

ALAN NEVES BONETTI

DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS
PARA FABRICAÇÃO DE ISOLADORES ELÉTRICOS:
PROPRIEDADES MECÂNICAS

FLORIANOPOLIS, MARÇO DE 2009

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

DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS
PARA FABRICAÇÃO DE ISOLADORES ELÉTRICOS:
PROPRIEDADES MECÂNICAS

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

ALAN NEVES BONETTI

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 2009

DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS
PARA FABRICAÇÃO DE ISOLADORES ELÉTRICOS:
PROPRIEDADES MECÂNICAS

ALAN NEVES BONETTI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
ESPECIALIDADE CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIENCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR – PROF. DACHAMIR HOTZA

CO-ORIENTADOR – PROF. ANTONIO PEDRO NOVAES DE OLIVEIRA

COORDENADORA DO PGMAT – PROF.^a ANA MARIA MALISKA

BANCA EXAMINADORA

PRESIDENTE – PROF. ORESTES ESTEVAM ALARCON – UFSC

PROF. SAULO R. BRAGANÇA - UFRGS

PROF. CARLOS RENATO RAMBO - UFSC

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dachamir Hotza e coorientador Professor Antonio Pedro Novaes de Oliveira, pela confiança depositada e dedicação com que me conduziram na realização desse trabalho.

A empresa Porcelanas Industriais Germer pela oportunidade de pesquisa, incentivo ao desenvolvimento de conhecimento e novas tecnologias. Também pelo reconhecimento e confiança do meu trabalho.

Aos amigos, que contribuíram na realização desse trabalho, de maneira especial a Eduardo Nascimento Pires e Jony César Tomelin.

Aos meus pais e minha irmã que, mesmo de longe, acompanharam e me incentivaram em mais essa conquista.

A minha esposa Liliane, pelo incentivo, apoio e motivação na realização do trabalho.

**Com muito amor e carinho
à minha esposa e meus pais.**

INDICE

1 - INTRODUÇÃO	13
2 - OBJETIVOS	14
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 - MATERIAIS CERÂMICOS PARA ISOLADORES ELÉTRICOS	15
3.1 - Matérias-primas	16
3.1.1 - Componentes refratários	17
3.1.2 - Componentes plásticos	19
3.1.3 - Componentes fundentes	20
3.2 - Processamento	21
3.3 - Microestrutura	23
3.4 - Propriedades mecânicas	26
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 - Matérias primas	28
4.2 - Caracterização das matérias-primas e massas	28
4.2.1 - Análise química	28
4.2.2 - Análise mineralógica	28
4.2.3 - Quantificação do quartzo livre	29
4.2.4 - Distribuição de tamanho de partículas	29
4.2.5 - Viscosidade	29
4.2.6 - pH	29
4.2.7 - Plasticidade segundo Atterberg	29
4.2.8 - Teste de filtrabilidade da suspensão	29
4.2.9 - Sensibilidade à secagem	30
4.2.10 - Resistência mecânica	30
4.2.11 - Densidade, absorção de água e retração linear	31
4.2.12 - Microscopia eletrônica de varredura	31
4.3 - Processamento	31
4.3.1 - Moagem	31
4.3.2 - Filtro-prensagem	32
4.3.3 - Extrusão	32
4.3.4 - Secagem	32
4.3.5 - Queima	32
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 - Caracterização geral das matérias-primas	34
5.1.1 - Matérias-primas plásticas	34
5.1.2 - Matérias-primas não-plásticas	37
5.2 - Sensibilidade à secagem	38
5.3 - Determinação das composições	40
5.4 - Distribuição de tamanho de partículas e viscosidade de suspensões	41
5.5 - Filtro-prensagem e filtrabilidade	42

5.6 - Extrusão e plasticidade.....	44
5.7 - Secagem e propriedades pós-secagem	44
5.8 - Queima e propriedades pós-queima.....	48
5.9 - Análise microestrutural e propriedades mecânicas	52
6 CONCLUSÕES	57
7 SUGESTÕES	59
8 REFERÊNCIAS.....	60

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos isoladores cerâmicos quanto à composição.....	15
Tabela 2 - Propriedades mecânicas das porcelanas C110, C120 e C130 [1].....	26
Tabela 3 - Análises química e mineralógica das matérias-primas plásticas.....	35
Tabela 4 Ensaio tecnológicos das matérias-primas plásticas.....	36
Tabela 5 Análises química e mineralógica das matérias-primas não-plásticas.....	37
Tabela 6 - Comparativo sensibilidade a secagem dos argilominerais [8].....	39
Tabela 7 - Quadro comparativo das formulações testadas.....	40
Tabela 8 - Comparativo de distribuição de tamanho de partícula das massas testadas. 41	
Tabela 9 - Dados comparativos ensaio de filtrabilidade.....	43
Tabela 10 - Comparativo do índice de plasticidade (IP) de Atterberg.....	44
Tabela 11 - Medidas densidade aparente a seco.....	44
Tabela 12 - Propriedades das massas após queima.....	49
Tabela 13 - Composição mineralógica qualitativa das massas processadas.....	53

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama triaxial ilustrativo. [2].....	16
Figura 2 - Fluxograma típico do processo produtivo de porcelana elétrica.....	22
Figura 3 - Micrografia (MEV) evidenciando os microconstituintes de uma porcelana quartzosa C110 com ataque químico [9].....	23
Figura 4 - Micrografia (MEV) evidenciando o efeito do quartzo na microestrutura de porcelanas quartzosas [10].....	24
Figura 5 - Micrografia (MEV) evidenciando os microconstituintes de uma porcelana C120 [11].....	25
Figura 6 - Micrografia (MEV) evidenciando os microconstituintes de uma porcelana C130 [3].....	26
Figura 7 - Placa de gesso utilizada para ensaio de filtrabilidade (medidas em mm).....	30
Figura 8 - Curva de queima (temperatura x tempo).....	33
Figura 9 - Aspectos de corpos-prova submetidos ao ensaio de sensibilidade à secagem das matérias-primas plásticas.....	38
Figura 10 - Curvas de viscosidade das massas testadas.....	42
Figura 11 - Representação da orientação das partículas de argilominerais em função do pH da suspensão [8].....	43
Figura 12 - Fotografia de corpos-de-prova referentes ao ensaio de sensibilidade à secagem das massas.....	45
Figura 13 – Gráfico comparativo da resistência mecânica a flexão seco das massas.....	46
Figura 14 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem MP #200.....	48

Figura 15 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem MP #325.....	48
Figura 16 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem C110-12.....	48
Figura 17 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem C110-13.....	48
Figura 18 - Resistência mecânica a flexão x classe de massa conforme IEC 60673...	51
Figura 19 - Difratoograma de raios-X dos produtos queimados.....	53
Figure 20 - Micrografia (MEV) da MP #200 queimada. Ampliação: 1000x.....	55
Figure 21 - Micrografia (MEV) da MP #325 queimada. Ampliação: 1000x.....	55
Figure 22 - Micrografia (MEV) da massa C110-12 ampliação 1000x.....	56
Figure 23 - Micrografia (MEV) da massa C110-12 ampliação 2000x.....	56
Figure 24 - Micrografia (MEV) da massa C110-13 ampliação 1000x.....	56
Figure 25 - Micrografia (MEV) da massa C110-13 ampliação 1000x.....	56

Resumo

A tecnologia de fabricação de isoladores elétricos para alta tensão foi desenvolvida tradicionalmente utilizando-se composições de porcelana quartzosa. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma massa cerâmica quartzosa IEC 672 C–110 para isoladores de alta tensão que atenda a norma internacional IEC 672 C–120. Para tanto, comparou-se uma formulação industrial de referência com duas formulações alternativas, com teores mais elevados de Al_2O_3 e menores de quartzo livre. A etapa de moagem foi também otimizada em relação a tempo e resíduo em peneiras # 200 e 325. As matérias-primas foram caracterizadas por FRX e DRX. As massas foram caracterizadas por distribuição granulométrica a laser e após a queima, por DRX e MEV. Os produtos sinterizados apresentaram resistência mecânica na ordem de 75 MPa para a massa padrão e 90 a 110 MPa para as massas alternativas. As massas cerâmicas quartzosas IEC 672 C–110 desenvolvidas atenderam as especificações da norma internacional IEC 672 C–120.

Palavras-chave: isoladores elétricos, massas cerâmicas , porcelana.

Abstract

The fabrication technology of high-voltage ceramic insulators was traditionally developed by using quartz-based porcelain compositions. The objective of this work was to develop an IEC 672 C–110 quartz-based ceramic body for high-voltage insulators according to IEC 672 C–120. Thus, a reference industrial formulation was compared with two other alternative formulations, which showed higher alumina and lower free quartz contents. The milling step was also optimized respect to time and residue on sieve 200 and 325 mesh. The raw materials were characterized by XRF and XRD. Ceramic bodies were characterized by particle size distribution by laser diffraction and, after firing process, by XRD and SEM. The sintered samples showed mechanical strength of about 75 MPa for the standard ceramic body and 90-110 MPa for the alternative ones. The quartz-based ceramic bodies (IEC 672 C–110) developed were in good agreement with the IEC 672 C–120 international standard.

Key words: electric insulators, ceramic bodies, porcelain.

1 - INTRODUÇÃO

Os isoladores elétricos têm como função garantir o isolamento de fios e cabos energizados em redes de alta e baixa tensão, sendo de fundamental importância na transmissão de energia à longa distância. Tendo em vista a importância da energia elétrica para a sociedade moderna, torna-se necessário o aprimoramento constante dos materiais utilizados para este fim.

A tecnologia de fabricação de isoladores elétricos foi desenvolvida no começo do século passado utilizando-se composições tradicionais de porcelana quartzosa. A partir de 1940, iniciou-se o estudo da substituição do quartzo pela alumina para melhorar o desempenho dos isoladores, principalmente quanto às suas propriedades mecânicas.

Atualmente, a norma internacional IEC 60672-3 [1] apresenta três classes de isoladores: C110 a base de quartzo, C120 a base de alumina e C130 também a base de alumina, mas com maior teor de alumina na composição do produto. Cada classe é especificada para uma dada exigência de solicitação mecânica, em função das dimensões dos isoladores. As massas aluminosas, apesar do maior custo de fabricação, possuem melhores propriedades mecânicas e por esta razão são utilizadas para a fabricação de isoladores de grande porte.

Neste contexto, esta dissertação reporta os resultados de um trabalho de pesquisa que está relacionado com a melhoria das propriedades mecânicas de uma massa quartzosa comercial utilizada para fabricação de isoladores elétricos de pequeno porte, o que resultou em uma massa C110 com desempenho mecânico correspondente a uma massa C120 para fabricação de isoladores de médio porte.

2 - OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é aperfeiçoar o desempenho mecânico de uma massa cerâmica quartzosa a partir de uma massa com classificação C110 e com desempenho mecânico de C120 conforme a IEC 60672-3 [1].

Objetivos específicos

- Verificar as relações entre matérias-primas, processamento e propriedades, de modo a determinar os fatores responsáveis pela maximização das propriedades mecânicas das massas para isoladores elétricos;
- Caracterizar as matérias-primas disponíveis para a realização do estudo, verificar as suas potencialidades para o desenvolvimento e fabricação de isoladores com custo competitivo no mercado;
- Investigar e compreender a influência de cada etapa do processamento nas propriedades dos produtos obtidos;
- Caracterizar a microestrutura dos produtos e correlacionar com as propriedades mecânicas.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - MATERIAIS CERÂMICOS PARA ISOLADORES ELÉTRICOS

Nos materiais cerâmicos, as ligações químicas predominantes são iônicas e covalentes. Essas ligações fortes conferem aos materiais cerâmicos elevado módulo de elasticidade, elevadas dureza, resistência química e temperatura de fusão e baixa expansão térmica [2]. Ao contrário dos metais, os materiais cerâmicos não possuem elétrons livres, apresentando assim propriedades elétricas e térmicas favoráveis à sua utilização para a fabricação de isoladores elétricos [2]. Tais propriedades, neste caso, estão relacionadas às características e propriedades intrínsecas das matérias-primas as quais são caracterizadas por óxidos de metais como o silício e o alumínio, altamente refratários e parte preponderante da composição química dos isoladores elétricos entre outros materiais em menores proporções que assumem funções específicas no sentido de melhorar a plasticidade do sistema como as argilas e diminuir a temperaturas de queima como os alcalinos a base de sódio e potássio os quais serão considerados nas próximas seções. Desta forma, com base em conhecimentos tácitos e científicos acumulados, os isoladores elétricos foram classificados de acordo com a composição química como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 Classificação dos isoladores cerâmicos quanto à composição.

Óxido	C110	C120	C130
SiO ₂	60 a 62	50 a 52	35 a 40
Al ₂ O ₃	33 a 35	44 a 47	57 a 63
K ₂ O +Na ₂ O	3,0 a 4,5	3,0 a 5,0	3,0 a 4,5

3.1 - Matérias-primas

As massas cerâmicas para isoladores elétricos são baseadas em um sistema triaxial como mostra a Figura 1. Nos vértices do triângulo estão posicionados os componentes que constituem a estrutura do produto (matérias-primas refratárias), os que conferem conformabilidade (matérias-primas plásticas) e aqueles promovem a densificação via formação de fase líquida viscosa (matérias-primas fundentes). As matérias-primas refratárias são geralmente quartzo e alumina; plásticas, argilas e caulins; e fundentes, feldspatos e nefelina.

