

A influência da adição de argilas plásticas na sinterabilidade de porcelas elétricas aluminosas.

D. M. Winter¹, C. Schultz¹, M. V. Folgueiras¹

¹Universidade Estadual de Santa Catarina – UDESC Centro de Ciências Tecnológicas – CCT Departamento de Engenharia Mecânica – DEM Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGCEM Campus universitário Avelino Marcante s/n Bairro Bom Retiro – Joinville – SC Dem2mvf@joinville.udesc.br

Resumo

Isoladores elétricos cerâmicos são obtidos pela combinação de um material refratário, que forma a estrutura do produto, um plastificante que favorece a conformação das peças e um material fundente responsável pela formação da fase líquida que favorece a densificação através da sinterização por fase líquida. A introdução de uma argila na formulação de uma porcelana elétrica é usada para garantir a conformação das peças. Neste trabalho foi avaliado o efeito do aumento do teor de argila no comportamento de sinterização de porcelanas aluminosas, com percentual entre caolim e feldspato constante de 45/55. Os resultados mostraram que a presença da argila não interferiu na retração da peça (retração máxima de 12%) e a absorção de água do sinterizado é desprazível, há pouca porosidade aberta para amostras sinterizadas acima de 1300°C. A densidade máxima é alcançada para esta temperatura. Para Temperaturas superiores as composições voltam a se expandir devido a formação de fase líquida.

Palavras-chave: Porcelanas, sinterização, cerâmicas elétricas.

INTRODUÇÃO

Porcelanas são produzidas com matérias-primas naturais e utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos. Nestas cerâmicas as ligações iônicas com forte caráter covalente restringem a mobilidade dos elétrons e as tornam bons isolantes elétricos, resultando em um grande potencial para a indústria eletroeletrônica. Estes

materiais podem ser vistos como alguns dos materiais cerâmicos de maior complexidade no que diz respeito ao processo de fabricação, em todas as suas etapas, desde a escolha das matérias primas até a compreensão e controle de sua microestrutura.^[01]

A combinação adequada de argilas, feldspatos e material refratário permitem a obtenção de uma grande diversidade de porcelanas. Na maioria dos casos utiliza-se quartzo como material refratário. Entretanto, o uso de alumina em substituição ao quartzo tende a aumentar a resistência mecânica do material sinterizado. Este motivo justifica o interesse no desenvolvimento de porcelanas aluminosas para uso como isoladores elétricos.

Para a formulação de uma porcelana aluminosa, em geral, utiliza-se: caulim a fim de fornecer a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com argila para conferir a plasticidade à massa, com feldspato para reduzir a temperatura de sinterização e com alumina para dar resistência mecânica a porcelana. Quanto maior o teor de alumina empregada maior será a temperatura de sinterização, necessitando assim o emprego de feldspatos para reduzir a temperatura de sinterização.

O quartzo, responsável pela parte estrutural da peça de porcelana, é a parte mais grosseira das partículas o que diminui a retração durante a secagem, evitando assim o trincamento. Durante quase todo o processo de queima a reatividade do quartzo permanece baixa, ajudando a prevenir a deformação do corpo. Em temperaturas elevadas o quartzo se dissolve no vidro feldspático aumentando a quantidade de silício no vidro e mantendo a viscosidade elevada, ajudando a evitar a deformação piropástica, porém o quartzo não dissolvido durante a sinterização pode deteriorar a resistência mecânica devido a expansão volumétrica durante a mudança de fase $\beta \rightarrow \alpha$, tornando então interessante a substituição do quartzo por alumina por não apresentar tal efeito durante o resfriamento.^[02]

A substituição do quartzo pela alumina elimina os efeitos negativos da transformação do quartzo e também reduz a diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e a fase cristalina. Em conseqüência, a possibilidade de geração de tensões e formação de trincas é minimizada, resultando em maior resistência mecânica.^[03]

A resistência mecânica da porcelana, segundo CARTY^[01] pode ser explicada pela presença da mulita formada durante a sinterização; pela presença de partículas dispersas; o reforço da matriz vítrea através da formação de zonas de compressão. Já

BRAGANÇA^[04] sugere a inclusão de fatores como: a presença de sílica na forma de cristobalita; o efeito da porosidade; o efeito do tipo de fundente presente.

