matérias primas que foram substituídas.



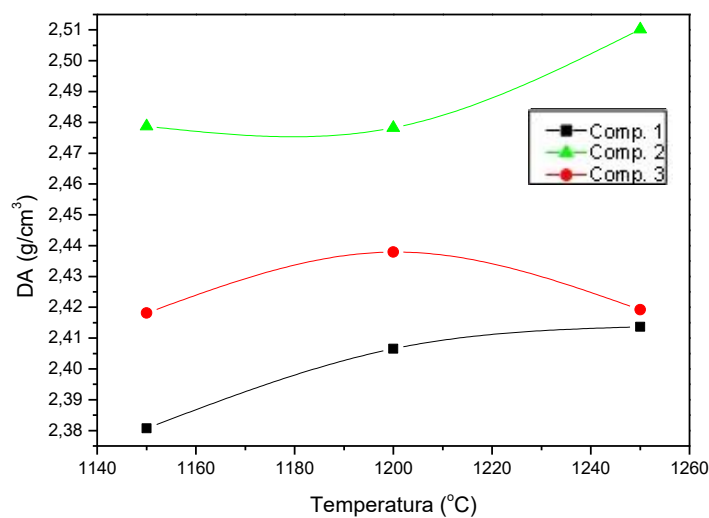
Fonte: O autor

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS APÓS A SINTERIZAÇÃO

Após a sinterização em diferentes temperaturas, os corpos de provas foram caracterizados por medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, para cada composição estudada.

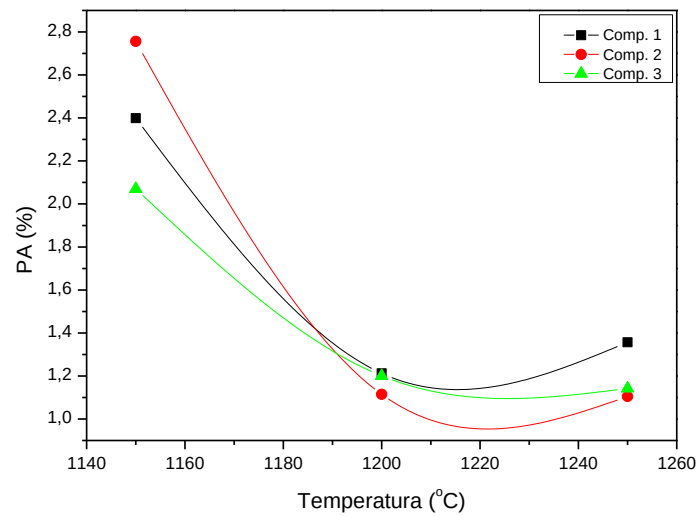
As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam a variação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, respectivamente, com a temperatura de sinterização para as três composições estudadas.

Figura 5. 3: Densidade aparente dos corpos de provas após sinterização.



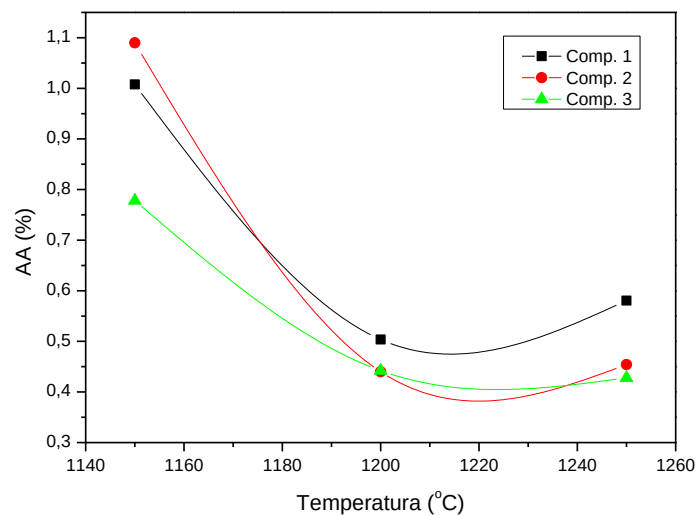
Fonte: O autor

Figuras 5. 4: Porosidade aparente dos corpos de provas após sinterização.



Fonte: O autor

Figura 5. 5: Absorção de água dos corpos de provas após sinterização.



Fonte: O autor

Pode ser observado nas figuras que as menores densidades e maiores porosidades aparentes e absorção de água são encontradas na temperatura de sinterização de 1150°C, na qual os corpos de prova ainda não sofreram mudanças significativas devido à sinterização. Com o aumento da temperatura de sinterização, a porosidade e a absorção de água diminuem. Isso ocorre devido à sequência de reações que ocorrem durante o processo de a sinterização dos corpos de prova,

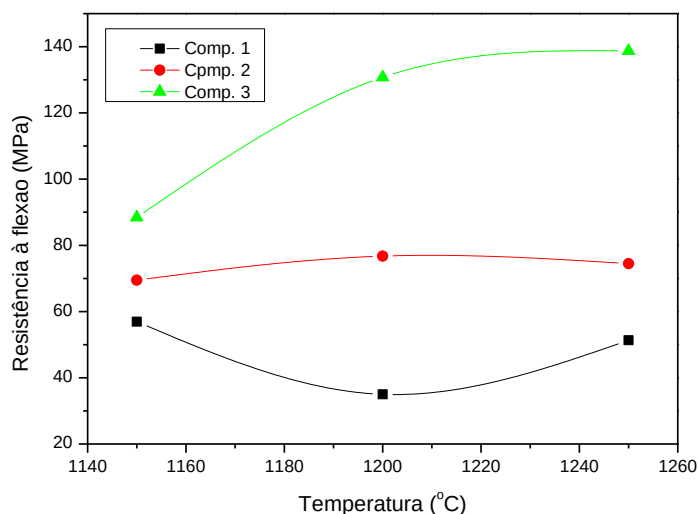
como a formação de fase líquida, a decomposição do caulim e a diminuição da viscosidade da fase líquida [3, 32].

Na figura 5.3 pode-se observar a variação da densidade aparente com a temperatura de sinterização para cada composição estudada. Os valores de densidade não podem ser comparados, devido à diferença dos componentes existentes nas composições estudadas. Observa-se que as composições 1 e 3 apresentam um aumento da densidade aparente das amostras com o aumento da temperatura de sinterização. A composição 3 apresentou uma menor variação da densidade com o aumento da temperatura.

Verifica-se também, pelas figuras 5.3 e 5.4, que a porosidade aparente e a absorção de água das composições diminuem com o aumento da temperatura, ficando praticamente constantes após a máxima densidade ter sido atingida (figura 5.5).

A figura 5.6 mostra os resultados das medidas de resistência à flexão para as 3 composições em função das temperaturas de sinterização.

Figura 5. 6: Módulo de ruptura a flexão dos corpos de prova após sinterização.



Fonte: O autor

O maior valor encontrado na resistência a flexão foi na composição 3 (100% alumina), com um valor de 138MPa, a 1250°C. Na composição 2 (50% alumina) o maior valor da resistência a flexão foi de 77 MPa, na temperatura de 1250°C e na composição 1 (100% quartzo) o valor encontrado foi de 57MPa, a 1250°C.

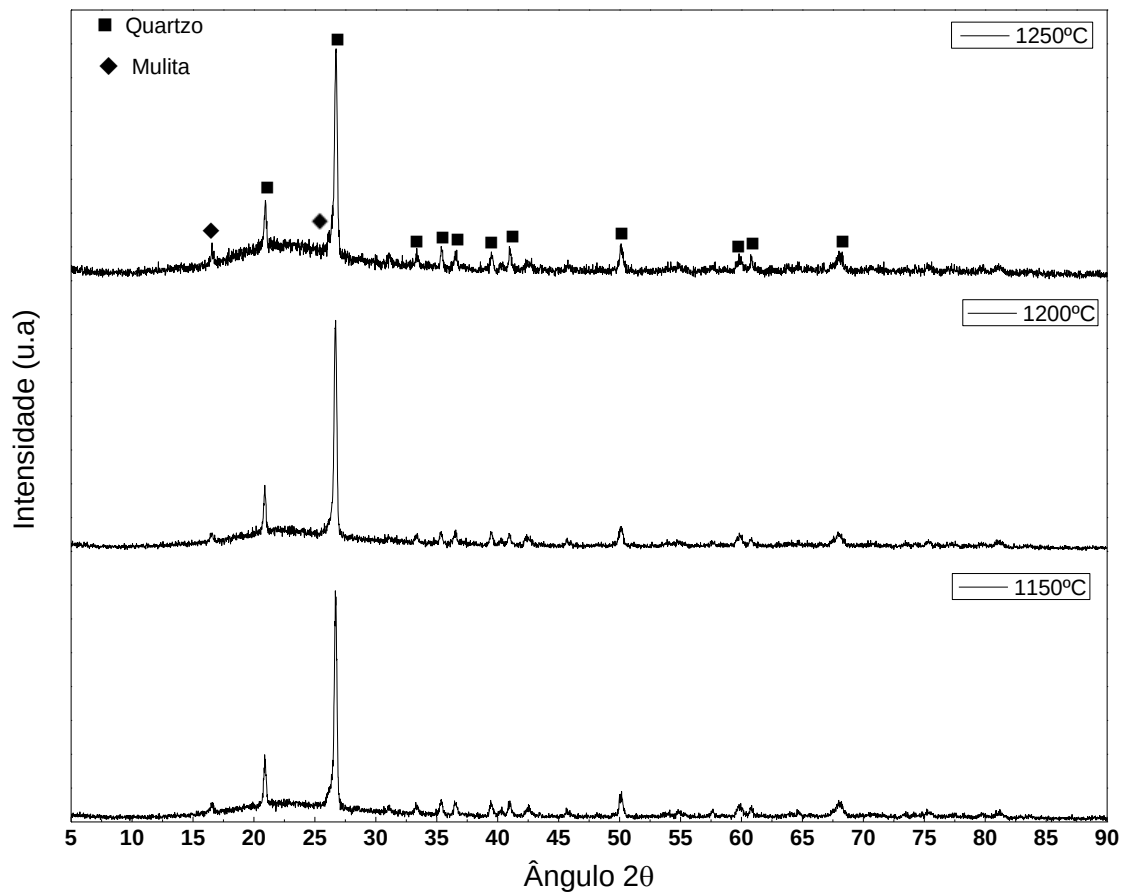
Observa-se que as composições 2 e 3, que contém alumina, apresentaram valores de resistência mecânica maiores, sendo que a composição 3, na qual o quartzo foi totalmente substituído pela alumina foi a que obteve os maiores valores de resistência mecânica em todas as temperaturas de sinterização. Nestas composições 2 e 3, observa-se que, com o aumento da temperatura, a resistência mecânica aumenta gradativamente, pois com o aumento da temperatura ocorreu a diminuição de porosidade. Já a composição 1 a resistência mecânica não teve uma grande variação com o aumento da temperatura.