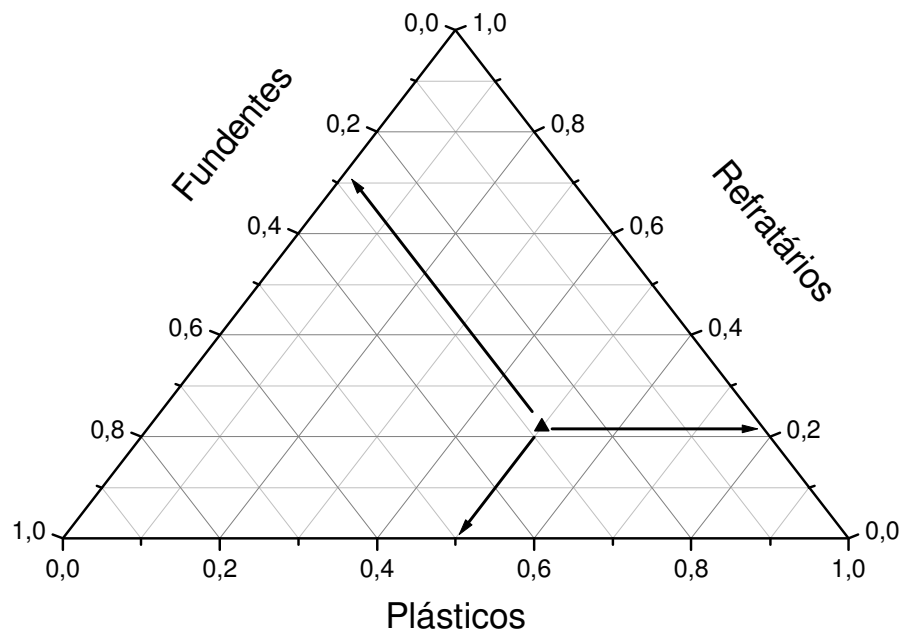


Figura 1 - Diagrama triaxial ilustrativo. [2]

3.1.1 - Componentes refratários

Quartzo

O quartzo é a forma cristalina da sílica (SiO_2) mais comumente encontrada. Os cristais de quartzo apresentam pureza relativamente elevada e sendo um dos componentes principais na formulação de massas cerâmicas triaxiais.

Em temperaturas inferiores a 573°C , a sílica possui uma estrutura cristalina denominada quartzo- α e acima desta temperatura, quartzo- β . Em temperaturas mais altas 867 e 1470°C possui outras formas cristalinas como a tridimita e a cristobalita [2]. As transformações polimórficas da sílica podem ser de dois tipos: uma consistindo de quebra e rearranjo de ligações químicas, chamadas de reconstitutivas e outra, sem quebras de ligação, envolvendo apenas o deslocamento de planos atômicos, chamadas de displasivas. A inversão de quartzo β para α , durante o resfriamento, é um exemplo de transformação displasiva e reversível que resulta em variação de volume que, dependendo da intensidade das tensões geradas, pode ocasionar o empenamento ou a quebra do material. Essa variação estrutural de volume da inversão de quartzo β para α embora corresponda a 2% [2], se intensifica a medida que as proporções de quartzo livre aumentam em uma massa cerâmica. Além disso, a introdução de quartzo livre pelos materiais plásticos ocasiona principalmente [3];

- Redução da plasticidade e da compactabilidade da massa;
- Diminuição da retração de secagem e queima;
- Aumento da permeabilidade e por conseqüência redução do tempo de secagem;

- Diminuição da resistência mecânica do material a seco e do material queimado;
- Aumento do coeficiente de dilatação térmica;

Alumina

A alumina é empregada em alguns tipos de massas de porcelana, substituindo parcial ou totalmente o quartzo, visando à melhoria da resistência mecânica [3] Já que ela intrinsecamente possui módulo de elasticidade maior que o quartzo. Os dois principais tipos de alumina utilizados na fabricação de isoladores elétricos são alumina calcinada e eletrofundida.

A alumina calcinada é obtida pelo refino da bauxita (minério de alumínio). O processo de refino, neste caso, é o denominado Bayer, o qual compreende as seguintes etapas: [4]

- Dissolução da alumina em soda cáustica;
- Filtração da alumina para separar o material sólido;
- Concentração do filtrado para a cristalização da alumina;
- Secagem e calcinação dos cristais para eliminar a água;
- Redução do pó branco de alumina pura.

Para a obtenção da alumina eletrofundida utiliza-se a alumina calcinada como matéria-prima. Nesse processo a alumina calcinada é fundida em forno elétrico a arco [5].

Bauxita

A bauxita é um minério composto principalmente de hidróxido de alumínio. As impurezas mais comuns presentes nos depósitos de bauxitas são óxidos de ferro,

silicatos de alumínio (argila e outros) e titânia. A substituição da alumina por bauxita em porcelanas elétricas foi estudada e apresentou melhores propriedades e vantagens econômicas, em comparação com a alumina calcinada ou eletrofundida[6]. No entanto, a bauxita deve possuir algumas características como: teor de alumina (coríndon) maior que 85%, tamanho médio de partícula em torno de 10 μm com distribuição de 2 a 20 μm , ausência de partículas de quartzo e teor de Fe_2O_3 menor que 4%. [6]

3.1.2 - Componentes plásticos

Argilas

As argilas são silicatos de alumínio hidratados, contendo geralmente óxidos de ferro, potássio, lítio entre outros. A elevada área superficial da argila, combinada com a morfologia de suas partículas, – placas finas –, confere, em presença de água, a plasticidade à massa que, por sua vez, é responsável pela resistência mecânica a verde e a seco, além de ser fonte de alumina e sílica.

Caulins

O caulim é uma argila constituída principalmente por caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e ou haloisita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que, após queima, confere uma certa alvura tipicamente a 1250°C. Em geral, apresenta menor plasticidade e resistência mecânica a seco que a argila. No entanto, melhora o índice de alvura e a translucidez dos materiais e componentes obtidos já que é mais puro que as argilas [7].

3.1.3 - Componentes fundentes

Feldspatos

Os feldspatos desempenham papel importante nas massas cerâmicas pois promovem a formação de fase líquida viscosa responsável pela densificação do corpo cerâmico. Além disso, são responsáveis por importantes fenômenos de dissolução e precipitação na cinética de densificação das porcelanas [8].

Para a indústria cerâmica, os feldspatos de maior importância são o potássico ou ortoclásio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e o sódico ou albita ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Esses materiais apresentam temperaturas de fusão relativamente baixas, na faixa de 1120 a 1170 °C, sendo os sódicos de ação mais enérgica. A presença de quartzo livre nos feldspatos acentua o efeito da diferença entre o coeficiente de expansão térmica da fase vítrea e da matriz [9].

Nefelina

A nefelina $((Na,K)AlSiO_4)$ forma fase líquida viscosa de forma análoga ao feldspato. No entanto, seu efeito fundente se verifica a menores temperaturas o que ocasiona normalmente um aumento de resistência mecânica, pois não contém quartzo livre, diminuindo, assim, os problemas relacionados ao quartzo livre durante a etapa de resfriamento dos componentes porcelânicos. [6]

3.2 - Processamento

Na Figura 2 está representado o fluxograma de processo produtivo típico de fabricação de porcelana elétrica. A primeira etapa refere-se a dosagem das matérias-primas e o carregamento nos moinhos de bolas, onde é feita a moagem a úmido das mesmas. O objetivo da moagem é otimizar a granulometria e homogeneizar a massa. Após a moagem, a suspensão ou barbotina é peneirada, separada magneticamente e posteriormente acondicionada em tanques com agitação mecânica.

Em uma etapa posterior, a barbotina é bombeada para um filtro-prensa, onde é eliminada parte da água, obtendo-se assim uma massa com consistência plástica. Em seguida, essa massa é extrudada obtendo-se uma pré-forma cilíndrica.

Subseqüentemente, duas rotas podem ser seguidas: calibração e secagem com posterior torneamento a seco, ou secagem parcial e torneamento. A escolha de uma ou outra rota é função da geometria e das dimensões do componente. Após a etapa de conformação e secagem, ocorre a esmaltação das peças, que pode ser feita por imersão ou por aspersão. A etapa seguinte é a queima das peças, onde as propriedades dos componentes são definidas. A queima é feita em temperaturas na faixa de 1240 a 1260°C em fornos do tipo câmara ou túnel, dependendo da forma, tamanho e quantidade de peças. Finalmente, os componentes porcelânicos acabados são inspecionados, por amostragem, tal que a qualidade possa ser assegurada.

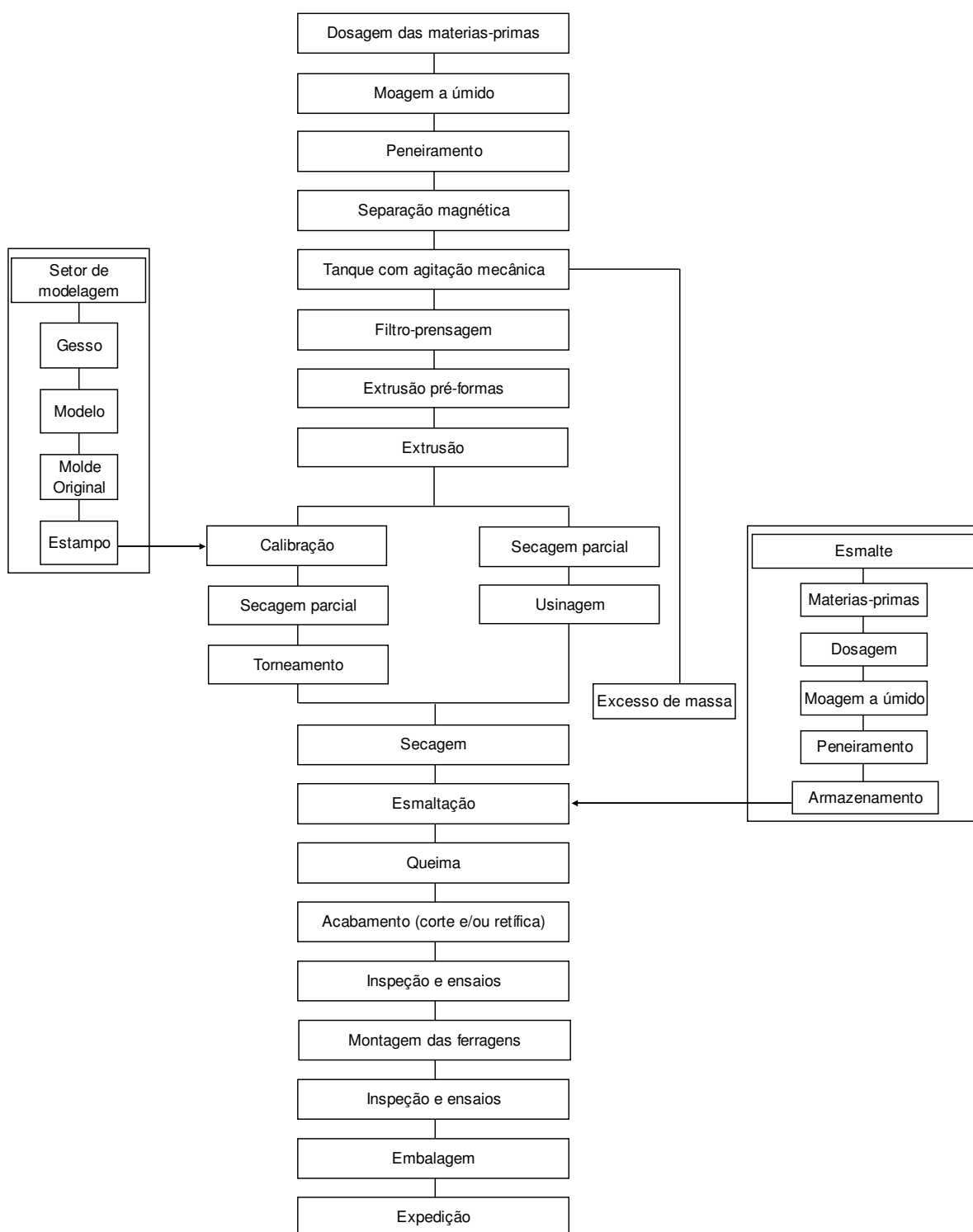


Figura 2 - Fluxograma típico do processo produtivo de porcelana elétrica.