Todos estes fatores são definidos não só pela escolha da matéria prima mas também das condições de processamento que podem ser desenvolvidas tanto em processos a úmido como a seco, considerando etapas de conformação de prensagem, extrusão ou colagem por barbotina. Neste sentido é fundamental compreender o efeito das matérias primas empregadas no comportamento da massa formulada, tanto no que diz respeito à conformação quanto no processo de sinterização.

Neste trabalho foi avaliado o comportamento de sinterização de porcelanas formuladas utilizando diferentes teores de argila plástica em substituição a um caulim. Foi considerada a adição de um teor fixo de alumina e a manutenção de uma proporção entre caulim e feldspato de 45/55.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a formulação da porcelana foram utilizados caulim, feldspato potássico, argila plástica e alumina. Todas as matérias primas são classificadas como produtos comerciais. Foram definidas três composições, com proporções em peso das matérias primas representadas na tabela 1, Para todas elas foi mantida a proporção de 45/55 de Caulim/Feldspato.

Para a homogeneização das composições foi utilizado moinhos de bolas, sendo mantido o processo por uma hora. Este material foi umidificado até atingir teor de umidade de 10%, e homogeneizado por passagem em peneira 200 mesh. Este material foi utilizado para a obtenção de corpos de prova por prensagem uniaxial, empregando pressão de 40 MPa. As amostras, assim confeccionadas foram sinterizadas em temperaturas entre 1100 °C e 1500 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min em atmosfera oxidante, com permanência de 1h na temperatura de sinterização.

A caracterização das matérias primas foi realizada por fluorescência de raios-x para definição de sua composição. O comportamento térmico das massas formuladas foi avaliado pela construção das curvas de gresificação. Paralelamente foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TG). Ambos ensaios foram realizados em atmosfera oxidante. A difratometria de raios-x (DRX) foi empregada para avaliar o efeito da temperatura sobre as fases presentes, principalmente no que diz respeito à formação de fase líquida.

A caracterização microestrutural foi realizada empregando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) para superfícies polidas.

Tabela 1: Proporções das porcelanas formuladas (CP)

CP		% em peso			
Cod	Caulim:Argila	Alumina	Feldspato	Caolim	Argila
1	1:0	30	38,5	31,5	0
2	1:3	30	38,5	7,9	23,6
3	1:5	30	38,5	5,3	26,2

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos neste trabalho foi determinada a composição das três porcelanas formuladas. Para isto foi utilizada como base a composição química de cada matéria prima e a proporção em peso utilizada de cada uma delas. Os resultados, apresentados na tabel 2, indicam que a substituição do caolim pela argila plástica não interferiu significativamente na composição da massa. Este efeito pode ser justificado pelo fato da argila empregada ser classificada como uma argila caolinitica de queima branca. Deve-se destacar que o teor de fundentes foi mantido constante visto que o percentual em peso de óxido de potássio e sódio permanece inalterado. Observa-se um pequeno aumento da perda ao fogo decorrente da adição da argila.

Apesar da semelhança entre as composições acredita-se que o uso da argila plástica traga à composição um maior teor de matéria orgânica e também uma maior fração de sílica livre^[01].

Tabela 2: Composição, em óxidos das três porcelanas formuladas

CP	% em massa					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PF	Outros
1	40,36	49,09	4,67	1,26	4,20	0,42
2	40,79	47,92	4,51	1,24	4,65	0,89
3	40,83	47,79	4,49	1,24	4,69	0,96

As curvas de análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (Figura 1) indicam que para todas as três composições estudadas o principal evento a ser destacado é a desidroxilação do argilomineral caolinita que ocorre em temperatura próxima a 500°C, sendo caracterizado como um processo endotérmico. Este evento é acompanhado de perda de massa da ordem de 4 a 4,7% em peso. Esta perda de massa é compatível com os valores determinados pela perda ao fogo das composições (Tabela 2), sendo inferior apenas para a composição que não contem argila. Em temperatura entre 800 e 1000°C existe um evento exotérmico associado à formação de mulita. O processo envolve a conversão da metacaolinita resultante da desidroxilação do argilomineral em mulita. [05]

A presença da mulita na microestrutura da porcelana é uma das responsáveis por garantir a resistência mecânica do material. Esta mulita, que é formada a partir dos componentes presentes no argilomineral, pode ter sua formação influenciada pela presença de feldspatos, quartzo e alumina. [04][05]

