UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Alex Vicente de Carvalho

UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DO EFEITO CAUSADO PELA NÉVOA SALINA EM ISOLADORES CERÂMICOS DE CHAVES FUSÍVEIS

Bauru
2008

Alex Vicente de Carvalho

UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DO EFEITO CAUSADO PELA NÉVOA SALINA EM ISOLADORES CERÂMICOS DE CHAVES FUSÍVEIS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Bauru

2008

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – BAURU

Carvalho, Alex Vicente de.
Uma contribuição para o estudo do efeito causado pela névoa salina em isoladores cerâmicos de chaves fusíveis / Alex Vicente de Carvalho, 2008.
77 f. il.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

1. Chave fusível. 2. Isolador cerâmico. 3. Difração de raio X. 4. Mulita. 5. Quartzo. 6. Enxofre. 7. Névoa salina. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por Maricy Fávaro Braga – CRB-8 1.622

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALEX VICENTE DE CARVALHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de agosto do ano de 2008, às 10:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociencias de Botucatu, Prof. Dr. LUIZ EDUARDO DE ANGELO SANCHEZ do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ALEX VICENTE DE CARVALHO, intitulado "UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DO EFEITO CAUSADO PELA NÉVOA SALINA EM ISOLADORES CERAMICOS DE CHAVES FUSÍVEIS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI

Prof. Dr. LUIZ EDUARDO DE ANGELO SANCHEZ

Dedicado ao meu avô Wilson Ferraz de Carvalho, que tenho como ídolo e exemplo de dedicação, disciplina e confiança.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela constante presença em minha vida, e pelas oportunidades que me foram dadas.

A minha família por todo apoio, incentivo, confiança e amor que recebi.

Ao Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela oportunidade, dedicação e paciência na orientação desse trabalho.

Aos meus amigos da Indel Bauru por todo apoio, colaboração e oportunidades que foram dadas.

Aos colegas de laboratório Jorge, Leandro e Emerson pela ajuda na preparação, realização e análise de algumas medidas.

A Prof. Dra. Ligia de Oliveira Ruggiero pela disponibilidade de alguns equipamentos de seu laboratório.

A Prof. Dra. Margarida Juri Saeki pela colaboração na realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e sugestões para a melhoria do trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho pela colaboração na preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Prof. Dra. Dayse Iara dos Santos pela colaboração na realização das análises térmicas e pela disponibilidade do microscópio óptico.

CARVALHO, A. V. de. **Uma contribuição para o estudo do efeito causado pela névoa salina em isoladores cerâmicos de Chaves Fusíveis.** 2008. 77f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

RESUMO

Chave Fusível é um dispositivo instalado na rede de distribuição de energia elétrica, que tem a função de proteger o transformador. O principal componente de uma Chave Fusível é o isolador, que em sua grande maioria é cerâmico, conhecido também como porcelana elétrica. Diversas companhias de eletricidade, que atuam em regiões próximas ao mar, têm problemas relacionados ao envelhecimento e/ou corrosão causadas pela névoa salina nas Chaves Fusíveis. Neste trabalho, apresentamos uma análise mais detalhada das características dos materiais envolvidos no isolador cerâmico, para entender melhor o problema e contribuir na busca de soluções. Para isso foram realizadas análises estruturais e elétricas na cerâmica e no material de junção, principais componentes do isolador cerâmico. Foi empregada a técnica de Difração de Raios X para identificação das fases que constituem esses materiais. Os resultados confirmam a presença de quartzo e mulita na cerâmica, e a presença de quartzo, enxofre e grafite na junção. Foram também observadas alterações na estrutura do material da junção com a elevação da temperatura, principalmente aquelas relacionadas com a eliminação do enxofre a partir de 167°C. A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de corrente em função da voltagem para determinação da resistividade dos materiais (e possível comportamento ôhmico), em diferentes condições de temperatura e concentração de névoa salina. A cerâmica quando exposta à névoa salina apresenta uma diminuição significativa na resistividade elétrica, mas volta a aumentar quando a névoa salina é retirada. Já o material da junção também apresenta uma diminuição significativa na resistividade elétrica quando exposta a névoa salina, mas este comportamento se mantém depois de removida a névoa salina.