3.3 - Microestrutura

A microestrutura descreve as características observadas nos materiais por meio de técnicas micrográficas. A microestrutura de porcelanas caracteriza-se pela presença de fases cristalinas, onde é possível distinguir contornos de partículas refratárias às quais são envolvidas por uma matriz vítrea. As fases cristalinas, seus tamanhos, forma e distribuição incluindo-se a porosidade, são parâmetros importantes da microestrutura do material que afetam suas propriedades. [4]

A figura 3 mostra a microestrutura típica de uma porcelana C110, onde podem ser observadas as fases presentes: quartzo, mulita e a fase vítrea. As partículas de quartzo (Q) conferem reforço estrutural. A mulita formada a partir dos componentes plásticos é denominada mulita primária (P) enquanto que a formada a partir de feldspato é denominada mulita secundária (S) ou acicular [9].

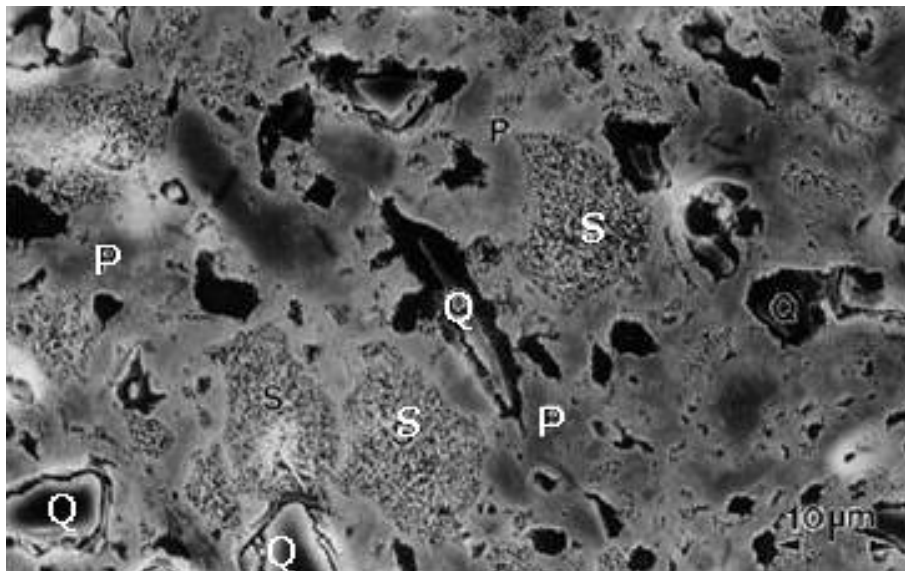


Figura 3 - Micrografia (MEV) evidenciando os microconstituintes de uma porcelana quartzosa C110 com ataque químico [9].

Outro aspecto importante característico da microestrutura de porcelanas, visto na Figura 4, é a presença de trincas geradas por efeito de tensões causadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do cristal de quartzo ($12,3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e da fase vítrea ($3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) no intervalo de temperatura entre 20 e 750 $^{\circ}\text{C}$ [6]. As outras fases presentes, coríndon e mulita, possuem a coeficiente de dilatação térmica respectivamente iguais a $8,0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $4,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. [6] O coeficiente de dilatação térmica da porcelana será proporcional a quantidade de cada fase e o seu coeficiente de dilatação térmico específico.

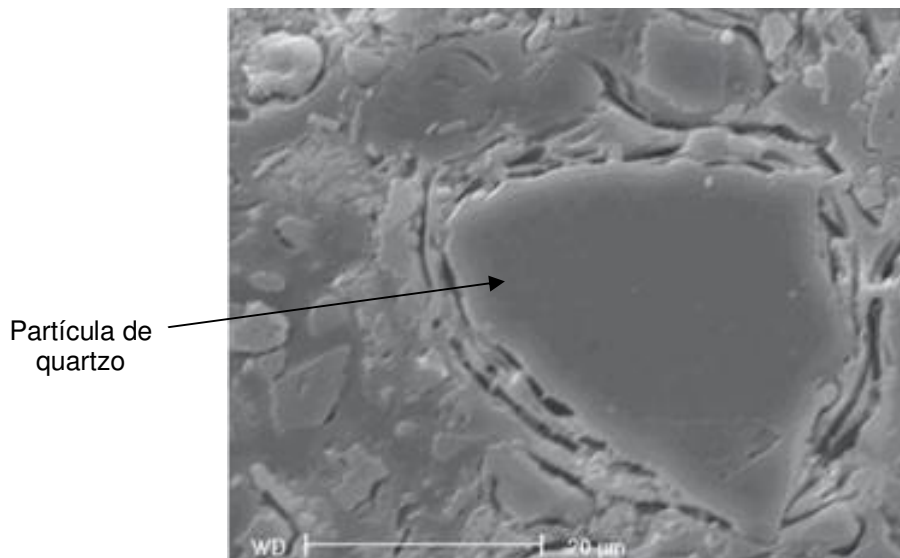


Figura 4 - Micrografia (MEV) evidenciando o efeito do quartzo na microestrutura de porcelanas quartzosas [10].

O tamanho da partícula de quartzo é crucial no comportamento mecânico das porcelanas já que partículas muito grandes podem gerar trincas, por efeito de concentração de tensões, levando a fratura do material. Este efeito pode ser minimizado pela utilização de partículas com tamanhos em torno de 25 μm . Partículas com tamanhos inferiores a 25 μm , por sua vez, tendem a se dissolver. [8] O quartzo residual é prejudicial, pode ter o mesmo efeito deletério mostrada na C110.

A Figura 5 apresenta a microestrutura de uma porcelana C120 típica, na qual se podem visualizar as partículas de alumina, mulita primária e secundária.

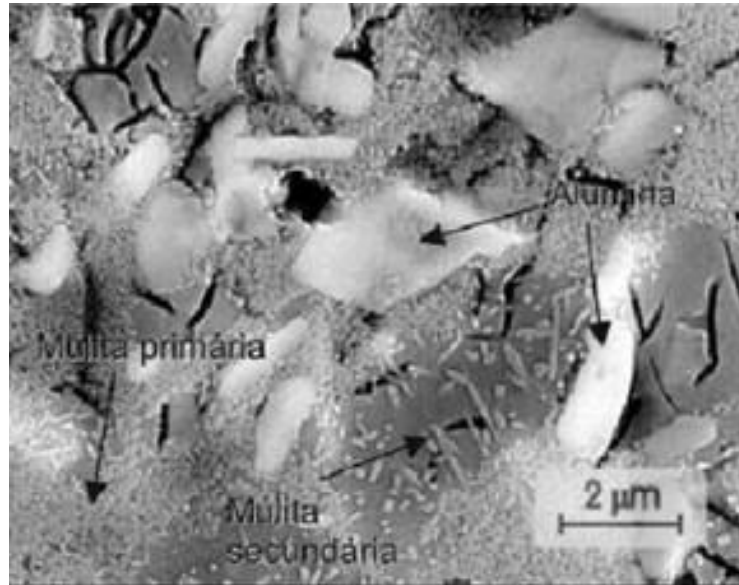


Figura 5 - Micrografia (MEV) evidenciando os microconstituintes de uma porcelana C120 [11].

A Figura 6 mostra a microestrutura de uma porcelana C130 típica fabricada a partir de bauxita. Assim como na Figura 5, também se observam as partículas de alumina, que na Figura 6 está representada pela letra B. A letra C representa a porosidade existente na microestrutura, responsável pela falha das porcelanas aluminosas [9]. Neste tipo de porcelana, observa-se a formação de mulita primária (A_1) e fase vítrea (A_2). A formação de mulita secundária deve ser evitada já que esta apresenta menor resistência mecânica que a alumina.

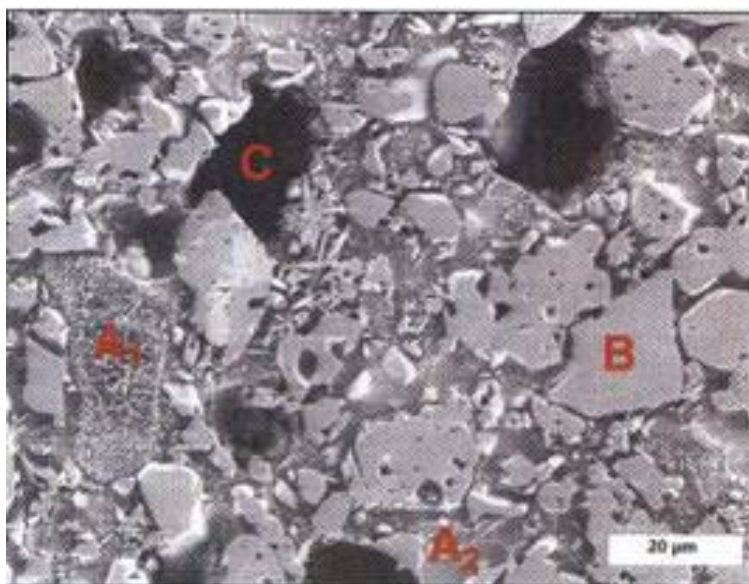


Figura 6 - Micrografia (MEV) evidenciando os microconstituintes de uma porcelana C130 [3].

3.4 - Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades mecânicas das porcelanas C110, C120 e C130.

Tabela 2 - Resistência a flexão de porcelanas C110, C120 e C130 não esmaltadas e esmaltadas [1].

	Resistência à flexão de porcelanas não esmaltadas (MPa)	Resistência à flexão de porcelanas esmaltadas (MPa)
C110	50	60
C120	90	110
C130	140	160

De acordo com a Tabela 2, a resistência mecânica à flexão é maior para as composições C 120 e C 130 em função da aplicação do isolador.

Os materiais cerâmicos apresentam uma série de defeitos que podem atuar como elementos concentradores de tensões e que determinam os pontos onde se inicia a fratura do produto. A resistência mecânica de um produto depende de sua microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. [12,13].

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Matérias primas

As matérias-primas disponíveis para a realização do trabalho (argilas, caulins, feldspatos, quartzo, alumina, bauxita) foram gentilmente cedidas pela empresa Germer Porcelanas Elétricas, localizada na cidade de Timbó, SC.

As matérias-primas fonte de coríndon foram: alumina eletrofundida rejeito do processo de eletrofusão e bauxita calcinada.

4.2 - Caracterização das matérias-primas e massas

4.2.1 - Análise química

As matérias-primas foram secas e beneficiadas antes de serem submetidas à análise por fluorescência de raios-X, com um equipamento Phillips (modelo PW 2400 XRF). O resultado é expresso na forma de porcentagem em peso dos óxidos constituintes das matérias-primas.

4.2.2 - Análise mineralógica

A análise mineralógica foi realizada por difratometria de raios-X, utilizando-se equipamento Philips X'PERT (PW 3710), fonte de Cu (α), passo de 0,05° e tempo de 1 s por passo. Em uma etapa sucessiva, as fases cristalinas foram identificadas de acordo com os referenciais encontrados no JCPDS (Joint Committee for Diffraction Standards).

4.2.3 - Quantificação do quartzo livre

Para se determinar o quartzo livre nas matérias-primas e massas formuladas, foi utilizado o método de Chung [14]. Nesse caso, os materiais de referência utilizados foram quartzo e alumina, ambos de elevada pureza (99,99%).

4.2.4 - Distribuição de tamanho de partículas

Para se determinar a distribuição de tamanhos de partículas das matérias-primas foi usada a técnica de difração a laser (modelo Cilas 1064L).

4.2.5 - Viscosidade

A viscosidade das barbotinas foi medida em viscosímetro digital da marca Brookfield modelo RVTDT-I. A densidade das barbotinas foi padronizada em 1,35 g/cm³ e posteriormente feita a medição de viscosidade.

4.2.6 - pH

Para as medidas de pH foi utilizado um phmetro digital marca Cole Parmer, modelo S943-40.

4.2.7 - Plasticidade segundo Atterberg

A plasticidade de matérias-primas e massas (propriedade que permite ao material mudar sua forma sem romper-se ao ser aplicado uma força externa e manter esta nova forma após cessar esta força externa atuante) foi medida pelo método de Atterberg.

4.2.8 - Teste de filtrabilidade da suspensão

A etapa de filtro-prensagem foi avaliada por meio de teste de filtrabilidade da suspensão que foi descarregada do moinho. No teste utilizou-se um molde de gesso de

seção retangular conforme Figura 7 para colagem de placas. O experimento consiste na medida do tempo necessário para que a água da suspensão seja drenada pelo molde. A medida de tempo é tomada a partir do vazamento da barbotina no molde até o desaparecimento total da película de água sobrenadante da suspensão. Calcula-se, ao final, a quantidade mássica de suspensão que pôde ser filtrada no tempo medido, o que é expresso pela taxa de filtragem.