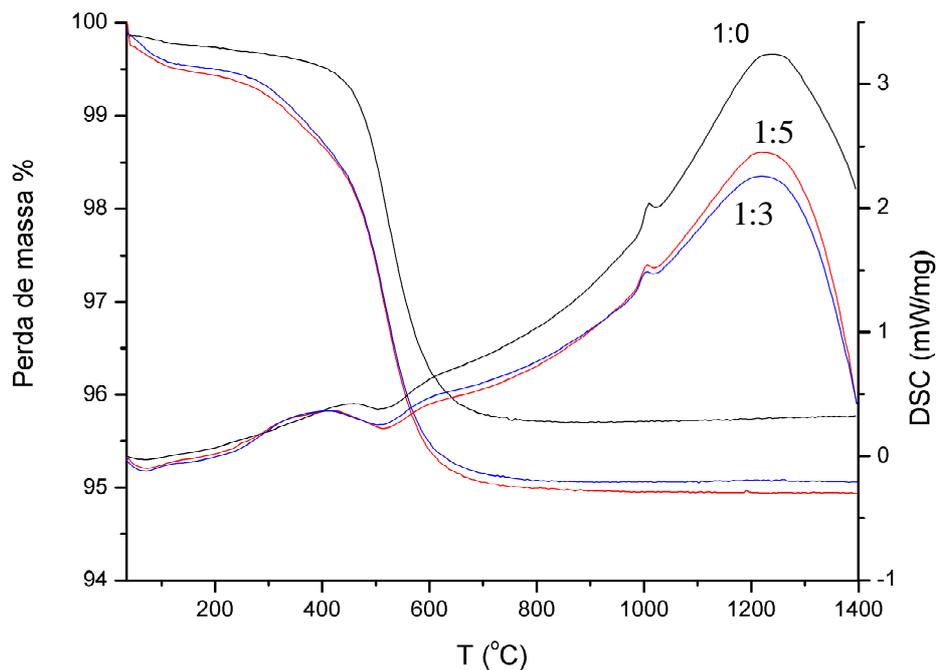


Figura 1 – Curva de análise térmica das porcelanas desenvolvidas. Curvas de DSC e TG para as composições 1,2 e 3

Os difratogramas de raios-x, apresentados na Figura 2 destacam o comportamento das porcelanas no que se refere às transições de fase, em função da composição e da temperatura de sinterização. Observou-se que para

composições sinterizadas a 1100°C é claramente identificada a presença de feldspatos potássico, o que é um indicativo de que o processo de formação de fase líquida está em estágio inicial. Já para composições sinterizadas a 1500°C é identificada a formação da fase mulita e a presença de fase vítrea, identificada pelo halo amorfo formado entre 18 e 30 °no difratograma. Identifica-se também para esta temperatura a decomposição do feldspato, o que resultou na formação da fase vítrea e da mulita. Para todas as composições a alumina permanece presente na forma de óxido, o que deve interferir na microestrutura e no comportamento termo-mecânico destes materiais.