O fator que pode ter influenciado a resistência mecânica dessas composições é a presença das partículas dispersas de alumina e quartzo na matriz vítrea das porcelanas. A presença de alumina aumenta a resistência mecânica devido ao seu elevado módulo elástico e à sua dispersão na fase vítrea, como da mesma forma que a presença de partículas dispersas de quartzo na matriz vítrea atua no sentido de barrar a propagação de trincas de Griffith, o que aumenta a resistência mecânica.

Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 são apresentados os difratogramas de raios X das composições 1, 2 e 3 com a variação da temperatura de sinterização, respectivamente, nas quais se observa a evolução no processo de sinterização dessas composições.

Na composição 1, figura 5.7, puderam ser detectados apenas as fases cristalinas da mulita e α -quartzo. Os picos de mulita já aparecem a 1150°C e aumentam sua intensidade com o aumento da temperatura de sinterização.

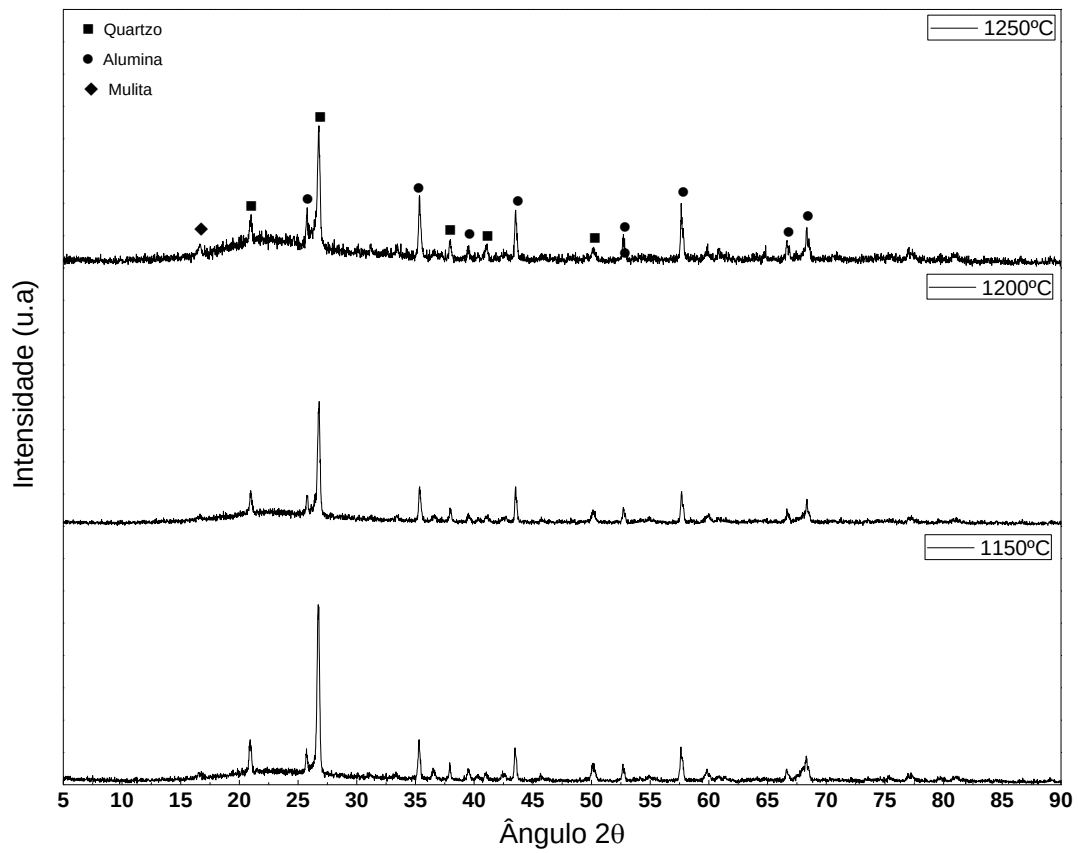
Figura 5. 7: Difratogramas de raios X das amostras da composição 1.



Fonte: O autor

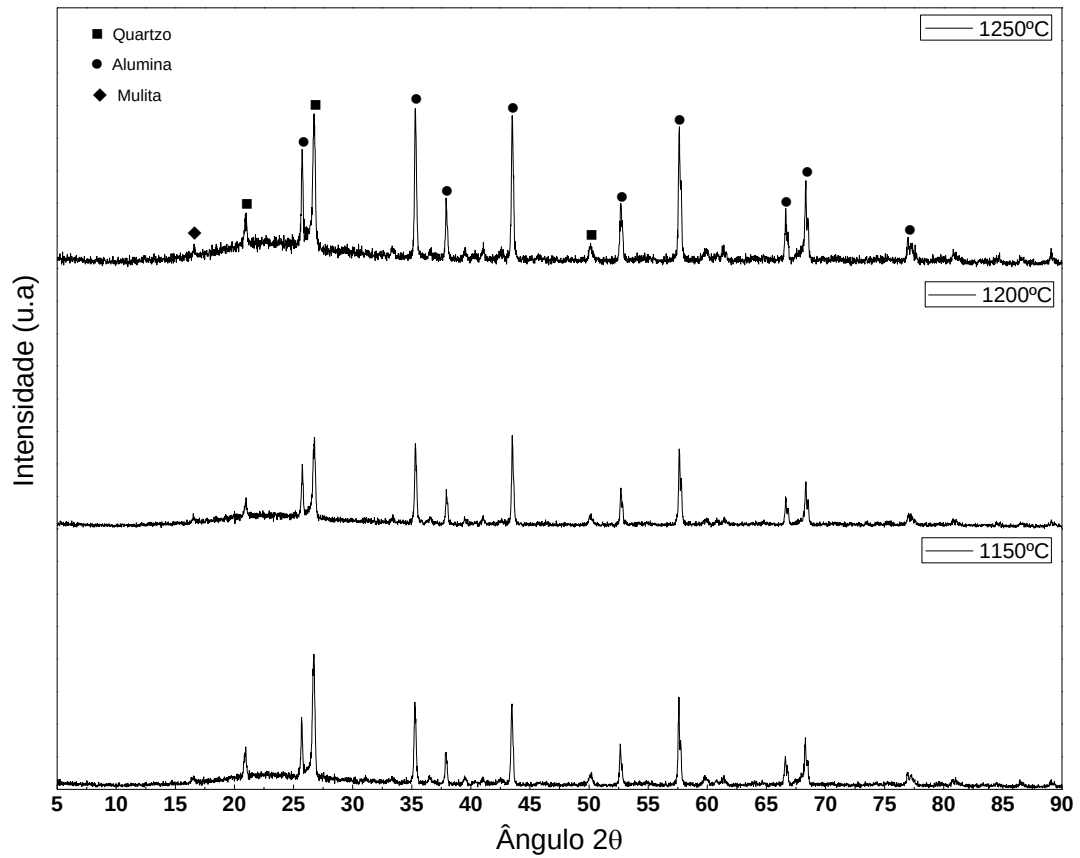
Nas figuras 5.8 e 5.9 que apresentam os difratogramas das composições 2 e 3, é possível observar, além dos picos de α -quartzo e mulita, picos referentes a alumina. Nota-se que a intensidade dos picos de alumina praticamente se mantém constantes com o aumento da temperatura de sinterização. Isso indica que a alumina se mantém estável nessas composições durante a sinterização. Segundo Cam e Senapati [33], a taxa de dissolução da alumina é extremamente lenta quando comparada com a do quartzo devido à limitada solubilidade da alumina em vidros feldspáticos.