Palavras-chave: Chave Fusível, isolador cerâmico, Difração de Raios X, mulita, quartzo, enxofre, névoa salina.

CARVALHO, A. V. de. **A contribution for the study of the effect caused for the salt spray in ceramic insulators of Fuse Cutouts.** 2008. 77f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials)- UNESP, College of Sciences, Bauru, 2008.

ABSTRACT

Fuse cutout is a device installed in the electric energy distribution network, which plays the role of protection to the transformer. The main component of a fuse cutout is the insulator, which usually is made of ceramic, also known as electric porcelain. Several electricity companies, working in regions close to the coast, have problems concerning aging and/or corrosion caused by salt mist on their fuse cutout keys. In this work, a detailed analysis of the characteristics of materials involved in the ceramic insulator is presented, which shall be a good contribution to a better understanding of this problem and to seek for a solution. Aiming to reach this goal, structural and electrical analysis of the ceramic and the junction material have been carried out. X-ray diffraction technique has been used to identify the phases present in these materials, and the result confirms the presence of quartz and mullite in the ceramic, and quartz, sulfur and graphite in the junction. In the junction material, modifications of the structure were also observed with heating, mainly sulfur elimination above 167°C. The electric characterization was done from current as function of applied voltage measurements, for determination of samples resistivity and the possible ohmic behavior, under different temperatures and salt vapor conditions. The ceramic exposed to salt vapor shows a significant decrease in the electrical resistivity, but it turns back to a high resistivity value, when removed from the salt vapor conditions. On the other hand, the junction material also presents a significant decrease in the resistivity when exposed to salt vapor, but this behavior is held after removing the sample from the salt vapor conditions.

Keywords: Fuse Cutouts, ceramic insulator, X-ray diffraction, mullite, quartz, sulfur, salt spray.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplo de Chaves Fusíveis instaladas na rede de distribuição de energia elétrica. 13
Figura 2 – Foto de uma Chave Fusível indicando seus principais componentes. 14
Figura 3 – Seqüência de abertura da Chave Fusível. 15
Figura 4 – Chaves Fusíveis retiradas da rede da COELBA em 2000. 15
Figura 5 – Exemplificação esquemática da Lei de Bragg (ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, INC., 2008). 22
Figura 6 – a) gráfico de voltagem x corrente apresentando um comportamento ôhmico; b) gráfico de voltagem x corrente apresentando um comportamento não-ôhmico, característica do efeito varistor. 27
Figura 7 – Fotos das amostras da junção (a) e da cerâmica (b), preparadas para medidas de corrente x voltagem. 31
Figura 8 – Equipamento preparado para aplicação de névoa salina. 32
Figura 9 – Circuito montado para medidas de corrente x voltagem na cerâmica. 33
Figura 10 – Circuito montado para medidas de corrente x voltagem na junção. 34
Figura 11 – Comparação entre os difratogramas das amostras de cerâmica Cp1 e Cp2 com (a) SiO_2 (Quartzo Alfa), (b) SiO_2 (Quartzo) e (c) $Al_6Si_2O_{13}$ (Mulita). Os números indicados significam as direções dos dados publicados para o composto, de acordo com os padrões JCPDS. 37
Figura 12 – Comparação dos difratogramas da cerâmica tratada a 1000°C por 1 hora (Cp2) e a junção sem tratamento térmico (Jp1). 38
Figura 13 – Difratogramas de raios X para a junção sem tratamento térmico (Jp1) comparado às amostras com os procedimentos distintos de tratamentos térmicos: (a) Jp1 e Jp2, (b) Jp1 e Jp3, (c) Jp1 e Jp4. As setas indicam as alterações que ocorreram nos difratogramas devido a cada tratamento térmico. 39
Figura 14 – Junção sem tratamento térmico (Jp1) comparada a: (a) SiO_2 (quartzo), (b) S (enxofre), (c) C (grafite). 40
Figura 15 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1 da cerâmica. 45
Figura 16 – Resultados de corrente x voltagem em função da temperatura na amostra C2 da cerâmica. 46