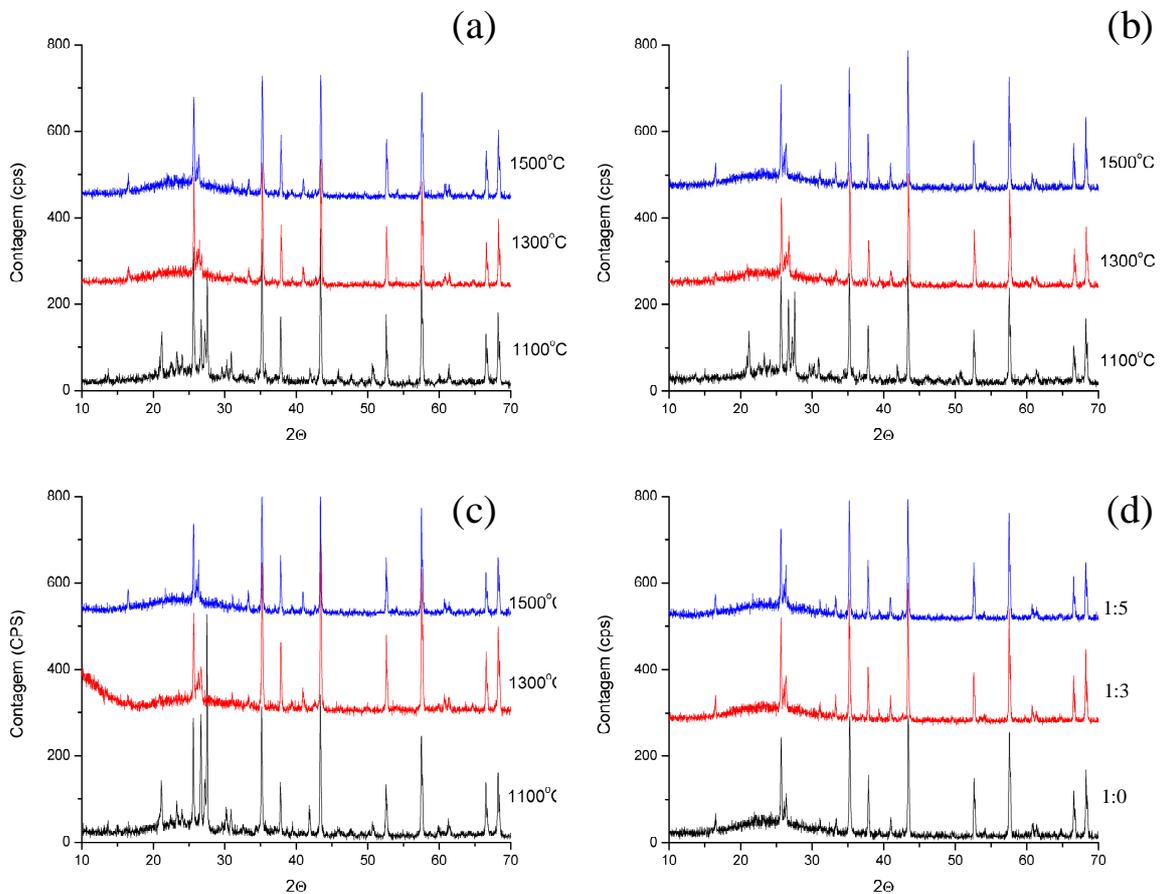


Figura 2 – Difratomogramas de Raios X das porcelanas sinterizadas a 1100, 1300 e 1500°C. (a) composição 1 (proporção caulin:argila 1:0); (b) composição 2 (proporção caulim:argila 1:3); (c) composição 3 (proporção caulim:argila 1:5). (d) comparação dos difratogramas das porcelanas de composição 1,2 e 3 sinterizadas a 1500°C.

O efeito da mudança na composição, com a substituição do caulim por argila, foi avaliado pela comparação dos difratogramas obtidos para as diferentes

composições sinterizadas a 1500°C (Figura 2d). Não foi observada diferença nas fases presentes, apenas discreta variação nas intensidades relativas dos picos característicos da presença de feldspatos.

O comportamento de sinterização dos materiais desenvolvidos foi avaliado também pela construção da curva de gresificação (Figura 3). Nesta pode-se observar que para temperaturas de sinterização superiores a 1300°C a absorção de água atinge valores próximos a 0 %, o que é esperado para cerâmicas que apresentam elevado teor de fase líquida durante a sinterização.

As três composições tem comportamento semelhante, tanto no que diz respeito a absorção de água como de densidade aparente. O único diferencial pode ser observado para a composição que não utiliza argila como matéria prima. Neste caso a densidade aparente do material é maior, mesmo sendo a absorção de água baixa.