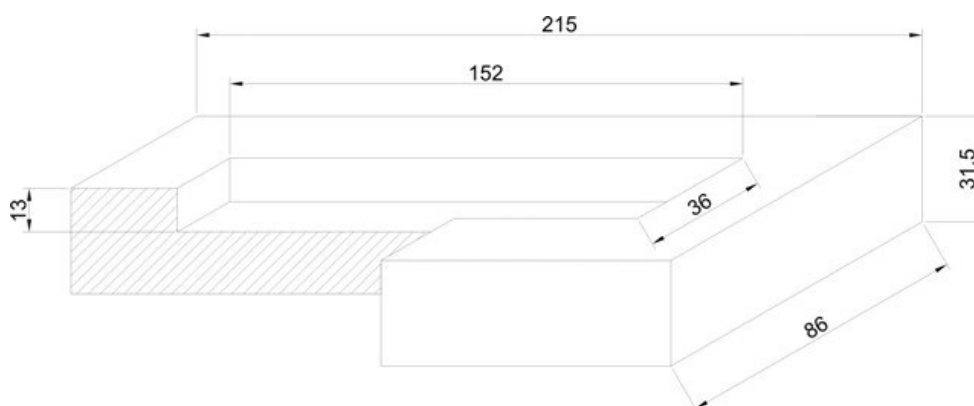


Figura 7 - Esquema da placa de gesso utilizada para ensaio de filtrabilidade (medidas em mm).

4.2.9 - Sensibilidade à secagem

Um estudo complementar comparativo foi realizado objetivando-se verificar a sensibilidade à secagem de cada matéria-prima. No estudo, amostras cilíndricas (40 x 40 mm) obtidas por extrusão (20 a 25% de umidade) foram levadas à estufa a 110°C tal que foi possível observar as texturas decorrentes do processo de extrusão.

4.2.10 - Resistência mecânica

A resistência mecânica de corpos-de-prova foi determinado por flexão em 3 pontos em flexímetro da marca Netzsch (modelo 401). Os resultados de resistência mecânica calculados foram tratados estatisticamente (modelo de Weibull). Para tanto,

foram ensaiadas 20 amostras para cada matéria-prima sendo os corpos-de-prova tipo pino (15 mm de diâmetro x 200 mm de comprimento) para os ensaios de resistência mecânica.

4.2.11 - Densidade, absorção de água e retração linear

A absorção de água foi determinada pelo método da fervura NBR 13818/97 – Anexo B. A partir desses valores e a pesagem dos corpos de prova ao ar e na água a temperatura ambiente foi determinada a densidade aparente queimada das amostras.

A retração linear foi determinada conforme NBR 13818/97 – Anexo S.

4.2.12 - Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram seccionadas e preparadas por técnicas ceramográficas e posteriormente atacadas quimicamente com ácido fluorídrico 3% durante 15 minutos. Análise da microestrutura das porcelanas foi feita por microscopia eletrônica utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Philips XL30, que possui uma microsonda modelo EDAX, por meio da qual é possível realizar também análise química semi-quantitativa das amostras.

4.3 - Processamento

4.3.1 - Moagem

Amostras de 7,5 kg de cada material foram homogeneizadas em moinho de bolas durante 30 minutos, obtendo-se barbotinas com aproximadamente 50% em peso de sólidos. O processo foi realizado em duas etapas para cada material (7,5 kg de material seco final). Após o processo, as barbotinas foram vazadas do moinho e peneiradas em malha 80 mesh.

Os controles efetuados após a moagem foram: resíduo de moagem com posterior medição de distribuição de tamanhos de partículas e propriedades reológicas (curva de viscosidade e pH das suspensões).

4.3.2 - Filtro-prensagem

As barbotinas foram processadas utilizando um filtro-prensa laboratorial, com pressões de fechamento de 450 a 550 bar, e de bombeamento de 6 a 7 bar, de forma a se obter tortas com umidade da ordem de 20 a 25%. Após a filtro-prensagem, foram retiradas amostras para análise de plasticidade pelo método de Atterberg.

4.3.3 - Extrusão

As massas foram extrudadas com umidade entre 19 e 21% e confeccionados com diferentes geometrias para medir propriedades específicas nas etapas posteriores. Uma extrusora de laboratório com câmara de vácuo (25 mm.Hg) de rosca única, marca Gelenski, foi utilizada. Foram obtidos corpos-de-prova cilíndricos para avaliação comparativa da sensibilidade a secagem (40 mm de diâmetro e 50 mm de altura).

4.3.4 - Secagem

A secagem foi efetuada em duas etapas: inicialmente ao ar por 24 horas (salvo para alguns materiais de secagem mais lenta), e finalizada em estufa a 110°C, até massa constante.

4.3.5 - Queima

Todas as matérias-primas foram queimadas em forno túnel industrial, ciclo de 36 horas, com temperatura de patamar de 1265°C por 3 horas (Figura 8). Após a

queima efetuaram-se medidas de resistência mecânica nos corpos-de-prova queimados.

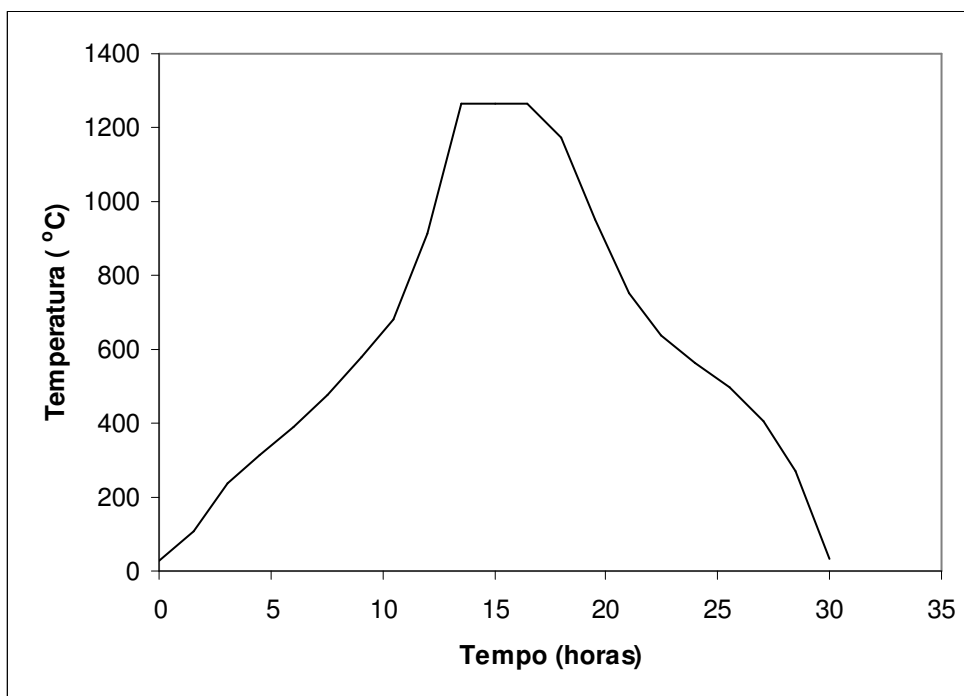


Figura 8 - Curva de queima (temperatura x tempo)

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização geral das matérias-primas

5.1.1 - Matérias-primas plásticas

Na Tabela 3 se apresentam as análises química e mineralógica; na Tabela 4, as propriedades tecnológicas das matérias-primas plásticas utilizadas neste trabalho. As argilas utilizadas no trabalho foram denominadas como : argila 1 (A1), argila 2 (A2), argila 3 (A3), caulim 1 (C1), caulim 2 (C2) e caulim 3 (C3).

Em relação à plasticidade, verificou-se que a argila A3 possui maior plasticidade. Tal resultado está de acordo com na análise mineralógica que identificou a presença do argilomineral illita, que confere maior plasticidade e incremento de resistência mecânica a seco [8], que também foi observado.

No que diz respeito à fundência, a argila A3 também apresentou maior resistência mecânica no estado queimado, bem como menor absorção de água em função da sua maior fundência. Tais resultados são decorrentes dos maiores teores de K_2O observados na análise química.

Com relação à análise mineralógica qualitativa, a argila A3 apresentou alto teor de quartzo livre quando comparado a argila A1, o que pode comprometer as propriedades mecânicas da massa já que o quartzo pode gerar trincas quando de sua transformação displasiva.

Dentre os caulins analisados, o que apresentou melhores propriedades, no que diz respeito à absorção de água, foi o caulim C2, tendo sido necessário a sua utilização na massa para ajustar propriedades reológicas e secagem das massas de porcelana para isoladores.

Tabela 3 Análises química e mineralógica das matérias-primas plásticas.

Propriedades		Matérias-primas plásticas					
		A1	A2	A3	C1	C2	C3
Análise química (FRX)	SiO ₂	48,83	73,08	62,87	46,86	47,65	65,66
	Al ₂ O ₃	33,51	16,12	22,23	38,07	36,24	22,45
	Na ₂ O	0,01	0,08	0,08	0,02	0,12	0,01
	K ₂ O	1,08	1,15	2,95	1,05	1,38	2,15
	MgO	0,10	0,12	0,91	0,01	0,01	0,15
	Fe ₂ O ₃	1,86	1,45	2,07	0,41	1,39	1,06
	CaO	0,21	0,17	0,17	0,17	0,41	0,16
	P ₂ O ₅	0,08	0,04	0,12	0,21	0,01	0,06
	MnO	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
	TiO ₂	1,40	1,42	0,96	0,01	0,17	0,70
	P.F (%)	12,91	6,36	7,64	13,71	12,58	7,59
Análise mineralógica qualitativa	JCPDS	Quartzo (33-1161)	Quartzo (33-1161)	Quartzo (33-1161)	Quartzo (33-1161)	Quartzo (33-1161)	Quartzo (33-1161)
		Caulinita (06-0221)	Caulinita (06-0221)	Caulinita (06-0221)	Caulinita (06-0221)	Caulinita (06-0221)	Caulinita (06-0221)
		-	Hematita (16-0895)	Ilita (06-0223)	Haloisita (29-1487)	Haloisita (29-1487)	Haloisita (29-1487)
Análise mineralógica qualitativa	Quarto livre (%)	5,6	17,7	20,6	3,5	3,2	13,7

Tabela 4 Ensaio tecnológicos das matérias-primas plásticas.

Propriedades		Matérias-primas plásticas					
		A1	A2	A3	C1	C2	C3
Úmido	Índice de plasticidade (IP)	27,3	28,8	33,9	24,5	23,8	24,5
Seco	Retração de secagem (%)	10,88 ± 0,65	8,91 ± 0,87	6,67 ± 0,53	3,78 ± 1,03	7,53 ± 1,06	5,48 ± 0,45
	RMF (MPa)	4,7 ± 1,2	1,6 ± 0,6	9,4 ± 1,3	-	2,8 ± 0,4	1,5 ± 0,2
Queimado	Retração linear (%)	13,90 ± 1,44	4,20 ± 0,59	8,50 ± 1,00	6,40 ± 0,90	9,50 ± 1,70	8,60 ± 1,50
	RMF (MPa)	81,6 ± 12,9	42,7 ± 6,3	78,0 ± 5,7	46,0 ± 8,0	50,7 ± 7,2	41,4 ± 3,7
	Densidade aparente (g/cm ³)	2,10 ± 0,02	2,00 ± 0,02	2,40 ± 1,00	1,80 ± 0,27	2,00 ± 0,02	1,80 ± 0,02
	Absorção de água (%)	7,5 ± 0,7	11,9 ± 0,2	0,4 ± 0,1	16,8 ± 0,3	8,7 ± 0,4	11,5 ± 0,8
Distribuição granulométrica	10% < μm	1,1	0,8	0,9	1,0	1,0	0,9
	50% < μm	7,1	5,1	4,6	6,7	5,7	3,7
	90% < μm	21,6	17,3	15,8	25,0	20,4	18,1
	100% < μm	45,0	36,0	36,0	56,0	45,0	45,0

(-) não foi possível medir essas propriedades

5.1.2 Matérias-primas não-plásticas

Para as matérias-primas não-plásticas os resultados da caracterização estão na Tabela 5.

Tabela 5 Análises química e mineralógica das matérias-primas não-plásticas.*

		NF	FD	BX	ALM	AQ
Análise química (FRX)	SiO ₂	56,22	65,90	7,11	1,14	92,10
	Al ₂ O ₃	22,46	19,06	85,18	96,20	5,15
	Na ₂ O	11,10	3,89	0,01	0,21	0,12
	K ₂ O	5,26	9,85	0,17	0,01	0,46
	MgO	0,01	0,01	0,01	0,05	0,13
	Fe ₂ O ₃	1,99	0,06	2,83	0,74	0,19
	CaO	0,52	0,26	0,49	0,30	0,05
	P ₂ O ₅	0,03	0,46	0,27	0,00	0,01
	MnO	0,28	0,01	0,03	0,00	0,03
	TiO ₂	0,22	0,03	3,43	1,35	0,18
	P.F.(%)	1,93	0,49	0,49	0,00	1,6
Análise mineralógica qualitativa	Fases (JCPDS)	Albita (19-1184)	Quartzo (33-1161)	Coríndon (42-1468)	Corindon (42-1468)	Quartzo (33-1161)
		Nefelina (19-1176)	Ortoclásio (22-0675)	Mulita (15-0776)	-	-
		-	Albita (19-1184)	Hematita (16-0895)	-	-
Mineralogia quantitativa	Quartzo livre (%)	0,0	3,2	0,0	0,0	36,1

* NF (nefelina), FD (feldspato), BX (bauxita), ALM (alumina) e AQ (quartzo).