Figura 17 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1, comparação antes (a) e durante (b) a 1ª aplicação de névoa salina. 47
Figura 18 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1, comparação antes (a) e durante (a) a 2ª aplicação de névoa salina. 48
Figura 19 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1, comparação antes (a) e durante (a) a 3ª aplicação de névoa salina. 49
Figura 20 – Resistividade da cerâmica, calculada para as diversas condições em que foram realizadas as medidas de corrente x voltagem. Amostra C1: (1) temperatura ambiente, (2) após choque térmico, (6) 25ºC antes da 1ª névoa, (7) 24ºC durante a 1ª névoa (5%), (8) 24ºC antes da 2ª névoa, (9) 24ºC durante a 2ª névoa (10%), (10) 24ºC antes da 3ª névoa, (11) 24º C durante a 3ª névoa (20%); Amostra C2: (3) temperatura ambiente, (4) 140ºC a 151ºC, (5) 159ºC a 170ºC. Detalhe: resistividade da amostra C2, para melhor visualização..... 51
Figura 21 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J1. 53
Figura 22 – Resultados de corrente x voltagem em diferentes condições de temperatura na amostra J1. 54
Figura 23 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente nas amostras J2 e J3. 55
Figura 24 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J2 da junção submetida à névoa salina (1ª e 2ª aplicação)..... 56
Figura 25 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J2 da junção submetida à névoa salina (3ª, 4ª e 5ª aplicação)..... 57
Figura 26 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J4 da junção submetida à névoa salina. 58
Figura 27 – Resistividade da junção, calculada para as diversas condições em que foram realizadas as medidas de corrente x voltagem. Amostra J1: (1) temperatura ambiente, (2) 77K, (3) após choque térmico; Amostra J2: (4) 24,5ºC antes da 1ª névoa, (5) 24,5ºC durante a 1ª névoa (5%), (6) 25ºC antes da 2ª névoa, (7) 22,7ºC durante a 2ª névoa (5%), (8) 24,5ºC antes da 3ª névoa, (9) 25ºC durante a 3ª névoa (5%), (10) 23,7ºC antes da 4ª névoa (lavagem), (11) 25ºC durante a 4ª névoa (10%), (12) 25,7ºC antes da 5ª névoa (lavagem), (13) 25,9ºC durante a 5ª névoa (20%); Amostra J4: (14) 23,6ºC antes da 1ª névoa, (15) 23,7º C durante a 1ª névoa (5%), (16) 25,8ºC antes da 2ª névoa, (17) 24,3ºC durante a 2ª névoa (10%), (18) 25,6ºC antes da 3ª névoa, (19) 26,1ºC durante a 3ª névoa (20%)..... 60

Figura 28 – Imagens fotografadas no microscópio óptico com um aumento de 50x. (a) amostra da junção submetida à névoa salina (J2); (b) amostra da junção sem exposição à névoa salina (J3). 61
Figura 29 – Micrografias obtidas por MEV: (a), (c), e (e) amostra da junção submetida à névoa salina (J2); (b), (d), (f) amostra da junção sem exposição à névoa salina (J3). 63
Figura 30 – Micrografia obtida por MEV mostrando as fases cristalinas presentes em uma porcelana elétrica (CHINELATTO, et al., 2004). 64
Figura 31 – Imagem de MEV de uma amostra de isolador cerâmico mostrando grãos de quartzo envolvidos em uma matriz vítrea (ISLAM, et al., 2004). 64
Figura 32 – Micrografias: (a) e (b) amostra da cerâmica sem exposição à névoa salina (C1). 65
Figura 33 – Análise térmica DTA e TGA da cerâmica. Detalhe: ampliação do resultado de DTA na região de 400 a 600° C para melhor visualização. 66

Figura A 1 – Circuito RC para medidas de capacitância na amostra de cerâmica. 75
Figura A 2 – Resultado das medidas de carga em função do tempo, realizadas na cerâmica e ajuste teórico (curva vermelha). 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação e dimensões das amostras para medidas de corrente x voltagem. 31
Tabela 2 – Concentrações das soluções preparadas para névoa salina.....32
Tabela 3 – Alterações principais nos difratogramas da junção promovidos pelo tratamento térmico. 40
Tabela 4 – Estimativa dos tamanhos dos cristalitos da cerâmica sem tratamento térmico (amostra Cp1). 42
Tabela 5 – Estimativa dos tamanhos dos cristalitos da junção sem tratamento térmico (amostra Jp1). 42
Tabela 6 – Coeficiente de textura para a cerâmica sem tratamento térmico (amostra Cp1). ...43
Tabela 7 – Coeficiente de textura para a junção sem tratamento térmico (amostra Jp1) comparado a junção tratada a 154°C por 5 minutos (amostra Jp4). 44
Tabela 8 – Valores de resistividade calculados para cerâmica.....51
Tabela 9 – Valores de resistividade calculados para junção. 59