Figura 5. 8: Difratomogramas de raios X das amostras da composição 2.



Fonte: O autor

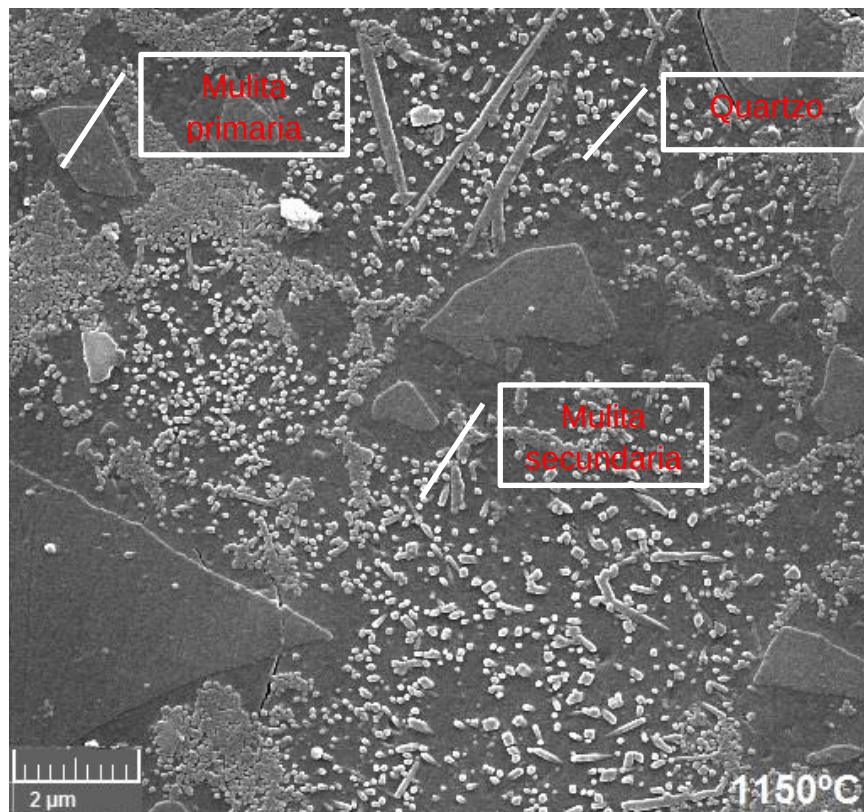
Figura 5. 9: Difratogramas de raios X das amostras da composição 3.



Fonte: O autor

A figura 5.10 mostra a micrografia, com maior aumento, da composição 1, sinterizada na temperatura de 1150°C. Esta micrografia mostra que os grãos de quartzo possuem bordas arredondadas devido a sua dissolução na fase vítrea. Nota-se também o trincamento em volta das partículas de quartzo, decorrentes das diferenças de coeficientes de expansão térmica da matriz e das partículas de quartzo[3].

Figura 5. 10: Micrografia da microestrutura da composição 1, 100% quartzo, 1150°C.

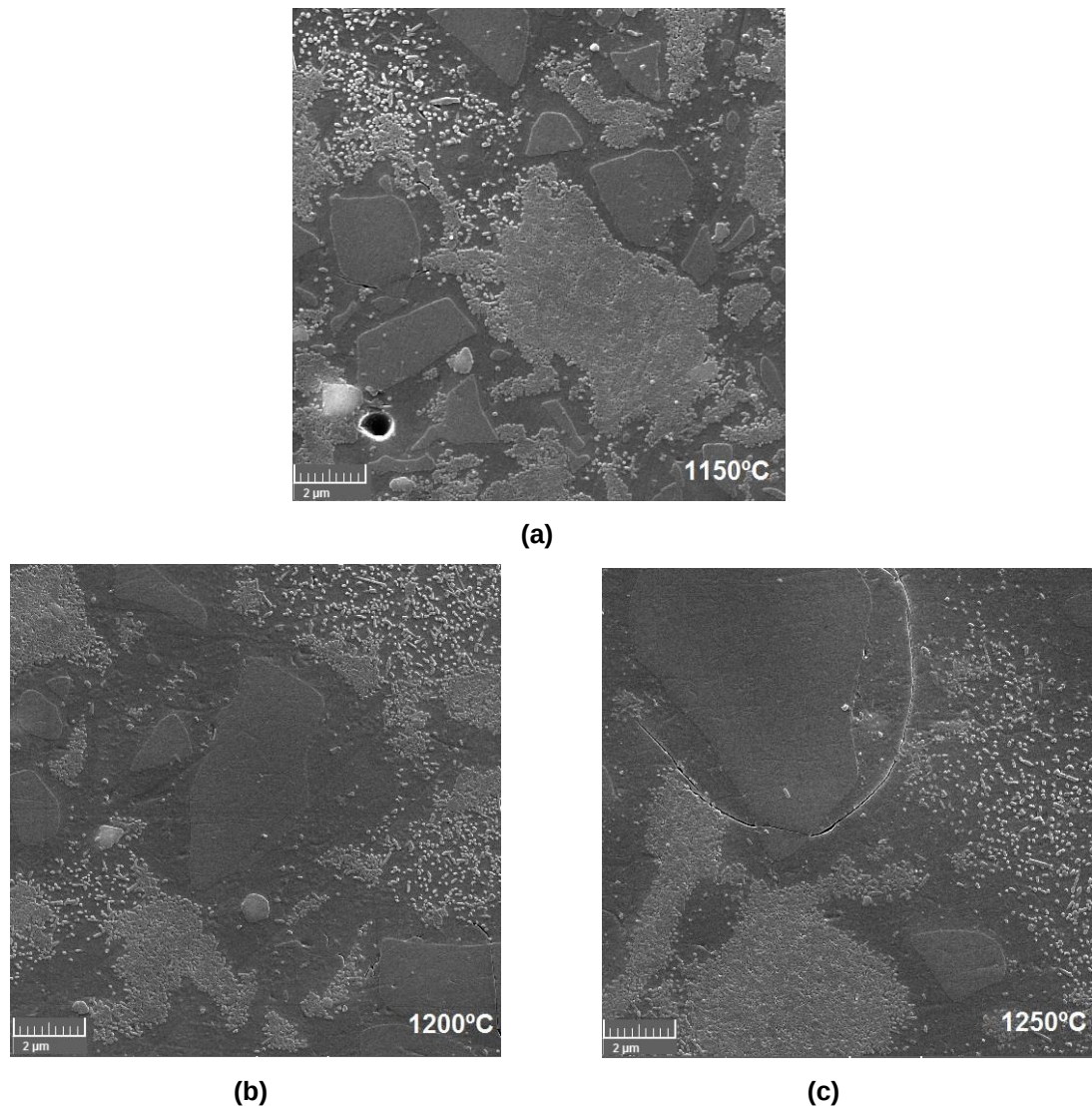


Fonte: O autor

A mulita primária se apresenta na forma de cristais agregados de pequenas dimensões, e são provenientes da transformação da caulinita, presente nas matérias-primas. A mulita secundária se apresenta na forma de agulhas prismáticas, formada na região do feldspato. De acordo com Iqbal e Lee [18, 19], durante a sinterização, a mulita secundária é formada a partir da argila caulinítica e cresce em direção ao líquido originado pelo feldspato. O líquido proveniente do feldspato é mais fluido que o proveniente da argila, pois possui uma alta quantidade de íons alcalinos e alcalinos terrosos e, como consequência, os cristais de mulita secundária são maiores que os de mulita primária.

Na figura 5.11 são mostradas as micrografias da composição 1, sinterizadas em diferentes temperaturas. Pode-se observar nas três micrografias a presença da fase vítrea na qual estão dispersos os grãos de quartzo e regiões ricas em mulita primária e mulita secundária.

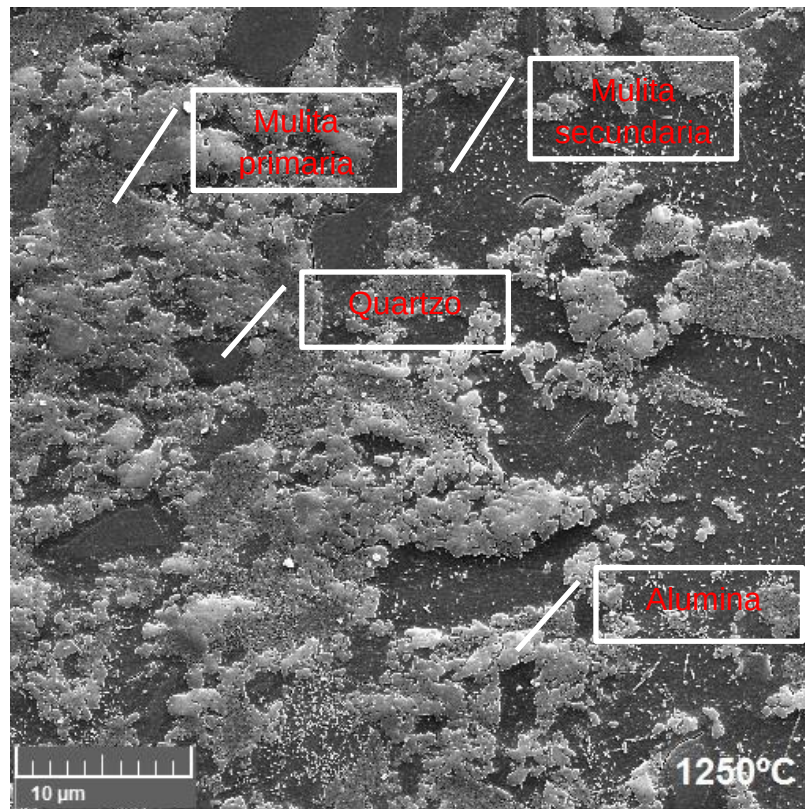
Figura 5. 11: Comparativo entre as micrografias da microestrutura da composição 1, 100% quartzo, (a) 1150°C, (b) 1200°C e (c) 1250°C.