Nos matérias fundentes, observa-se a presença de quartzo livre no feldspato, que acarreta diminuição das propriedades mecânicas. Na nefelina não foi detectado quartzo livre, e se infere uma maior tendência à fundência em função dos maiores teores de $K_2O + Na_2O$.

Nas matérias-primas refratárias, observa-se que a bauxita apresenta as características adequadas para substituição da alumina [6]. A alumina ALM é obtida pelo processo de eletrofusão, como conseqüência, apresenta uma distribuição de tamanhos de partículas estreita e um teor de sódio residual que altera as propriedades reológicas da massa e de plasticidade da massa.

5.2 - Sensibilidade à secagem

Os resultados obtidos pelo ensaio de sensibilidade a secagem podem ser visualizados na Figura 9. A maior sensibilidade pode ser determinada pelas trincas nos corpos de prova.

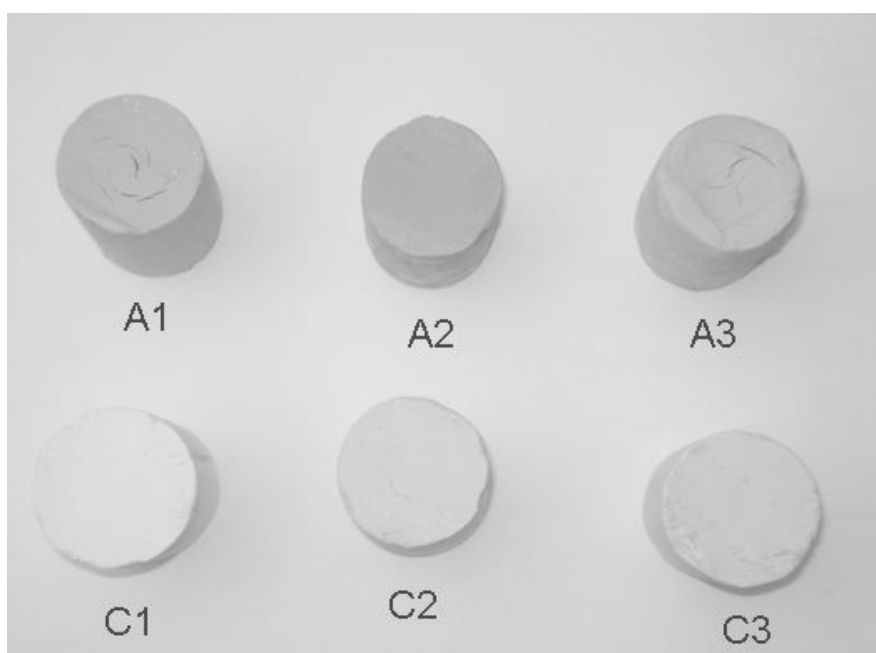


Figura 9 - Fotografia evidenciando o aspecto de corpos-prova submetidos ao ensaio de sensibilidade à secagem das matérias-primas plásticas.

Dentre as argilas a que apresentou menor sensibilidade à secagem foi a A2. As argilas A1 e A3 apresentaram trincas após o ensaio. No caso da A3, pode-se inferir que a presença de illita confere maior sensibilidade à secagem que a caulinita [8]. No caso da argila A1 o resultado pode estar relacionado à menor plasticidade observada para essa matéria-prima.

A sensibilidade à secagem é função das características mineralógicas, de tamanhos das partículas e da área de superfície específica das matérias-primas. Na Tabela 6 pode-se verificar a correlação entre da sensibilidade à secagem e o tipo de argilomineral. [8]

Tabela 6 - Comparativo sensibilidade a secagem dos argilominerais [8].

Argilomineral	Grau de sensibilidade à secagem
Montmorilonita	Extremamente sensível
Illita	Bastante sensível
Caulinita	Sensível
Haloisita	Sensível

Por outro lado, pode-se afirmar que um material com maior resistência mecânica a seco possui maior empacotamento de suas partículas e por conseqüência maior dificuldade de retirada da água do seu interior dificultando a etapa de secagem.

Em principio os caulins apresentam menor sensibilidade a secagem em função da sua maior granulometria e por conseqüência menor empacotamento, favorecendo a eliminação de água por uma rede capilar de maior diâmetro de poro no material.

Nas argilas, a maior sensibilidade à secagem é mais evidente em função da menor granulometria, maior empacotamento e maiores teores de quartzo livre.

5.3 - Determinação das composições

Para a obtenção de uma massa C-110 com propriedades de C-120 adotou-se, como procedimento inicial, a diminuição da granulometria da massa para se minimizar os defeitos ocasionados na transformação alotrópica do quartzo. Para tanto, obteve-se massas com controle de resíduo na malha 325 mesh (44 μm) para comparação com a massa padrão com controle na malha 200 mesh (74 μm).

Em uma segunda etapa, foram feitas algumas modificações nas composições conforme a itens citados na revisão bibliográfica para se aumentar a resistência mecânica das massas. Essas modificações tiveram como base as seguintes diretrizes:

- Aumentar o teor de alumina na massa em detrimento do quartzo, visto que esse componente pode melhorar a resistência mecânica. O teor adicionado foi o suficiente para adequar a massa para a classe C-110;
- Com base na análise mineralógica quantitativa das matérias-primas substituiu-se as matérias-primas plásticas com teor elevado de quartzo livre já que este é pode prejudicar a resistência mecânica a flexão da massa, incorporar na massa, em detrimento do feldspato, de nefelina (fundente) com o objetivo de formar fase líquida viscosa altamente reativa, solubilizando parte do quartzo e aproximando o coeficiente de expansão térmica a matriz vítrea.

Assim, foram obtidas 2 formulações, conforme Tabela 7.

Tabela 7 - Quadro comparativo das formulações testadas.

Matéria- MP	A1	A2	A3	C1	C2	C3	NF	FD	BX	ALM	AQ
C110-12	5	8	5	16	16		8	20	12		10
C110-13	5	8	5	16	16		8	20		12	10

A (argila), C (caulim), NF (nefelina), FD (feldspato), BX (bauxita), ALM (alumina) e AQ (quartzo); MP (massa padrão), C110-12 (massa quartzosa/aluminosa número 12), C110-13 (massa quartzosa/aluminosa número 13)

5.4 - Distribuição de tamanho de partículas e viscosidade de suspensões

A Tabela 8 mostra a distribuição de tamanho de partícula das formulações testadas.

Tabela 8 - Comparativo de distribuição de tamanhos de partículas das massas testadas.

Tamanho de partícula	MP # 200	MP# 325	C110-12	C110-13
10 % das partículas < (μm)	1,0	1,0	0,9	0,9
50 % das partículas < (μm)	6,5	5,4	5,6	5,8
90 % das partículas < (μm)	25,5	17,8	20,1	20,2
100 % das partículas < (μm)	56,0	36,0	45,0	45,0

MP # 200 – massa padrão com controle de resíduo na malha # 200 (74 μm); **MP #325** – massa padrão com controle de resíduo na malha # 325 (45 μm); **C110-12 e C110-13** massas testes com formulações conforme tabela 7 e controle de resíduo na malha # 325 (45 μm).

Percebe-se, a partir da análise dos dados da tabela, o menor tamanho de partícula comparando as massas com controle de resíduo na malha # 325 como já era esperado. No entanto, as massas C110-12 e C110-13 possuem maior tamanho de partícula do que a massa MP # 325, o que não era esperado. Isso pode ser atribuído à dificuldade de cominuição do coríndon em comparação ao quartzo.

A Figura 10 apresenta as curvas de viscosidade das massas. A viscosidade das massas C110-12 e C110-13 são bem inferiores às das massas MP # 200 e MP # 325 o que dificulta também a etapa de moagem, devido a tendência a decantação.

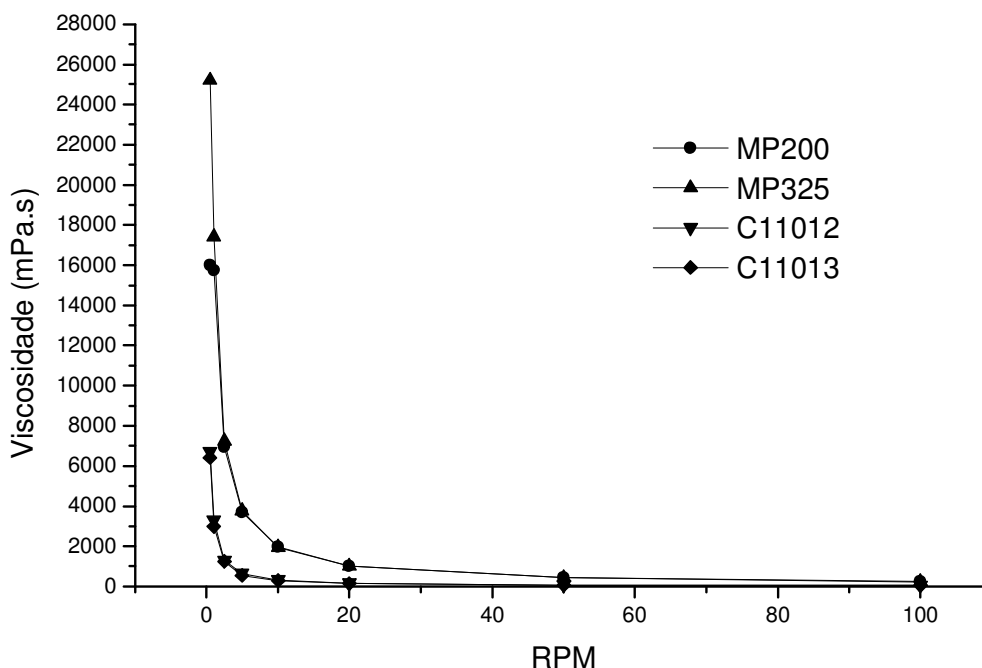


Figura 10 - Curvas de viscosidade das massas testadas.

As curvas de viscosidade indicam um comportamento pseudoplástico, pois com o aumento da taxa de cisalhamento (aumento do número de revoluções - RPM) a viscosidade diminui. As viscosidades das massas C110-12 e C110-13 foram muito inferiores à massa padrão, visto que essas matérias-primas assim como a argila A3 possuem íons alcalinos (sódio e potássio) que atuam como defloculantes da massa. Além disso, a presença de nefelina, que possui elevados teores de sódio, pode ter contribuído para esse fato. [15]

5.5 - Filtro-prensagem e filtrabilidade

Observa-se, como mostra a Tabela 9, que o tempo necessário para drenar a massa C110-13 é praticamente 2,5 vezes o tempo da massa padrão MP # 200. Isso pode ser atribuído à defloculação dessa suspensão. A formação de flocos, com

conseqüente diminuição de viscosidade, dificulta a drenagem de água da suspensão.

[15]

Tabela 9 Dados comparativos de ensaio de filtrabilidade.

Amostra/medida	MP # 200	MP #325	C110-12	C110-13
pH	5,9	6,1	7,5	7,8
Tempo de filtragem (min)	3,9	4,4	5,4	9,0
Taxa de filtragem (g/min/cm ²)	0,16	0,13	0,11	0,06

Além disso, o pH maior das massas C110-12 e C110-13 induz uma orientação de partículas que é desfavorável para a drenagem conforme o esquema da Figura 11 [8].

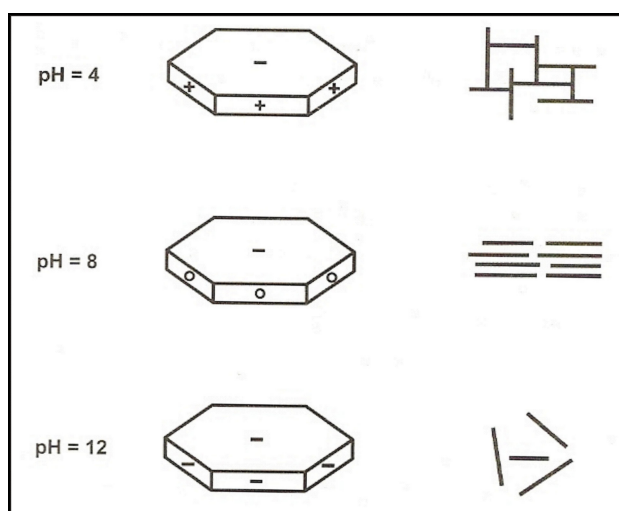


Figura 11 - Representação esquemática da orientação das partículas de argilominerais em função do pH da suspensão [8]

5.6 - Extrusão e plasticidade

As medidas do índice de plasticidade (Atterberg) determinadas, podem ser vistas na Tabela 10.

Tabela 10 Medidas do índice de plasticidade (IP) de Atterberg.

Amostra/medida	MP # 200	MP # 325	C110-12	C110-13
Índice de plasticidade (IP)	17,9	19,2	16,7	17,1

Observa-se, a partir dos dados da tabela, que as plasticidades das massas C110-12 e C110-13 foram menores que as da massa padrão, o que pode estar relacionado à viscosidade e defloculação da massa. Nas massas defloculadas, a orientação dos materiais plásticos é desfavorável à sua deformação a partir de aplicação de carga, o que pode ocasionar diminuição da trabalhabilidade da massa e por consequência dificultar o processamento.