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da seção transversal.
B	Alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (radianos).
C	Capacitância.
CT	Coeficiente de textura.
d	Distância entre as placas de um capacitor.
d_{hkl}	Distância interplanar.
E	Campo elétrico.
i	Corrente elétrica.
$I(hkl)$	Intensidades relativas dos picos de difração das amostras analisadas.
$I_0(hkl)$	Intensidades relativas dos picos de difração de um material policristalino com orientação randômica (referência).
J	Densidade de corrente elétrica.
K	Constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas.
k	Constante de dielétrica.
L	Comprimento.
n	Número inteiro.
N	Número de picos analisados no difratograma.
R	Resistência elétrica.
t	Tamanho médio dos cristalitos.
V	Diferença de potencial (voltagem).
α	Coeficiente de não-linearidade.
θ	Ângulo de incidência (ângulo de Bragg).
κ	Constante relacionada à microestrutura do material.
λ	Comprimento de onda da radiação de raios X incidente.
ρ	Resistividade elétrica.
τ	Constante de tempo capacitiva.
ϵ_0	Constante de permissividade elétrica no vácuo ($8{,}85.10^{-12}$ F/m).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

2 DESCRIÇÃO DA CHAVE FUSÍVEL E SEUS PROBLEMAS 13

2.1 Principais componentes estruturais do isolador cerâmico 16

2.1.1 Cerâmica 16

2.1.2 Junção 18

2.1.3 Métodos de caracterização dos materiais constituintes do isolador cerâmico 19

3 FUNDAMENTOS DOS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS NESTE TRABALHO 21

3.1 Difração de Raios X (DRX) 21

3.2 Cálculo do tamanho do cristalito 23

3.3 Cálculo do coeficiente de textura 23

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 24

3.5 Análises térmicas (TGA e DTA) 25

3.6 Medidas de corrente em função da voltagem 26

4 PARTE EXPERIMENTAL 29

4.1 Difração de Raios X 29

4.2 Preparação das amostras para medidas de corrente em função da voltagem 30

4.3 Preparação da névoa salina 32

4.4 Medidas de corrente em função da voltagem 33

4.5 Preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 34

5 RESULTADOS 35

5.1 Medidas de Difração de Raios X 35

5.2 Cálculo do tamanho do cristalito 41

5.2.1 Cerâmica 41

5.2.2 Junção 42

5.3 Cálculo do coeficiente de textura 43

5.3.1 Cerâmica 43

5.3.2 Junção 44

5.4 Medidas de corrente em função da voltagem na cerâmica 44

5.5 Medidas de corrente em função da voltagem na cerâmica sob aplicação de névoa salina 47
5.6 Resistividade da cerâmica 50
5.7 Medidas de corrente em função da voltagem na junção 52
5.8 Medidas de corrente em função da voltagem na junção sob aplicação de névoa salina 55
5.9 Resistividade da junção 58
5.10 Outros resultados 61
5.10.1 Microscopia óptica 61
5.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 62
5.10.3 Análises térmicas 65
6 CONCLUSÃO 68
REFERÊNCIAS 70
APÊNDICE A 75

1 INTRODUÇÃO

Problemas relacionados a dispositivos comerciais freqüentemente encontram a barreira do "segredo industrial", que impede que as fases presentes nos componentes sejam conhecidas o suficiente para que uma solução científica seja proposta. No nosso trabalho, que envolve o problema causado pela névoa salina em Chaves Fusíveis com isolador cerâmico foi realizada uma análise das fases presentes nos componentes do isolador, visando resolver este problema. A partir do conhecimento maior das fases presentes, pôde-se investigar o comportamento elétrico dos componentes do isolador sobre a influência da névoa salina, através de uma simulação das condições ambientais litorâneas. Todo este estudo pode ser apreciado nas páginas que se seguem.