Fonte: O autor

De acordo com Iqbal e Lee [18, 19], durante a sinterização, a mulita secundária é formada a partir da argila caulinítica e cresce em direção ao líquido originado pelo feldspato. Assim, o fato das partículas de alumina terem se aglomerado, provavelmente devido ao seu pequeno tamanho de partícula inicial, e se posicionado, durante a sinterização, ao redor das partículas de mulita primária, pode ter impedido o crescimento da mulita secundária. A aglomeração das partículas de alumina ao redor das mulitas primárias pode ser observada na figura 5.14.

Figura 5. 12: Micrografia da microestrutura da composição 2, 50% alumina, 1250°C.

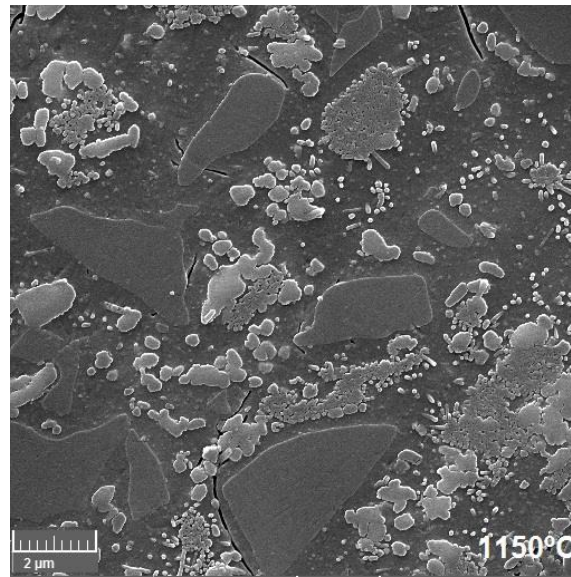


Fonte: O autor

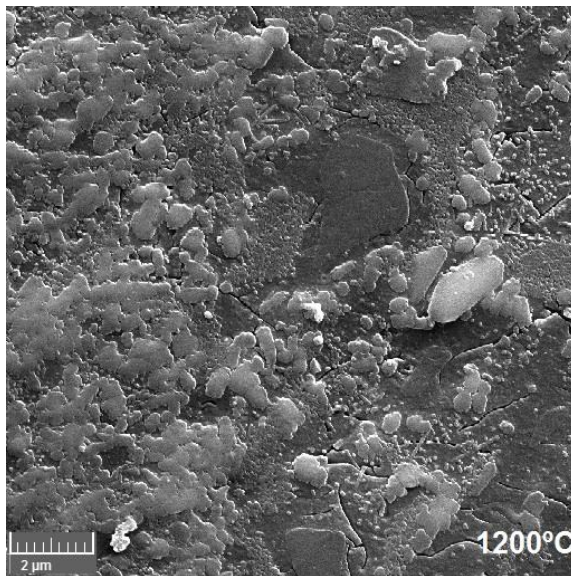
Na figura 5.15 está apresentado o comparativo das micrografias obtidas por MEV, da composição 2 (50% alumina). Nessas micrografias observam-se as mesmas fases que na composição 3, ou seja, grãos aglomerados de alumina, partículas de quartzo e mulita primária e secundária, dispersas numa fase vítrea.

A presença de mulita secundária nas micrografias das composições 2 e 3 é bem menor que na composição 1.

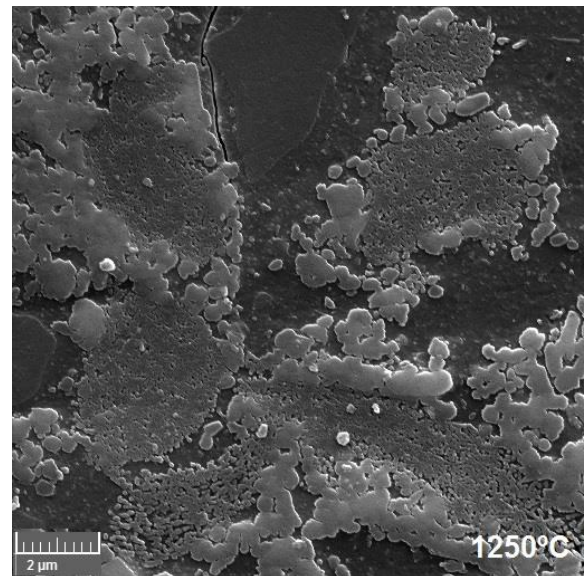
Figura 5. 13: Comparativo entre as micrografias da microestrutura da composição 2, 50% alumina, (a) sinterizada a 1150°C, (b) sinterizada a 1200°C e (c) sinterizada a 1250°C.



(a)



(b)

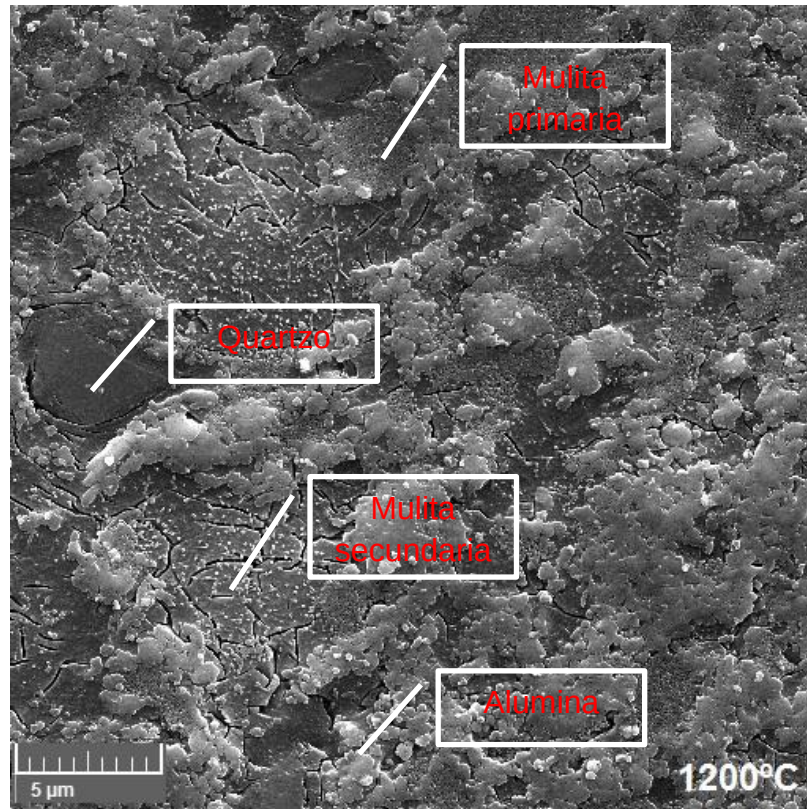


(c)

Fonte: O autor

Na figura 5.12, que apresenta a micrografia da composição 3 sinterizada a 1200°C, pode-se observar com mais detalhes as fases encontradas. Observa-se na micrografia os aglomerados de partículas de alumina, grãos de quartzo, mulita primária e poucas regiões com mulita secundária.