5.7 - Secagem e propriedades pós-secagem

A Tabela 11 apresenta uma comparação entre valores de densidade aparente a seco das massas testadas.

Tabela 11 - Medidas de densidade aparente a seco.

Amostra/medida	MP # 200	MP # 325	C110-12	C110-13
Densidade aparente a seco	1,75 ±	1,80 +	2,01 ±	2,00 ±
(g/cm ³)	0,01	0,02	0,02	0,01

O aumento da densidade aparente ocorreu em virtude da diminuição do tamanho de partícula o que favoreceu um aumento da compactação e consequentemente da densificação da massa. Para as massas C110-12 e C110-13, o

aumento da densidade se deu pela maior densidade das matérias-primas utilizadas (bauxita e alumina) em relação ao quartzo substituído.

O ensaio de sensibilidade à secagem também foi realizado, e o resultado pode ser visto na Figura 12 abaixo. Nesse ensaio nenhuma das massas apresentou texturas e/ou trincas durante a secagem.

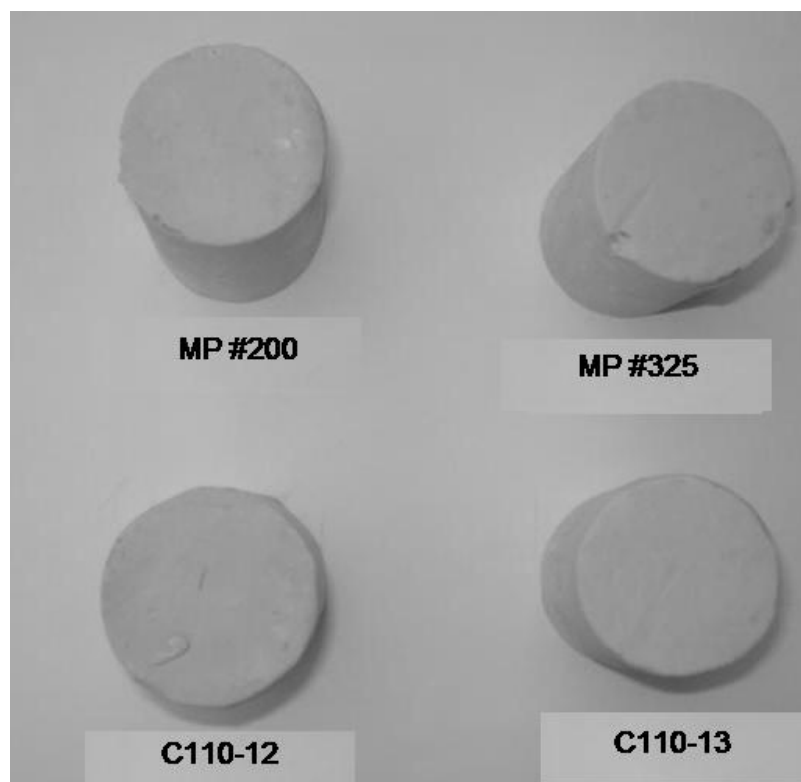


Figura 12 - Fotografia de corpos-de-prova referentes ao ensaio de sensibilidade à secagem das massas.

A Figura 13 mostra os resultados de resistência a seco das massas. Observa-se uma maior resistência mecânica a seco na massa padrão (#325) em virtude da maior compactação obtida na massa devida por sua vez à menor granulometria conforme dados da Tabela 8. Com relação às massas C110-12 e C110-13, ocorreu um aumento significativo de resistência mecânica, em virtude da menor granulometria e

incorporação de materiais plásticos, os quais colaboram para maiores valores de resistência mecânica a seco. Além disso, a diminuição do quartzo livre nas massas C110-12 e C110-13 com conseqüente aumento do teor de alumina contribuiu para aumento da resistência.

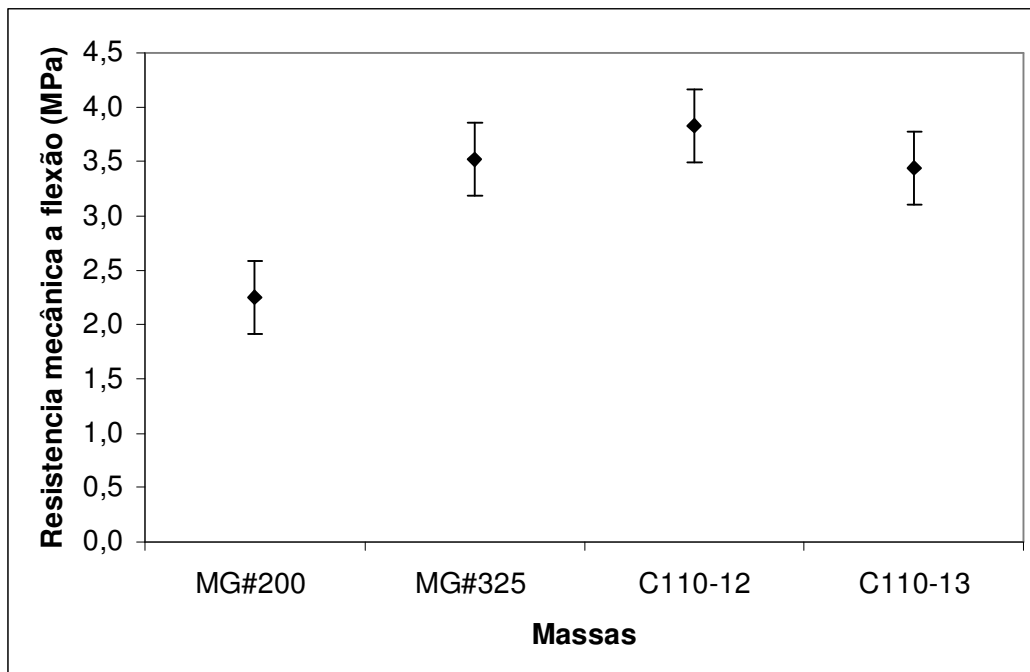


Figura 13 - Gráfico comparativo da resistência mecânica a flexão seco das massas.

Para se avaliar o efeito das propriedades reológicas, plasticidade e compactação das massas sobre os corpos a seco, fez-se análise micrográfica por meio de microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 14 mostra a superfície de fratura da massa padrão (#200), onde é possível observar uma microestrutura mais grosseira, isto é, com grandes partículas de quartzo dispersas na matriz, bem como heterogeneidade na distribuição das partículas de quartzo que são responsáveis pela resistência estrutural. Observam-se na Figura

15, massa padrão (#325), partículas de quartzo menores e um refinamento da microestrutura com uma dispersão maior das partículas de quartzo em comparação com a Figura 14.

Analisando as Figuras 16 e 17 observam-se microestruturas bem semelhantes, o que já era previsto, visto que a composição se diferencia apenas pelo material que provê a fração refratária (bauxita ou alumina). Observam-se ainda partículas de coríndon maiores que as de quartzo observadas na Figura 15, concordando com os resultados da distribuição de tamanho de partícula, além de uma microestrutura menos homogênea e refinada.

Outra observação importante diz respeito à porosidade observada nas microestruturas das Figuras 16 e 17, que são provenientes de uma má compactação. Isso se deve à falta de plasticidade das massas, provocada pela incorporação de nefelina que libera Na^+ . Como comentado anteriormente, os íons sódio são responsáveis pela diminuição da viscosidade da barbotina e diminuição da filtrabilidade das massas.[15]

Uma maior compactação poderia ser esperada nessas massas mediante correção das propriedades reológicas com a utilização de matérias-primas plásticas com maior plasticidade e maior coagulação.

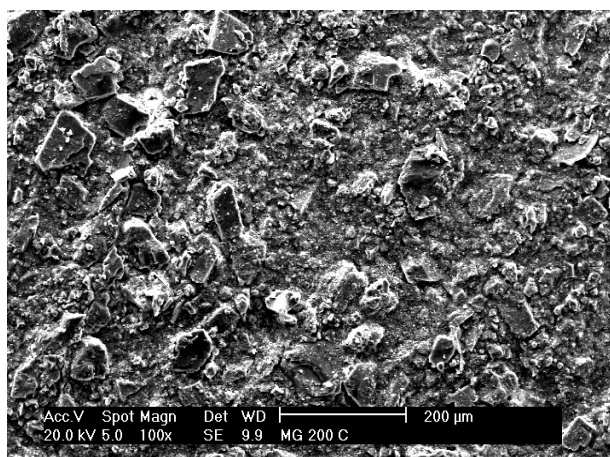


Figura 14 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem MP #200

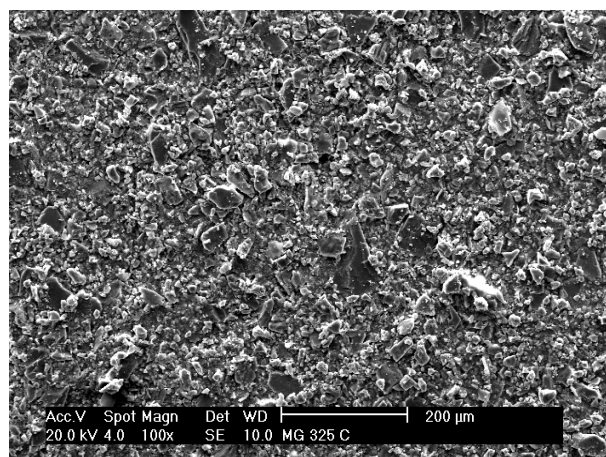


Figura 15 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem MP #325

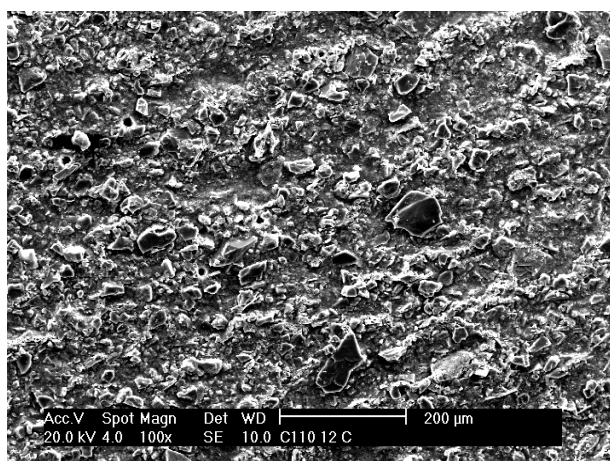


Figura 16 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem C110 - 12

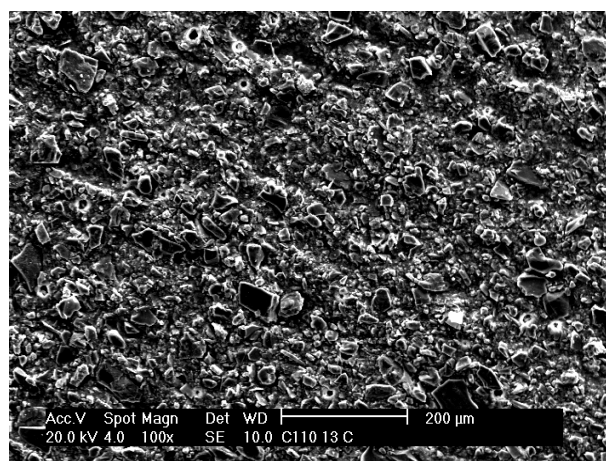


Figura 17 - Micrografia (MEV) da fratura após secagem C110 - 13

5.8 - Queima e propriedades pós-queima

Após a queima foram realizados os seguintes ensaios: absorção de água, resistência mecânica à flexão e retração linear (Tabela 12)

Tabela 12 - Propriedades das massas após queima.

Amostra/medida	MP #200	MP #325	C110-12	C110-13
Retração linear (%)	$7,4 \pm 0,37$	$8,5 \pm 0,11$	$9,20 \pm 0,24$	$10,00 \pm 0,39$
Absorção de água (%)	$0,03 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
Densidade aparente (g/cm^3)	$2,25 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,05$	$2,40 \pm 0,03$	$2,43 \pm 0,01$
Dilatação térmica linear 25 a 325 °C ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$6,35 \times 10^{-6}$	$5,83 \times 10^{-6}$	$6,07 \times 10^{-6}$	$6,05 \times 10^{-6}$

O aumento significativo da densidade pós-queima da MP #325 em relação a MP #200 está relacionada à granulometria das barbotinas. Possivelmente isso ocorre em função do menor tamanho das partículas do feldspato que, apresentando área de superfície específica maior, sinteriza mais rapidamente. [16,17]

Alternativamente, a obtenção de uma maior densificação a verde pode ter sido resultado da granulometria mais fina dos materiais não plásticos. Nas massas com substituição parcial do quartzo, a relação se dá com a alumina (coríndon = $3,8 \text{ g/cm}^3$) que possui maior densidade que o quartzo ($2,65 \text{ g/cm}^3$).