Muitas companhias de distribuição de energia elétrica se preocupam cada vez mais com a qualidade e a eficiência do fornecimento de energia elétrica, sejam motivadas pela lucratividade visando à redução de custos, ou até mesmo para cumprir as metas de eficiência impostas pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008). Para alcançar este objetivo, uma das ações adotadas pelas companhias é o investimento na qualificação dos materiais utilizados nas redes de distribuição de energia elétrica.

Freqüentemente são lançados novos produtos, como proposta de substituição aos produtos antigos instalados nas redes de distribuição e que já possuem um histórico de problemas apresentados. Um exemplo que pode ser citado é a Chave Fusível com isolador cerâmico, que embora seja um produto já consolidado no mercado e utilizado há muitos anos pelas companhias, possui um histórico de problemas, principalmente relacionados com exposição à névoa salina (PORTELLA, et al., 2008).

Uma possibilidade para resolver este problema, tem sido a proposta de se utilizar a Chave Fusível com isolador polimérico em substituição à Chave Fusível com isolador cerâmico. No entanto, substituições da Chave Fusível, como esta proposta, esbarram no custo para efetivar a troca e na falta de informações relacionadas aos problemas que ocorrem com os produtos atuais. O Brasil possui uma rede de distribuição de energia elétrica muito grande, ao longo de toda sua extensão territorial e com grande concentração em toda sua orla marítima. Assim, o processo de substituição acelerado é inviável, devido ao custo e à grande quantidade de Chaves Fusíveis a serem trocadas. A opção mais viável é a investigação dos

problemas que ocorrem atualmente com as Chaves Fusíveis com isolador cerâmico, e assim propor soluções para amenizar e até resolver esses problemas.

Em um estudo realizado pela Companhia de Eletricidade do Estado da Bahia (COELBA), constatou-se que 79% das falhas encontradas nas Chaves Fusíveis instaladas em campo em abril de 2000, estavam relacionadas ao envelhecimento e/ou corrosão causada pela névoa salina. Nesse estudo, foi verificado que algumas Chaves Fusíveis apresentavam deterioração nas cimentações de fixação dos insertos (denominada junção ao longo do texto), com maior freqüência nos insertos centrais e inferiores, e elevado estado de oxidação nas partes de aço galvanizado. Outro aspecto que chamou a atenção no estudo foi o surgimento de material escuro, semelhante a "borra" de material fundido, com consistência de carvão e odor característico de queima de enxofre (ANDRIANRI, et al., 2002).

A rigidez dielétrica de uma superfície isolante se reduz quando submetida a condições climáticas como chuva ou alta umidade, e se torna ainda mais acentuada quando a superfície isolante é exposta a uma atmosfera poluída. Uma atmosfera poluída, do ponto de vista elétrico, é uma atmosfera que propicia a formação, sobre a superfície isolante, de uma camada constituída por substâncias que quando dissolvidas em água produzem soluções condutoras. Se ocorrer um processo de umidificação, que dissolva os sais contidos na camada, pode ocorrer a formação de arcos elétricos sobre a superfície, iniciando um processo que poderá terminar em uma descarga elétrica. Os arcos elétricos formados, também geram ozônio (agente oxidante), que é responsável pela corrosão elétrica nos isoladores (MELLO, et al., 2001; TOPALIS, et al., 2001).

A investigação da exposição da Chave Fusível com isolador cerâmico à névoa salina, e a análise dos materiais constituintes para identificação de seus componentes, são importantes contribuições para avaliar os riscos de utilização desse equipamento em regiões próximas ao mar, além de ser um ponto de partida para se entender melhor o problema e propor soluções. Dentro deste contexto, este trabalho se propõe a investigar o efeito da exposição da Chave Fusível com isolador cerâmico à névoa salina quanto às características elétricas do isolador cerâmico, partindo da análise dos seus materiais constituintes para identificação de componentes, que são considerados segredo industrial. Desta forma, espera-se determinar os efeitos causados nos componentes estruturais do isolador cerâmico, e posteriormente, propor soluções para o problema da névoa salina.