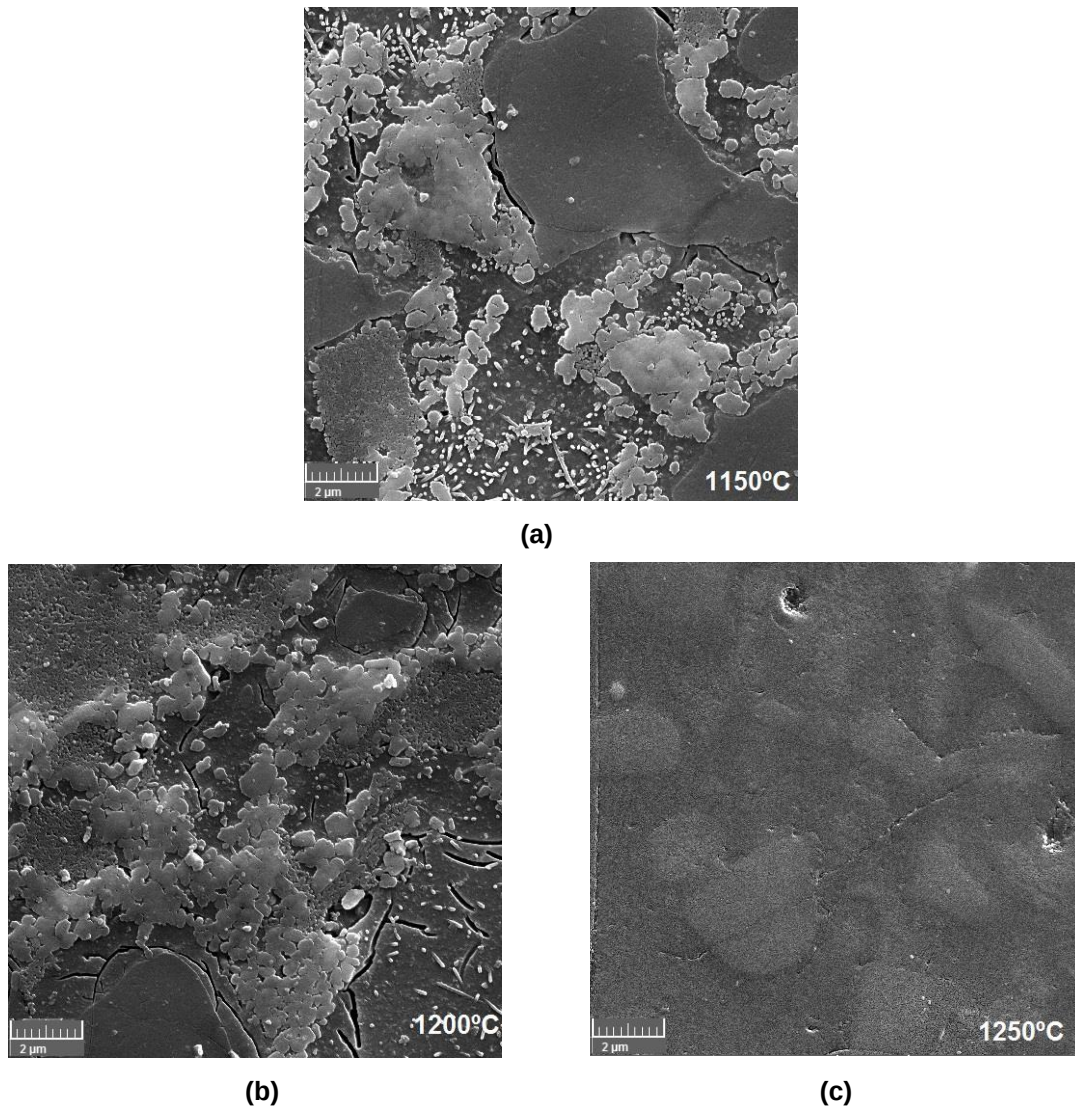
Figura 5. 14: Micrografia da microestrutura da composição 3, 100% alumina, 1200°C.



Fonte: O autor

Pode-se observar na figura 5.13 as micrografias da composição 3(100% alumina) sinterizadas em diferentes temperaturas. As micrografias mostram a presença da alumina em aglomerados, quartzo e mulita primária. Mesmo com a substituição total do quartzo pela alumina pode-se observar a presença de partículas de quartzo na microestrutura. Essas partículas de quartzo são provenientes das outras matérias-primas utilizadas na produção das porcelanas.

Figura 5. 15: Comparativo entre as micrografias da microestrutura da composição 3, 100% alumina, (a) sinterizada a 1150°C, (b) sinterizada a 1200°C e (c) sinterizada a 1250°C.



Fonte: O autor

A presença de alumina provoca um aumento na resistência mecânica, provavelmente pelo mecanismo de reforço por dispersão de partículas. As partículas dispersas na matriz vítrea atuam no sentido de barrar a propagação das trincas. Além disso, quando o quartzo é substituído por alumina, pode-se observar a redução do coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e a fase cristalina, dessa forma, a possibilidade de trincamento diminui e a resistência mecânica da porcelana é aumentada [16, 19].

Outro fator que tem uma grande influência é o tamanho de partícula da alumina utilizada. Já é bastante discutido na literatura que o tamanho de partícula da

alumina tem grande influência na resistência mecânica de porcelanas aluminosas. Orlova et.al [34] mostraram que o tamanho e forma dos cristais de alumina tem significativo efeito nas propriedades das porcelanas e sugerem que para obter porcelanas com boas propriedades mecânicas, o tamanho das partículas de alumina não deve ultrapassar $3\mu\text{m}$ e estas devem estar completamente bem dispersas na matriz, pois partículas pequenas tendem a se aglomerar.

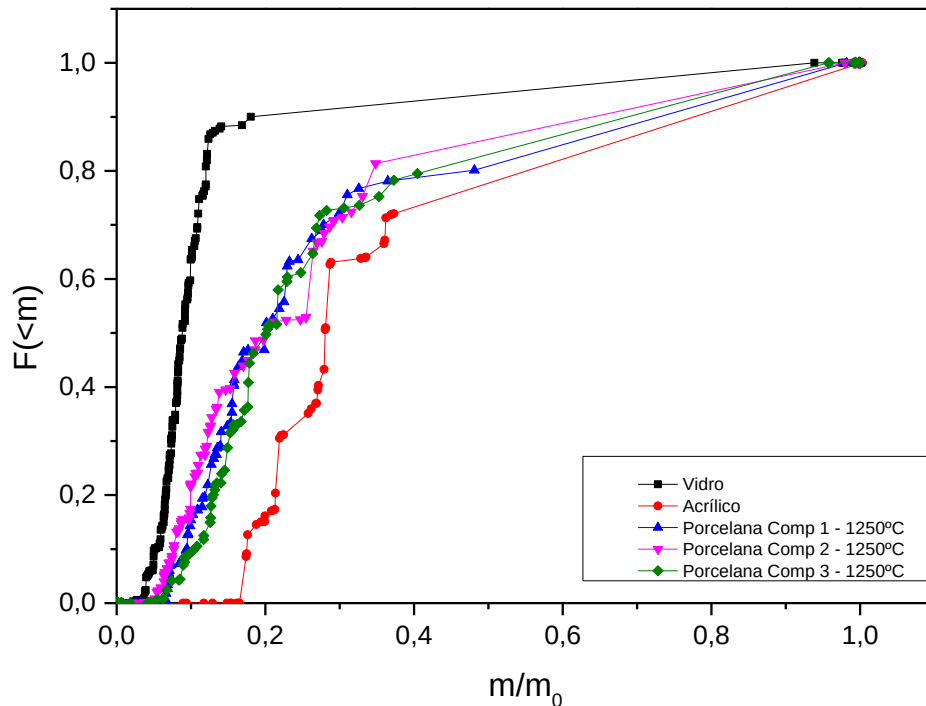
5.5. ANÁLISE FRACTAL DA FRATURA POR IMPACTO MECÂNICO

Após a caracterização dos corpos de prova das três composições das porcelanas observou-se pelos resultados obtidos, que as melhores propriedades do módulo de ruptura a flexão, para as três composições foram atingidas na temperatura de 1250°C . Dessa forma, a análise fractal foi feita nas porcelanas sinterizadas a 1250°C .

A análise fractal da fratura por impacto mecânico das porcelanas silicosas e aluminosas foram obtidas por meio da análise estatística da fração de massa dos fragmentos e da probabilidade de sobrevivência dada pela fração de fragmentos menores $F(\leq m)$ para uma mesma energia aplicada sobre o corpo de prova, já descritos no capítulo de materiais e métodos, onde pode-se observar o comportamento do material, para comparação da resistência mecânica. Foram usados para comparação, o vidro e o acrílico comercial comum, com tamanho e espessura semelhantes às amostras da porcelana.

Os resultados obtidos no estudo do impacto estão apresentados na figura 5.16, onde foram registradas a soma quantitativa e a média de todos os resultados obtidos, para cada uma das três composições das porcelanas sinterizadas a temperatura de 1250°C e para os materiais de comparação (vidro e acrílico). Foram ensaiados 10 corpos de prova para cada material.

Figura 5. 16: Frequência $F(<M)$ do tamanho dos fragmentos em função da massa relativa (m/m_0).



Fonte: O autor

Os valores para as amostras testadas mostram a tendência de resistência a fratura, dado pela fração de fragmentos menores $F(\leq m)$ em função da massa relativa dos fragmentos (m/m_0), dada pela equação (3.8). Estes resultados foram calculados através da probabilidade de sucesso (PS), na qual se observa, a partir dos valores obtidos, que a porcelanas se encontram entre os resultados do vidro e acrílico, apresentado semelhança quanto ao número de fragmentos. Dentre as três composições de porcelanas estudadas, a composição 3 foi a que mostrou maior desempenho, estando mais próximo ao acrílico, isto dá-se devido a rigidez da estrutura da porcelana já discutido anteriormente.

Segundo Zhiyuan[35], os fragmentos das porcelanas têm as mesmas características e dimensões, os quais são determinados pelo método das ilhas cortadas (slitis land method). Sendo assim, observa-se a semelhança do número de fragmentos e nas características da curva da porcelana em diferentes temperaturas após o impacto.

A fragilidade das porcelanas depende da microestrutura que elas apresentam. As trincas e poros presentes na microestrutura podem afetar

diretamente no comportamento da resistência ao impacto, sendo que a fratura começa com a sua dissipação através destas falhas. O mecanismo usado na análise fractal por impacto mecânico demonstra a real geometria da trinca e da fragmentação, diferente da medida de resistência a flexão em três pontos que é apenas um processo secundário [36].