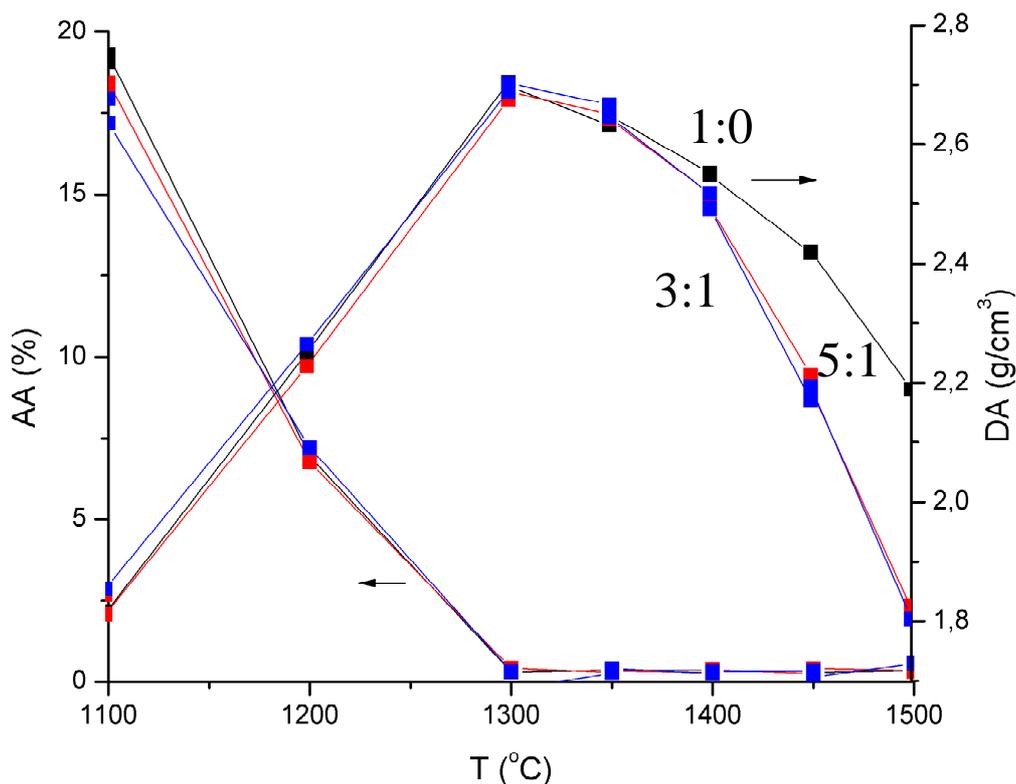


Figura 3 – Curva de gresificação para as composições 1,2 e 3

O efeito da sinterização sobre a microestrutura, no que diz respeito à eficiência de sinterização e porosidade, pôde ser registrado através das micrografias apresentadas nas figuras 4 e 5.

Nas imagens da figura 4 destaca-se o efeito da temperatura sobre o comportamento de sinterização. A figura 4a é representativa da composição 1 sinterizada a 1100°C enquanto a figura 4b representa a microestrutura da composição 1 sinterizada a 1500°C. No primeiro caso a microestrutura é típica de material com pequeno efeito de sinterização, principalmente sinterização por fase líquida, enquanto a segunda imagem é típica de microestrutura resultante da sinterização por fase líquida, com a formação de poros isolados e de formato arredondado.

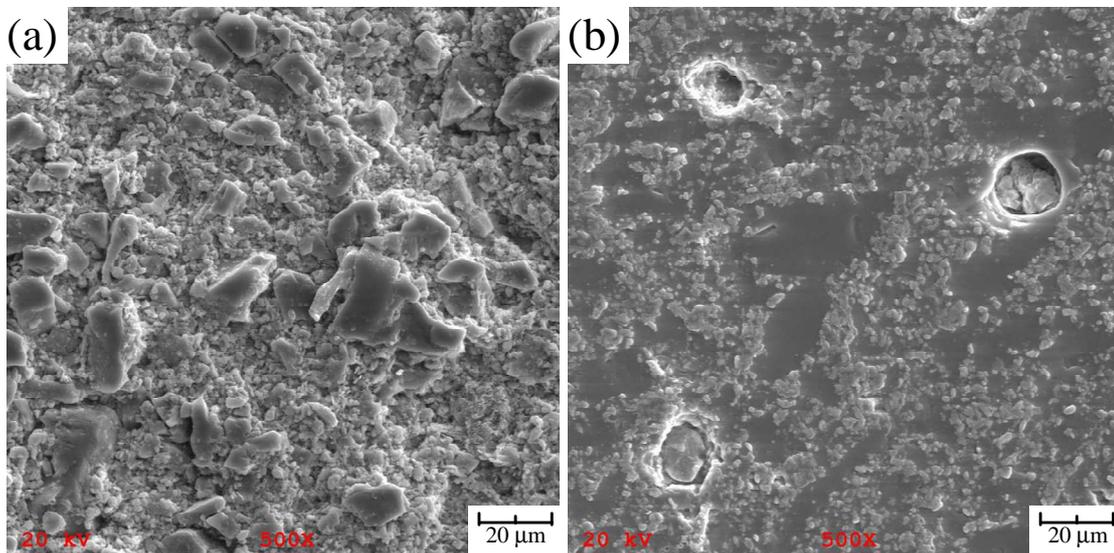


Figura 4 – Imagens da micrografia de amostras de composição 1 sinterizadas a (a) 1100°C e (b) 1500°C

Nas imagens da figura 5 destaca-se o efeito da composição sobre o comportamento de sinterização. A figura 5a é representativa da composição 2 sinterizada a 1500°C enquanto a figura 4b representa a microestrutura da composição 1 sinterizada a 1500°C. O grande diferencial entre os dois materiais está no tamanho e morfologia do porosidade presente no material, sendo que nitidamente a eficiência de sinterização foi maior para a composição preparada sem o uso da argila.