2 DESCRIÇÃO DA CHAVE FUSÍVEL E SEUS PROBLEMAS

Chave Fusível é um produto comercial, normalizado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e definido como um dispositivo de proteção, que tem a função de seccionar e proteger circuitos elétricos com auxílio de um "Elo Fusível". Este, por sua vez é um dispositivo de proteção que, pela fusão de uma parte especialmente projetada e dimensionada, abre o circuito elétrico no qual se acha inserido e interrompe a corrente elétrica quando excede um valor especificado durante um tempo especificado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8124, 1990; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7282, 1989). A principal aplicação de uma Chave Fusível é para proteção do transformador na rede de distribuição de energia elétrica, ou seja, para cada transformador há três Chaves Fusíveis instaladas, uma para cada fase, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 – Exemplo de Chaves Fusíveis instaladas na rede de distribuição de energia elétrica.

A Figura 2 especifica as diversas partes que compõem uma Chave Fusível, e logo a seguir estão sumarizados os componentes, com os correspondentes materiais constituintes.

Figura 2 – Foto de uma Chave Fusível indicando seus principais componentes.

a) Isolador – produzido em porcelana vitrificada;
b) Conectores – bronze (SAE 40) revestido com estanho;
c) Mola – aço inox;
d) Gancho – alumínio ou aço galvanizado a quente;
e) Suporte "U" – aço galvanizado ou inox;
f) Contato superior – cobre revestido com prata na parte do contato com o cartucho;
g) Base – bronze (SAE 40);
h) Contato inferior – cobre revestido com prata;
i) Mola da base – bronze fosforoso;
j) Parafusos (todos) – aço galvanizado ou inox;
k) Insertos – aço 1020 galvanizado a quente;
l) Cartucho – fibra vulcanizada revestida com fibra de vidro;
m) Luva superior – bronze (SAE 40);
n) Luva inferior – bronze (SAE 40);
o) Articulador – bronze (SAE 40) revestido com prata;
p) Mola do articulador – aço inox.

As principais características elétricas de operação da Chave Fusível são: tensão nominal de 15kV, 25kV ou 36kV e corrente nominal de 300A. O princípio de funcionamento está ligado à situação onde a corrente elétrica ultrapassa os valores especificados, gerando a fusão do Elo Fusível (instalado dentro do cartucho), o qual abre mecanicamente a Chave Fusível, conforme indicado na seqüência esquematizada na Figura 3:

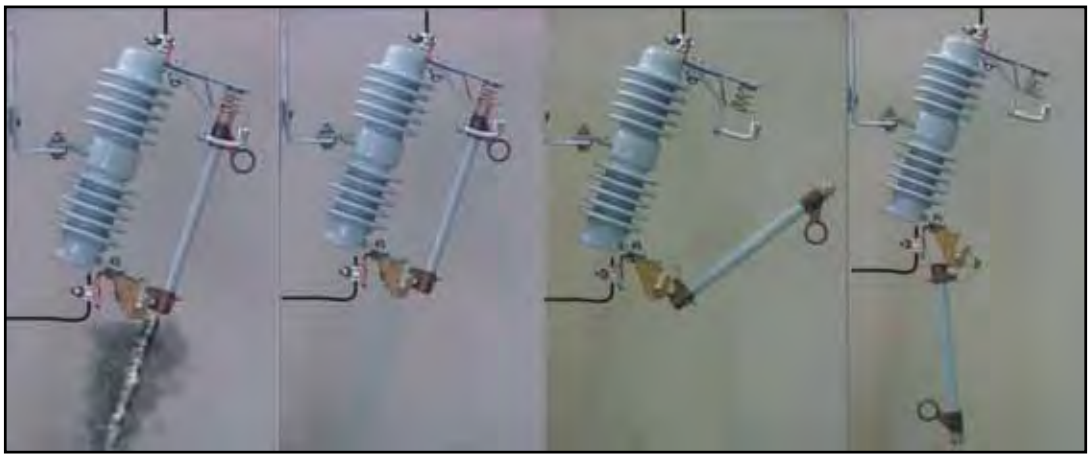


Figura 3 – Seqüência de abertura da Chave Fusível.

Quando expostas a névoa salina, em pouco tempo as Chaves Fusíveis apresentam um elevado estado de deterioração nas cimentações de fixação dos insertos. As amostras apresentadas na Figura 4 foram retiradas da rede elétrica, já bastante danificadas, apesar de estarem em operação há apenas quatro meses.