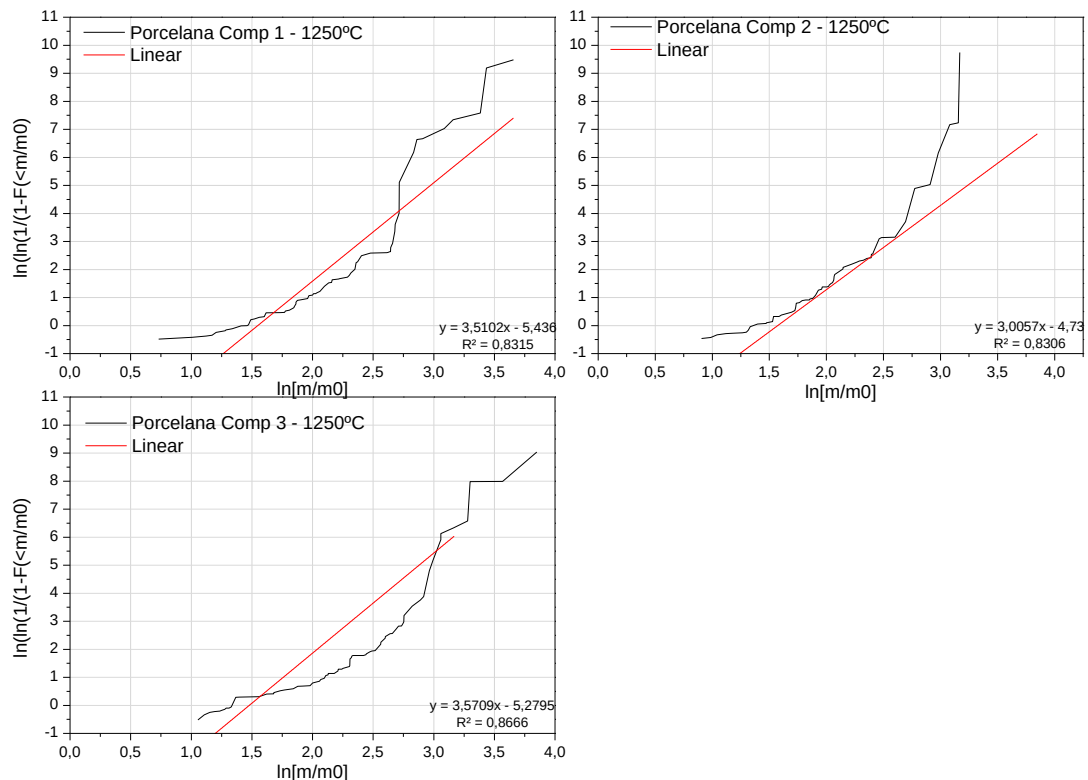
Pode-se verificar que o vidro tem tendência a ter um número elevado fragmentos, isto pela fragilidade do material, e a energia que este dissipa. Em comparação a outros materiais, o número de fragmentos é maior, devido às trincas radiais, que partem do centro da amostra e se dirigem até a borda, fazendo assim mais fragmentos. Isto está diretamente relacionado à estrutura amorfa do vidro. No caso do acrílico, este parâmetro de maior resistência e menor dissipação está ligado ao tamanho dos esferulitos [37].

O acrílico é o material que absorveu mais o impacto, sendo que dissipou a energia de cima para baixo da amostra, posteriormente transmitida nas bordas. Foi o material que menos fragmentou, devido a sua maior tenacidade. A estrutura formada pelo acrílico, o número de ramos da trinca e conseqüentemente o número de fragmentos seguiu um padrão de acordo com os modos normais de vibração de uma membrana circular.

5.5.1. Tenacidade dos materiais

Para melhor observar os parâmetros de análise dos materiais quanto à fratura, é necessário o estudo de tenacidade, que foi calculada pela escala logarítmica dos valores encontrados anteriormente na figura 5.16. Nesta representação foi usada a equação (3.9) e estão apresentados na figura 5.16 a comparação dos resultados obtidos das três composições de porcelanas sinterizadas a temperatura de 1250°C. Para uma melhor observação foi usada a mesma escala.

Figura 5. 17: Comparativo entre os valores de tenacidade das porcelanas.

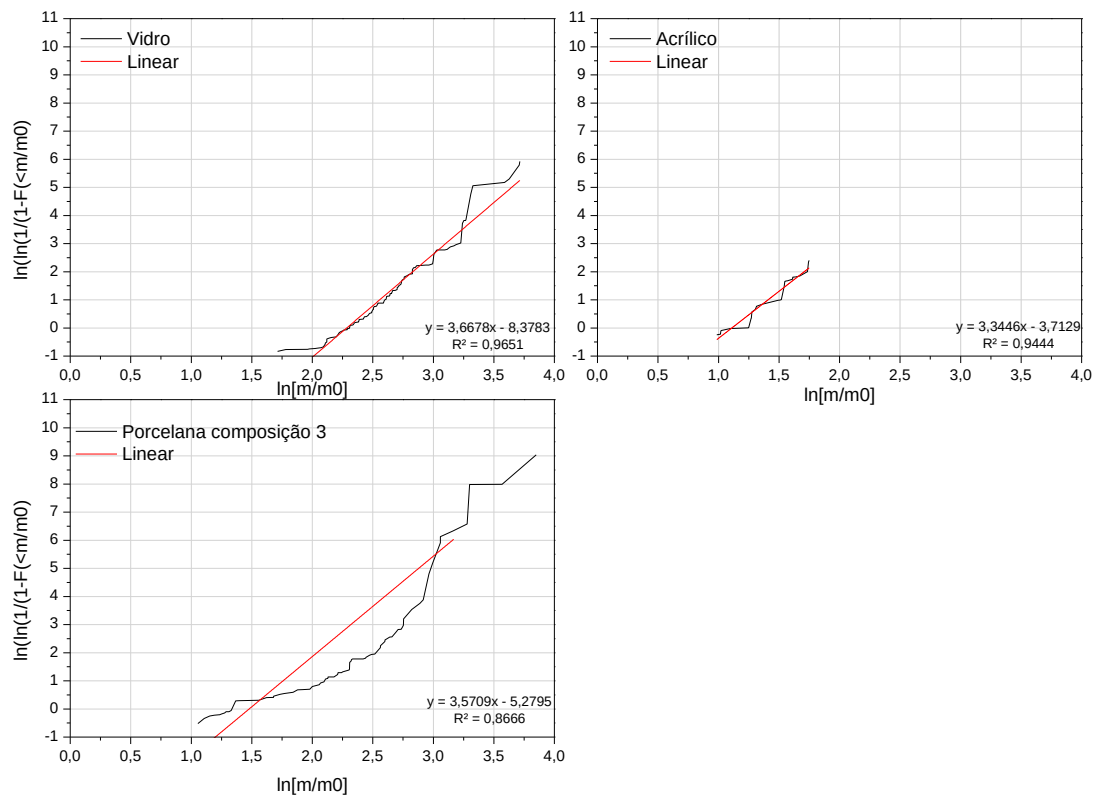


Fonte: O autor

Por se tratar de porcelanas de diferentes composições, os valores apresentados mostram a diferença entre elas. Quanto maior a quantidade de alumina na composição, mais o material se torna tenaz, conforme mostra a inclinação da linha da figura 5.17. Portanto, observa-se que a porcelana que teve a sílica substituída totalmente por alumina (composição 3) apresentou uma inclinação levemente inferior as demais, por esta razão ela apresentou um valor maior de tenacidade.

Com maior tenacidade, foi escolhida a porcelana com a composição 3 para um comparativo com os demais materiais (vidro e acrílico) usado neste estudo. Os parâmetros analisados para comparação dos três materiais foram obtidos de forma semelhante aos da comparação entre as porcelanas. A Figura 5.18 apresenta os gráficos de comparação entre os três materiais.

Figura 5. 18: Comparativo entre os valores de tenacidade entre os três materiais.



Fonte: O autor

Através destes dados, foi possível calcular os coeficientes angular, linear e de correlação, comparando com os números aproximados de fragmentos. Os valores calculados estão listados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 2: Análise Fractal da Fratura por Impacto Central.

Material	Coeficiente Angular (a)	Coeficiente Linear (b)	Coeficiente de Correlação (R)	Número de Fragmentos
Vidro	3,6678	-8,3783	0,9651	11-15*
Porcelana 1 (Ts=1250°C)	3,5102	-5,4360	0,8315	6-8*
Porcelana 2 (Ts=1250°C)	3,5709	-5,2795	0,8666	6-8*
Porcelana 3 (Ts=1250°C)	3,0057	-4,7300	0,8306	6-9*
Acrílico (PMMA)	3,3446	-3,7129	0,9444	4-5*

* pode-se observar nos apêndices, figuras 7.3, 7.4, 7.5.

Fonte: O autor

O coeficiente angular da Tabela 5.1 corresponde ao expoente $\gamma + 1$ da equação (3.8) e está relacionado à tenacidade, ou a tensão de fratura do material. Portanto, se a reta da análise de impacto possui um coeficiente angular mais inclinado, conseqüentemente o material possui uma tenacidade menor e, portanto, é mais frágil.

Os valores da Tabela 5.1 indicam que de todos os materiais analisados, o vidro tem um coeficiente angular maior do que os demais. Isto está de acordo com a sua tenacidade ao impacto inferior. Isto indica também que o vidro sendo mais frágil possui também uma maior distribuição de energia, pois se fragmenta em um maior número de fragmentos, sendo menos resistente à fratura.