Com relação à retração linear ela foi maior também para a MP #325 em relação a MP #200. Tal fato se relaciona à maior reatividade da massa. Já nas massas C110-12 e C110-13, a maior retração se dá pela menor granulometria e a presença de nefelina um material mais fundente em comparação com o feldspato. [18]

A dilatação térmica é menor para a MP #325 em comparação a MP #200 em função da granulometria menor do quartzo e sua maior dissolução na fase líquida formada pelo feldspato. [16,17]

Nas massas C110-12 e C110-13, a dilatação foi menor em virtude da incorporação de coríndon e utilização de nefelina que não possui quartzo livre como o feldspato, e a utilização de matérias-primas plásticas com menores teores de quartzo livre, pela incorporação de alumina na forma de coríndon que também possui menor dilatação térmica que o quartzo. Além disso, a nefelina ajuda a compatibilizar a descontinuidade de dilatação térmica entre a fase vítrea e o quartzo residual [6].

A dilatação térmica é de fundamental importância para o desenvolvimento do esmalte (ou vidrado) adequado para cada massa. Tal desenvolvimento de esmalte não fez parte do trabalho. No entanto, salienta-se que, o incremento de resistência mecânica à flexão para isoladores depende do desenvolvimento de vidrados com dilatação térmica menor que a massa já que neste caso os esforços compressivos sobre o mesmo são favoráveis no sentido de maximizar a resistência mecânica do conjunto em flexão.

A Figura 18 mostra o comportamento (desempenho mecânico) das massas. Pode-se verificar, a partir da análise da figura, que houve um incremento significativo da resistência mecânica da MP #325, indicando uma relação de consistência com os argumentos teóricos referentes a o efeito da diminuição do tamanho das partículas de quartzo sobre a resistência mecânica de porcelanas. O procedimento de otimização da massa padrão em termos de substituição total ou parcial de matérias-primas, aliado a utilização de uma granulometria final da barbotina mais fina, possibilitou a obtenção de massas com resistência mecânica à flexão superior a da massa padrão, concordando com a literatura [3,6].

A Figura 18 mostra os resultados de resistência mecânica à flexão correlacionando-os com a norma de classificação. Nesta Figura as linhas paralelas indicam a resistência mecânica especificada pela norma internacional IEC 60672-3 para massas não esmaltadas das classes C110 e C120. A partir do gráfico pode-se afirmar que com a massa C110-13 foi possível obter uma composição C110 com desempenho de C120.

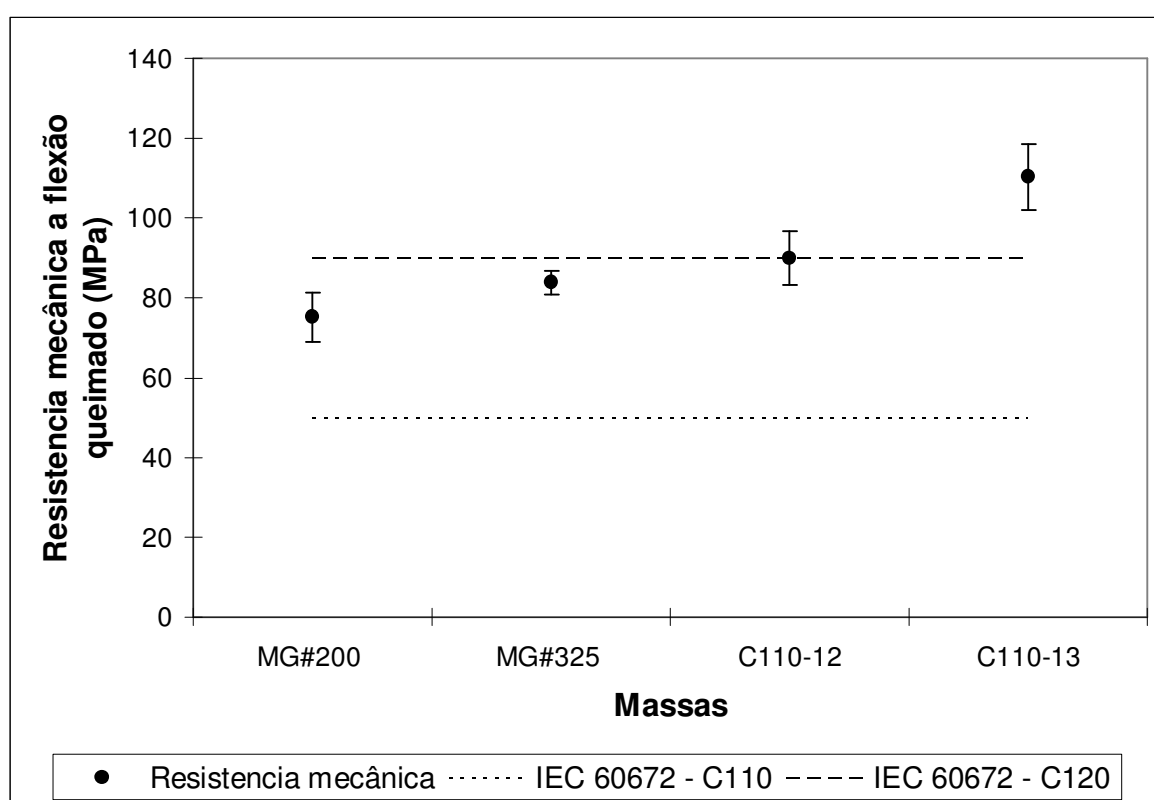


Figura 18 - Resistência mecânica à flexão x classe de massa conforme IEC 60673.

5.9 - Análise microestrutural e propriedades mecânicas

Para análise das fases presentes e da intensidade das reações de transformação de fase ocorridas durante a queima das massas, foi realizada a análise de difratometria de raios-X, Tabela 13, com posterior identificação de fases conforme o JCPDS.

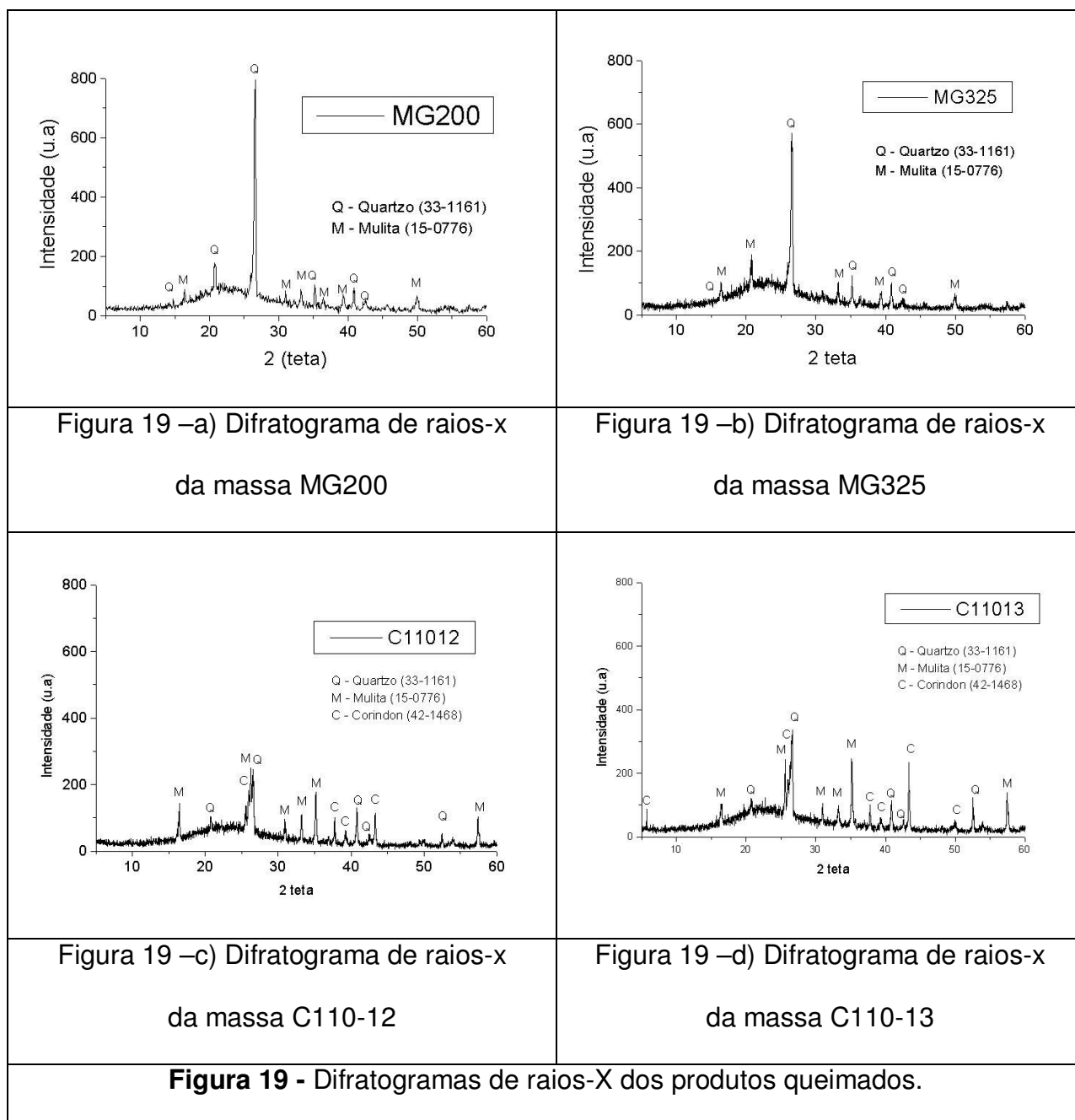
Tabela 13 - Composição mineralógica qualitativa das massas processadas

Amostra	Fases presentes			
MP # 200	Quartzo (33-1161)	Mulita (15-0776)	Vítrea	-
MP #325	Quartzo (33-1161)	Mulita (15-0776)	Vítrea	-
C110-12	Quartzo (33-1161)	Mulita (15-0776)	Vítrea	Coríndon (42-1468)
C110-13	Quartzo (33-1161)	Mulita (15-0776)	Vítrea	Coríndon (42-1468)

Os maiores resultados de resistência mecânica da massa C110-13 em relação à massa C110-12, mostrada na Figura 18, podem estar relacionados à maior fração de coríndon encontrada na massa em questão conforme Figura 19 referente ao DRX das massas após queima conforme curva de queima da figura 8.

Pode dizer que houve uma maior dissolução do quartzo na massa MG 200 na figura 19-a em relação a massa MG 325 na figura 19-b. Observa-se também na figura 19-c em relação a 19-d, a maior incidência de coríndon na massa C110-13 com relação a C110-12, isso pode ser afirmado em função da maior intensidade dos picos do coríndon visto que as condições de ensaio e amostra foram padronizadas pode-se dizer que a porcentagem de coríndon foi maior para a massa C110-13. Existe uma relação diretamente proporcional entre o percentual de coríndon e a resistência

mecânica de porcelanas elétricas, possuindo assim a massa C110-13 maior resistência mecânica a flexão. [22]



Nas figuras 20 a 25 são micrografias das massas queimadas conforme curva de queima mostrada na figura 8, sendo que a preparação ceramográfica foi realizada conforme item 4.2.12.

A Figura 20 mostra a microestrutura obtida com a formulação da massa padrão, onde se observa uma quantidade de partículas relativamente grosseiras do quartzo, da ordem de 40 μm , dispersas na matriz, bem como a presença de trincas periféricas ocasionadas pela transformação alotrópica do quartzo.

A Figura 21 mostra a microestrutura da massa padrão com granulometria otimizada. Podem-se observar partículas relativamente menores ($\sim 25 \mu\text{m}$) comparadas com a da MP #200, apresentando também trincamento na matriz. Como as partículas observadas são menores, as trincas produzidas pelo quartzo tendem a ser igualmente menores. A presença de partículas finas de quartzo ($< 20 \mu\text{m}$) indica que estas foram parcialmente dissolvidas pela fase líquida viscosa formada durante a sinterização, com a conseqüente formação de maiores quantidades de mulita. [20] A melhoria da resistência mecânica observada pode estar relacionada à diminuição do tamanho inicial das partículas de quartzo da matriz. [16,17]

As Figuras 22 e 23 mostram a microestrutura da massa C110-12, com substituição parcial do quartzo por bauxita. Observa-se, a partir das micrografias, a presença de partículas de alumina ($\sim 20 \mu\text{m}$) dispersas na matriz. A seção analisada apresentou ainda partículas de quartzo, bem como elevada quantidade de mulita primária e secundária.

As Figuras 24 e 25 referem-se à composição C-110-13. Pode-se observar a presença de partículas de quartzo (10 a 20 μm), bem como partículas de alumina. Observa-se também a formação de mulita primária formada a partir da decomposição

dos materiais plásticos e mulita secundária formada pelas reações entre feldspato e materiais plásticos e quartzo, feldspato e materiais plásticos. [18, 19, 21]

A pequena quantidade de quartzo encontrada na análise das amostras das formulações C-110-12 e C-110-13, em relação à massa padrão, indica, possivelmente, que o mesmo foi solubilizado pela fase líquida viscosa presente durante o processo de sinterização, em função do aumento da cinética de dissolução (partículas de quartzo iniciais menores) e a maior agressividade do líquido formado, pela presença de nefelina.[23] A maior formação de mulita também confirma o aumento da cinética de sinterização. [18]

Dessa forma, o número de defeitos gerados pela transformação displasiva do quartzo foram minimizados [23, 24]. Não obstante, a adição da nefelina tende a aproximar o coeficiente de dilatação térmica da matriz vítrea ao do quartzo, minimizando a geração de defeitos. [6, 24] Estas observações estão de acordo com os resultados de resistência mecânica à flexão.