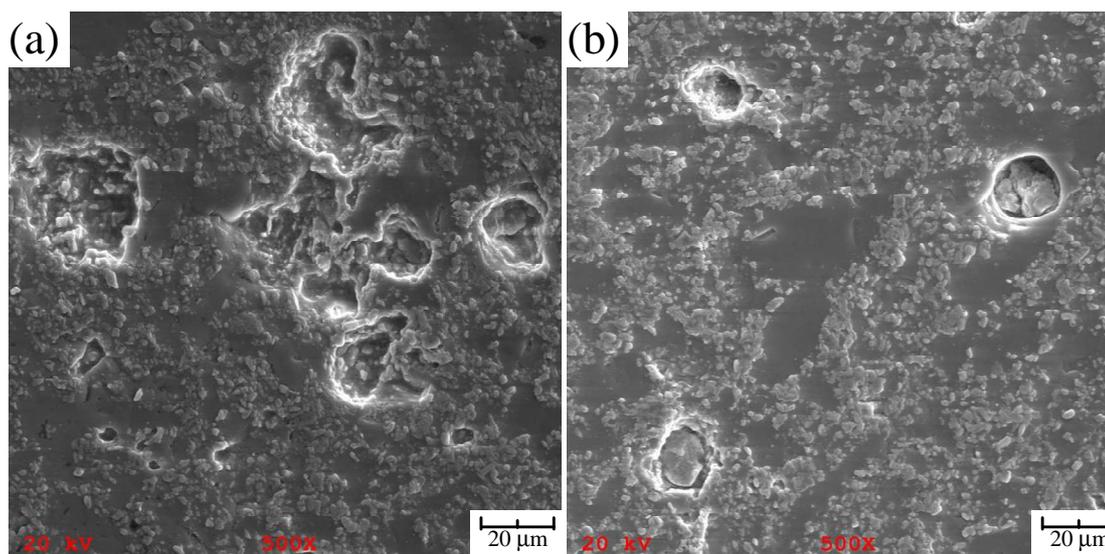


Figura 5 – Imagens da micrografia de amostras sinterizadas a 1500°C. (a) composição 2 (com uso argila); (b) composição 1 (sem o uso de argila).

CONCLUSÕES

Através dos resultados foi possível verificar que o uso de argila em substituição ao caulim não é refletida significativamente no comportamento térmico do material quando analisado através de técnicas como DSC/TG e difratometria de raios-x. Entretanto o efeito da mudança na origem das matérias primas resultou em diferenças no que diz respeito à microestrutura resultante da sinterização. Este efeito pode estar associado também às características de conformação de cada composição. Cabe a partir deste momento avaliar o efeito desta mudança de composição nas variáveis de processo relacionadas à conformação como compactabilidade, plasticidade e comportamento reológico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e UDESC.

REFERENCIAS

- [01] CARTY, W.M.; SENAPATI, U. Journal American Ceramic Society, 81 [01], 3-20, 1998
- [02] CHINELATTO, A.L.; SOUZA, D.P.F. Cerâmica. 50, 62-68, 2004

- [03] BENTTI, A.N.; TOMELIN, J.C.; ALARCON, O.E.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. Exacta, São Paulo 4 [02], 187-194
- [04] BRAGANÇA, S.R.; BERGMANN, C.P. Cerâmica 50, 145-155, 2004
- [05] OBERZAN, M.; HOLC, J.; BUH, M.; JUSCER, D. Journal of the European Ceramic Society, 29, 2143-2152, 2009.

Abstract

The influence of the addition of plastic clays in the sinterability of aluminous electrical porcelain

Electrical ceramic insulators are obtained by combination of refractory material, which form the structure of the product, a plasticizer that promotes the conformation of the parts and a flux material responsible for the liquid phase formation that promotes the densification by liquid phase sintering. The use of the clay in formulating the electrical porcelain ensure the conformation of the parts. In this work was evaluated the effect of the clay content increased in the sintering behavior of aluminous porcelains, with a percentage between kaolin and feldspar constant 45/55. The results showed that the presence of the clay did not affect shrinkage of the part (maximum shrinkage of 12%) and water absorption of the sintered is despicable, there is a little open porosity for sintered samples above 1300 °C. The Maximum density is achieved for this temperature. For high temperatures the compositions return to expand due to formation of liquid phase.

Key-words: Porcelain. Sintering. Electrical Ceramic.