As porcelanas em relação ao vidro são mais resistentes, como mostra os coeficientes angulares ligeiramente menores e, portanto um pouco mais tenazes, com tensão de fratura também maior e se fragmentam com um número intermediário de fragmentos em relação ao vidro e ao acrílico. Já o acrílico possui maior tenacidade ao impacto e se fragmenta em um menor número de fragmentos.

O coeficiente angular e também o coeficiente linear da equação (3.8) estão ambos relacionados ao valor $(\gamma + 1)$ e ao expoente Weibull da equação (3.9), porém de uma forma indireta, visto que as relações entre estas duas equações não são diretas. Como a análise é feita para uma única peça que se fragmenta, a interpretação da estatística de Weibull, neste caso, deve ser feita em relação as condições internas de uma única peça e está relacionada com a confiabilidade da tensão de fratura dentro do material, em relação ao número de fragmentos que se pode obter pelo impacto. Ou seja, quanto menor o coeficiente linear “mais confiável” é a tensão de fratura e, portanto, mais próximo do valor desejado a peça tem em todas as suas partes.

Os valores do coeficiente de correlação mostram quão diretamente o gráfico se aproxima de uma reta. No caso o comportamento do vidro e do acrílico são mais próximo de uma reta do que o das porcelanas. O número de fragmentos está relacionado à entropia na dispersão da energia e eladiz se o material distribui mais ou menos a energia do impacto. Isto significa que o vidro se fragmenta mais do que a porcelana e o acrílico e, portanto, distribui mais a energia do impacto com um maior número de fragmentos.

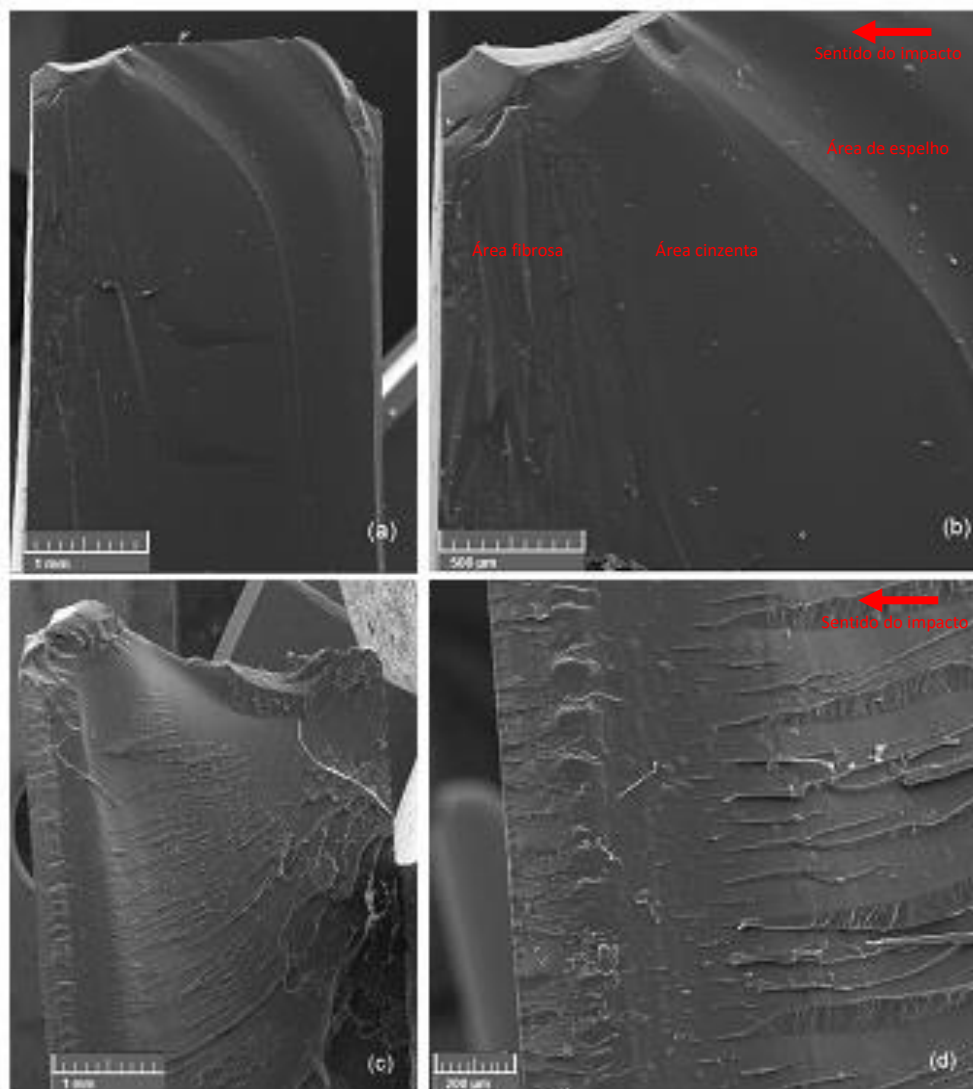
Por meio dos resultados comparativos, a metodologia utilizada se mostrou viável para a caracterização do padrão fractal de uma fratura ramificada, para a caracterização da resistência mecânica ao impacto e para a caracterização dos parâmetros de fragmentação por impacto balístico.

5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – SUPERFÍCIE FRATURADAS

Após os corpos de provas terem sido fraturados por impacto mecânico, a superfície de fratura do vidro, do acrílico e da porcelana (composição 3, sinterizada a 1250°C) foram observados, a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pode-se observar na figura 5.19 as micrografias das superfícies de fratura do vidro e do acrílico. Nas figuras 5.19 (a) e (b) observam-se a superfície de fratura do vidro, a qual apresentou as características de fratura padronizadas e já descritas por alguns autores. Segundo Rivera [37], as superfícies de fratura do vidro se distinguiram por três áreas características: área de espelho, área cinzenta e área fibrosa.

Figura 5. 19: Micrografia das superfícies fraturadas (a) e (b) vidro e (c) e (d) acrílico.

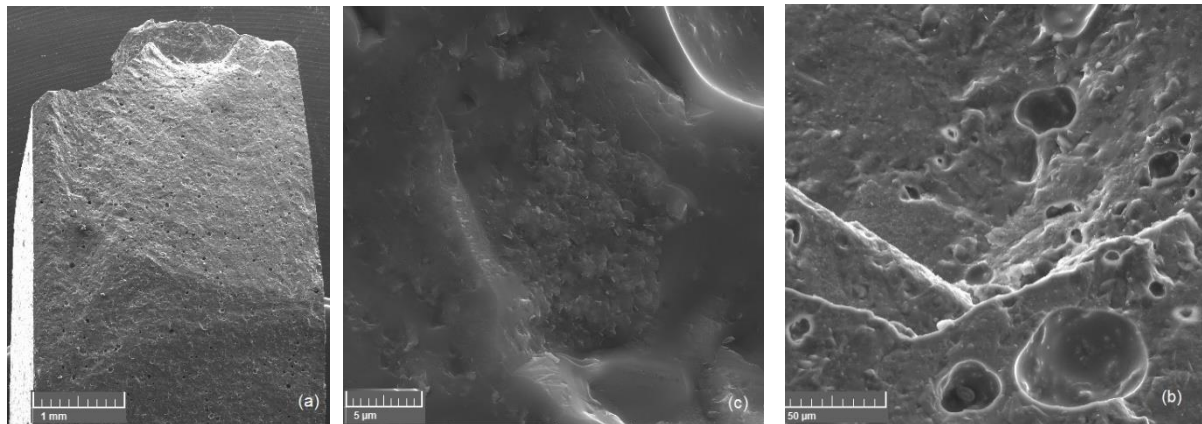


Fonte: O autor

Nas imagens da figura 5.19 (c) e (d) observa-se as micrografias da superfície fraturada do acrílico. O comportamento do acrílico é diferente dos outros dois materiais, sendo que o acrílico tem uma cadeia de formação diferente, portanto a energia aplicada sobre o acrílico é dispersa do centro para bordas, o que gera esta tendência de ranhuras arredondadas formadas pelos esferulitos, de dentro pra fora, ganhado pequenas massas [38]. Na parte oposta ao impacto, pode-se observar uma camada menor de formação de ranhuras, isto devido à pouca energia de impacto no fundo da amostra.

Na figura 5.20 estão apresentadas as micrografias da superfície de fratura da porcelana (composição 3), com ampliação sequencial.

Figura 5. 20: Micrografia das superfícies fraturadas da porcelana composição 3, sinterizada 1250°C.



Fonte: O autor

Pode-se observar que a superfície de fratura da porcelana mostra rugosidade e corte seguindo as linhas dos poros existentes, fazendo camadas conforme mostra a figura 5.20 (b).