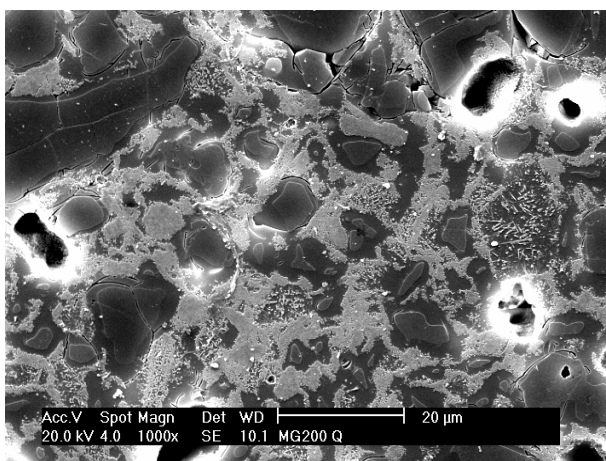


Figura 20 - Micrografia (MEV) da MP #200 queimada. Ampliação: 1000x.

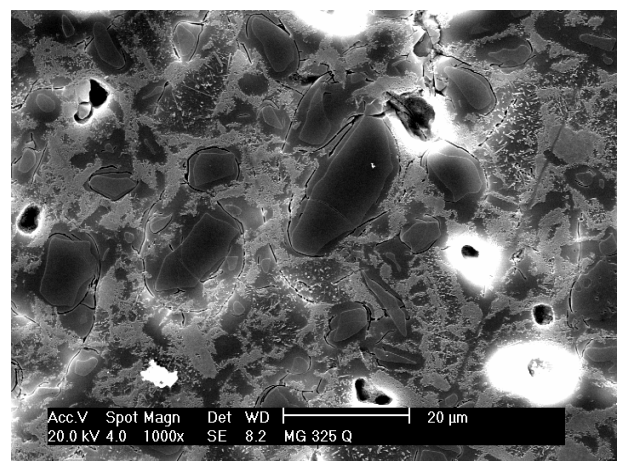


Figura 21 - Micrografia (MEV) da MP #325 queimada. Ampliação: 1000x.

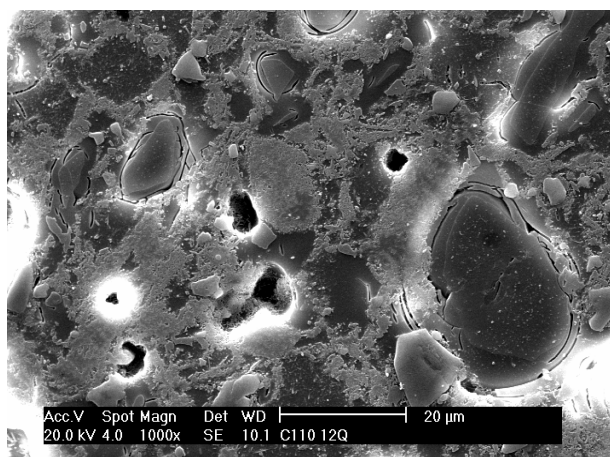


Figura 22 - Micrografia (MEV) da massa
C110-12 ampliação 1000x

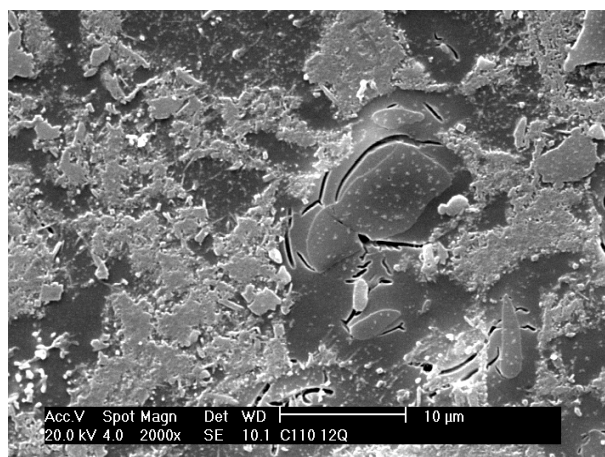


Figura 23 - Micrografia (MEV) da massa
C110-12 ampliação 2000x

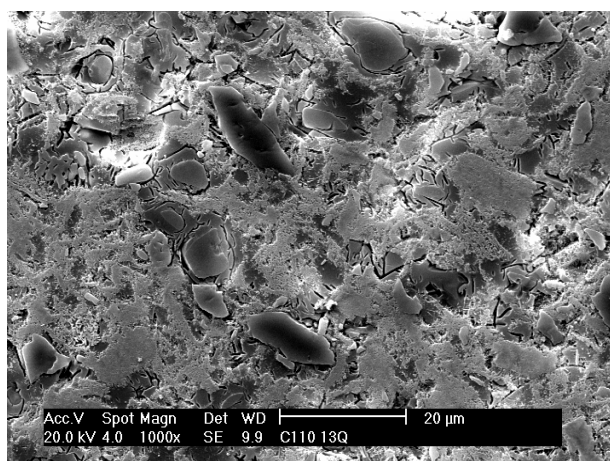


Figura 24 - Micrografia (MEV) da massa
C110-13 ampliação 1000x

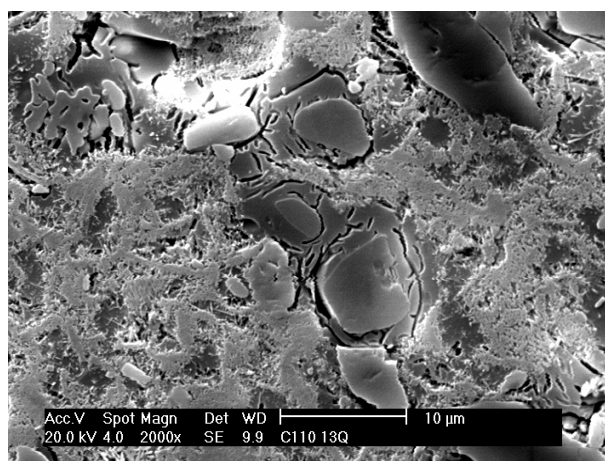


Figura 25 - Micrografia (MEV) da massa
C110-13 ampliação 2000x

6 CONCLUSÕES

As propriedades mecânicas das porcelanas elétricas são fortemente influenciadas por coeficiente de expansão térmica, quantidade, distribuição e tamanho de grão das fases cristalinas formadas ou residuais.

A composição química e mineralógica, bem como a granulometria dos materiais plásticos, influenciam diretamente nas propriedades mecânicas das porcelanas.

Os controles de parâmetros de processamento influenciam nas propriedades mecânicas e na qualidade das porcelanas. Destacam-se os seguintes fatores: tempo de moagem, propriedades reológicas e umidade da massa, grau de compactação na extrusão, parâmetros de secagem, tempo e temperatura de queima e acordo dilatométrico massa/esmalte.

A otimização da granulometria do quartzo, através da moagem e controle por peneiramento na malha (#325 – 45 μm) proporcionou aumento na resistência mecânica e maior densificação da massa padrão. O aumento do teor de alumina (coríndon) na massa padrão pela incorporação de bauxita e alumina resultou em melhores propriedades mecânicas. Isso ocorreu em função da alumina possuir maior resistência mecânica que o quartzo e não apresentar transformações polimórficas que ocasionam trincas na microestrutura do material. Além disso, as massas desenvolvidas apresentam menores custos às porcelanas C120 usuais composta por alumina eletrofundida, pois o preço da tonelada dessa alumina sai R\$/ton. 3.000,00 enquanto que a bauxita e a alumina utilizadas no trabalho custam R\$/ton. 1.000,00 e R\$/ton. 800,00 respectivamente.

A substituição de parte do feldspato por nefelina contribuiu para o aumento da resistência mecânica em função da menor diferença do coeficiente de expansão térmica em relação ao quartzo e por diminuir o teor de quartzo livre da massa, assim como a formulação das massas com menores teores de quartzo livre pela seleção dos materiais plásticos com essa característica.

A massa C110-13 quartzosa/aluminosa desenvolvida neste trabalho atende o requisito da norma IEC 60672-3 para ser classificada como C120 para a propriedade mecânica medida.

7 SUGESTÕES

Como sugestões para continuidade desse estudo pode-se citar:

- Pesquisa de matérias-primas plásticas que confirmem a massa maior plasticidade e trabalhabilidade durante o processamento no estado plástico;
- Otimizar o teor de nefelina na massa a fim de diminuir o tempo de filtro-prensagem e manter a maior reatividade da fase líquida formada;
- Testar o comportamento das massas em diferentes condições de queima, tempo e temperatura de patamar para verificar a possibilidade de redução desses parâmetros e por consequência redução de custos na fabricação dos isoladores;
- Desenvolver esmaltes com coeficientes de dilatação térmica menor que a massa e assim proporcionar maior resistência mecânica aos isoladores.
- Realizar queimas com atmosfera de queima redutora afim de otimizar as propriedades mecânicas.

8 REFERÊNCIAS

- [1] International Electrotechnical Commission. IEC 60672-3 Ceramic and glass-insulating material. Part 3 – Specification for individual materials. Geneva: IEC, 1995
- [2] RICHERSON, D.W. Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design. 2. ed. New York: M. Dekker, 1992.
- [3] LIEBERMANN, J., Microstructure, properties and product quality of strength-stressed high-voltage insulators, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 82, n.1. p. 39-46, 2003.
- [4] Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em www.abal.org.br. Acesso em janeiro/2008.
- [5] Elfusa. Disponível em www.elfusa.com.br. Acesso em janeiro/2008.
- [6] LIEBERMANN, J., SCHULLE Bauxite porcelain a new high-tech product for high-voltage insulation, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 812, n. 2. p. 33-38, 2002.
- [7] SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S.. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. São Paulo: E. Blucher, 1992.
- [8] BARBA, A et al., *Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas*, 2. ed. Castelon: ITC, 2002.
- [9] BRAGANÇA, S.R. BERGMANN, C.P., Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. *Cerâmica*, v. 50, n. 314, p. 145-155, 2004.
- [10] BRAGANÇA, S.R. BERGMANN, C.P., Microestrutura e propriedades de porcelanas. *Cerâmica*, v. 50, n. 316, p. 291-299, 2004.

- [11] CHINELATTO, A.L., SOUZA D.P.F., Porcelanas elétricas aluminosas: Parte 1 – Revisão da literatura. *Cerâmica*, v. 50, n. 313, p. 62-68, 2004.
- [12] CHINELATTO, A.L., SOUZA D.P.F., Porcelanas elétricas aluminosas: Parte 2 – Parte 2 - Desenvolvimento da microestrutura e sua influência no módulo de ruptura. *Cerâmica*, v. 50, n. 315, p. 172-184, 2004.
- [13] GREEN, D.P. An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [14] CHUNG, F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis, *Journal of Applied Crystallography*, v.7, n. 6, p. 519-525, 1974.
- [15] STUDART A.R, DIAS L.L., V.C. PANDOLFELLI, RODRIGUES J.A., MENEGAZZO, B.A., MAURÍCIO M.R.D. Utilização de Alumina na Fabricação de Isoladores Elétricos para Alta Tensão, *Cerâmica* v.1, 2006
- [16] VILLEGAS-PALACIO S., DINGER D. R., PSD Effects on Firing Properties of Porcelains I, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **75**, 7 (1996) 71-76.
- [17] VILLEGAS-PALACIO S., DINGER D. R., PSD Effects on Firing Properties of Porcelains II, . *Am. Ceram. Soc. Bull.* **75**, 7 (1996) 79-84.
- [18] LEE, W.E., IQBAL Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2583–2586.
- [19] LEE, W.E., IQBAL Y., Microstructural evolution of triaxial porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (12) (2000) 3121–3127.
- [20]] LEE, W.E., IQBAL Y., Fired porcelain microstructures revisited, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (12) (1999) 3584–3590.

- [21] EBADZADEH, T., Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering*, A355 (2003) 56 - 61
- [22] AMIGO, J.M, SERRANO, J.F et all - X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and corundum in porcelain insulators, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1479–1486
- [23] ESPOSITO, A., SALEMB, A. et all - The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramics International* 31 (2005) 233–240
- [24] ISLAM, R.A., CHANA Y.C ., ISLAM, F., - Structure–property relationship in high-tension ceramic insulator fired at high temperature., *Materials Science and Engineering* B106 (2004) 132–140
- [25] ECE, O. I., NAKAGAWA, Z - Bending strength of porcelains, *Ceramics International* 28 (2002) 131–140