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nos estudos de impacto mecânico, conclui-se que:

- A substituição do quartzo pela alumina na composição da porcelana, tanto parcial quanto totalmente, acarretou num aumento de resistência mecânica.
- Verificou-se que a porcelana nas composições estudadas, possui uma tenacidade ao impacto que se situa entre o vidro e o acrílico.
- O número de ramificações das trincas está relacionado com a energia de impacto e o tipo de material.
- Percebeu-se que o número e a forma das trincas seguem um padrão ramificado que depende do tipo de material.
- A metodologia se mostrou viável para a caracterização do padrão fractal da fratura ramificada, para a caracterização da resistência mecânica ao impacto e para a caracterização dos parâmetros de fragmentação por impacto balístico. Então se pode concluir que a tenacidade de um material é o fator determinante na resistência ao impacto.

6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Realizar ruptura dielétrica nas porcelanas para um comparativo com a ruptura mecânica.
- b) Estudar maneiras de melhorar o equipamento de impacto, para que não haja atrito entre a haste balística e o tubo de deslizamento.
- c) Estudar as propriedades elétricas dessas mesmas composições.
- d) Relacionar a entropia da fragmentação com a tensão de fratura ou com a tenacidade das porcelanas obtidas por ensaio de flexão.

7. APÊNDICES

Na figura 7.1 ilustra-se o modelo de aparelho de impacto usado para realização deste trabalho.

Figura 7. 1: Modelo de aparelho de ensaio de Impacto.



Fonte: O autor

Na imagem da figura 7.2, observa-se o processo de ensaio de impacto nos corpos de provas.

Figura 7. 2: Procedimento do ensaio de Impacto.



Fonte: O autor

Nas figuras 7.3, 7.4 e 7.5 observa-se os aspectos de fragmentos após o processo de impacto mecânico com ponta cônica. Percebeu-se que o número de ramos da trinca e consequentemente o número de fragmentos seguiu um padrão de acordo com os modos normais de vibração de uma membrana circular.

Figura 7. 3: Aspecto de um disco de vidro fragmentado com ponta cônica vidro.



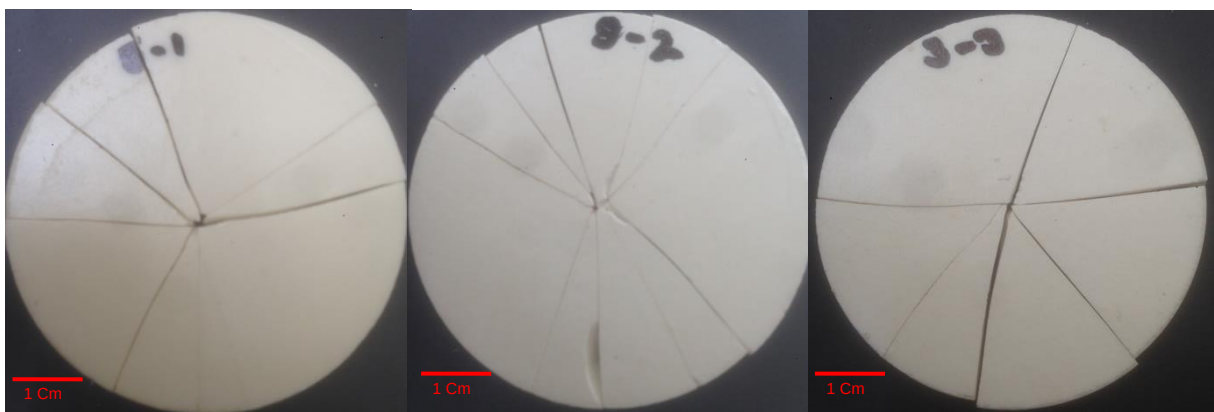
Fonte: O autor

Figura 7. 4: Aspecto de um disco de acrílico fragmentado com ponta cônica acrílico.



Fonte: O autor

Figura 7. 5: Aspecto de uma porcelana fragmentada com ponta cônica: (a) composição 1, (b) composição 2, (c) composição 3.



(a)

(b)

(c)

Fonte: O autor

REFERÊNCIAS

- [1] J. J. Restrepo and D. D. R, "Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais usando a Análise Dilatométrica," *Cerâmica Industrial*, julho/Agosto 2003.
- [2] A. L. CHINELATTO and D. P. F. SOUZA, "Porcelana elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura," *Cerâmica*, pp. 62-68, 2004.
- [3] S. R. Bragaça and C. P. Bergmann, "Microestrutura e propriedades de Porcelanas," *Cerâmica*, pp. 291-299, 2004.
- [4] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, *Physical ceramics*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [5] J. M. Márquez, A. G. D. I. Torre, M. G. Aranda, J. M. Rincón, and M. Romero, "Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware," *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 229–234, 2009.
- [6] W. M. CARTY and U. SENAPATI, "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior," *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 3-20, 1998.
- [7] J. A. Baucia Jr, L. Koshimizu, C. Gibertoni, and M. R. Morelli, "Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato," *Cerâmica*, pp. 262-272, 2010.
- [8] P. d. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas* vol. I. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.
- [9] E. Sanchez, M. J. Orts, J. García-Ten, and C. V., "Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final " *Cerâmica Industrial*, pp. 15-22, Setembro/Outubro 2001.

- [10] T. Sergio, de Pinho, Tavares, C. Cristiane, and C. Antônio, Pedrosa, Soares, "A Importância da Caracterização Química e Mineralógica do Feldspato para a sua Utilização na Indústria Cerâmica e Vidreira," *Cerâmica Industrial*, pp. 22-27, Julho/Agosto 2005.
- [11] M. Simone, *Dissertação de Mestrado - Influencia do talco nas propriedades de composições tipo Porcelanato*. Ponta Grossa: UEPG, 2007.
- [12] R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics -Processing, Properties, and Applications*. New York: Marcel Dekker, 1986.
- [13] S. G. AMPIAN, *Mineral Commodity Summaries*. Washington: USGS, 2001.
- [14] K. Davis, "Material Review: Alumina (Al_2O_3)," *School of Doctoral Studies (European Union) Journal*, pp. 106-114, 2010.
- [15] S. Kitouni and A. Harabi, "Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials," *Cerâmica* pp. 453-460, 2011.
- [16] S. R. Bragança and C. P. Bergmann, "Aspectos Tóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas " *Cerâmica*, pp. 145-155, 2004.
- [17] H. V. V. Lawrence, *Propriedades dos Materias Cerâmicos*: Edgard Blucher Ltda, 1973.
- [18] I. Yaseen and E. William, Lee, "Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 3121-3127, 2000.
- [19] I. Yaseen and E. L. William, "Fired Porcelain Microstructures Revisited," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 3584-3590, 1999.
- [20] L. M. Alves, *MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO CAMPO CONTÍNUO COM IRREGULARIDADES: Aplicações em Mecânica da Fratura com Rugosidade*. Curitiba: Tese (Doutorado), 2011.
- [21] B. Brigitte and R. David, "Application of Fractals to Materials Science," *Advanced Materials and Processes Tchnology*.

- [22] K. Arseny and P. Yuri, "Fractal models in fracture mechanics," *International Journal of Fracture*, pp. 1-6, Março 2004.
- [23] W. K. Brown and K. H. Wohletz, "Derivation of the Weibull distribution based on physical principles and its connection to the Rosin–Rammler and lognormal distributions," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 2758-2763, 1995.
- [24] R. C. Falcão and F. Parisio, "Fragmentation of brittle plates by localized impact," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 124102, 2014.
- [25] T. Kadono, "Fragment Mass Distribution of Platelike Objects," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1444-1447, 02/24/ 1997.
- [26] A. Kashtanov and Y. Petrov, "Fractal models in fracture mechanics," *International Journal of Fracture*, vol. 128, pp. 271-276, 2004/07/01 2004.
- [27] R. Eisenstadt and C. McCullough, "New approach to measurement of impact characteristics of brittle materials," in *ICF6, New Delhi (India) 1984*, 2013.
- [28] W. Brown, "A theory of sequential fragmentation and its astronomical applications," *Journal of Astrophysics and Astronomy*, vol. 10, pp. 89-112, 1989/03/01 1989.
- [29] R. Englman, "Fragments of matter from a maximum-entropy viewpoint," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, p. 1019, 1991.
- [30] C. Tsallis, "Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics," *Journal of Statistical Physics*, vol. 52, pp. 479-487.
- [31] I. d. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, and V. C. Pandolfelli, "Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico," *Fazendo arte editorial*, vol. 224, 2000.
- [32] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles," *Ceramics International*, vol. 34, pp. 1867-1873, 12// 2008.

- [33] W. M. Carty and U. Senapati, "Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 3-20, 1998.
- [34] R. Orlova, V. Beshentsev, I. K. Moroz, and E. Bogdanis, "Effect of structure and degree of dispersion of alumina on properties of porcelain," *Glass and Ceramics*, vol. 45, pp. 466-469, 1988.
- [35] Y. Zhiyuan and Z. Anning, "Fractal characteristics and fractal dimension measurement on broken surfaces of aluminum electric porcelain," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 20, pp. 37-41, 2005/03/01 2005.
- [36] A. Celli, A. Tucci, L. Esposito, and C. Palmonari, "Fractal analysis of cracks in alumina–zirconia composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, pp. 469-479, 3// 2003.
- [37] M. H. Rivera and L. C. Guerrero, "Autoafinidad de superficies de fractura del vidrio," *Ingenierías IV [13]*, pp. 27-31, 2001.
- [38] L. Akcelrud, *Fundamentos da ciência dos polímeros*: Manole, 2007.