Figura 4 – Chaves Fusíveis retiradas da rede da COELBA em 2000.

2.1 Principais componentes estruturais do isolador cerâmico

Os principais componentes de um isolador cerâmico são a cerâmica e a junção, que é o cimento utilizado para fixar os insertos metálicos no isolador cerâmico. A seguir são descritas algumas características sobre as matérias primas e o processo de fabricação desses componentes, e também alguns métodos de caracterização empregados para esses componentes.

2.1.1 Cerâmica

A porcelana para fins elétricos é uma derivação da cerâmica, caracterizada principalmente pela ausência de porosidade, alta capacidade de isolação elétrica e resistência mecânica, sendo considerada como um dielétrico sólido. A porcelana, em geral, pode ser fabricada por três processos, normalmente denominados na indústria como via líquida, via seca e via plástica (ISOLADORES SANTANA S/A, 2008):

a) Colagem de barbotina (via líquida): o processo consiste em despejar a massa líquida de porcelana (30% de água) em moldes de gesso, que por serem porosos, absorvem a água deixando depositado nas paredes do molde uma camada da massa com formato e espessura proporcionais ao tempo de exposição. Esse processo é utilizado para fabricação de porcelanas domésticas e sanitárias.
b) Metalurgia do pó (via seca): consiste na prensagem da massa seca de porcelana (3% de água) em moldes metálicos. Esse processo é utilizado na fabricação de alguns tipos de isoladores de baixa tensão, como base de fusíveis e soquetes de lâmpadas.
c) Usinagem à verde (via plástica): consiste na moldagem de uma massa de porcelana plástica (20% água) em uma forma que permite ser torneada com o formato final desejado. Este é o processo mais utilizado e adequado para a fabricação de isoladores, tais como os isoladores de Chaves Fusíveis.

As matérias primas normalmente utilizadas na fabricação de porcelanas elétricas são: quartzo, feldspato, argila, caulim e alumina (ISOLADORES SANTANA S/A, 2008). Essas matérias-primas são moídas, dosadas e misturadas para formar a massa de porcelana em suspensão, podendo-se obter a porcelana de quartzo (média resistência) e a de alumina (alta resistência), classificadas respectivamente como tipo C110 e C120 pela IEC (INTERNATIONAL ELECTRICAL COMISSION, 1995). A água é retirada da massa de porcelana através do processo denominado filtro-prensagem, tornando a massa propícia a moldagem via plástica através de um processo de extrusão a vácuo. As peças de porcelana seguem para um processo de torneamento, adquirindo o formato final do isolador. Já no formato final, as peças de porcelana são secas em estufas e na seqüência recebem, por imersão, uma camada de esmalte, produzido com quartzo e alumina fundidos em torno de 1500ºC (SÁNCHES, 1997). Finalmente as peças são sinterizadas em fornos a 1300°C (ISOLADORES SANTANA S/A, 2008).

Porcelana tradicional é obtida de uma mistura triaxial. As matérias primas utilizadas na fabricação de porcelanas triaxiais são: a argila, o feldspato e o quartzo ou a alumina (CHINELATTO, et al., 2004). A alumina é utilizada para produzir uma porcelana de alta resistência, para isoladores especiais. Já o quartzo é utilizado para produzir porcelana de média resistência, como isoladores para Chaves Fusíveis.

A mistura triaxial típica de argila, quartzo e feldspato, é, em geral, obtida de matérias primas naturais. Após a queima, mulita, α-quartzo e fase vítrea são os principais constituintes da porcelana (VIEIRA, et al., 2006). A microestrutura da porcelana triaxial após a sinterização consiste em grãos grosseiros de quartzo ou alumina misturados a finos cristais de mulita mantidos juntos por uma matriz vítrea (CHINELATTO, et al., 2004; ISLAM, et al., 2004).

Mulita é um material promissor para diversas aplicações de cerâmicas avançadas, devido a sua baixa expansão térmica (CHEN, et al., 2000), alta estabilidade química, baixa constante dielétrica e alta resistência a fratura (UENO, et al., 2005; SAINZ, et al., 2000). A mulita é uma fase cristalina estável no sistema alumino-silicato desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1880ºC sob pressão atmosférica (CAVALCANTE, et al., 2006).

Quando se origina do caulim, a mulita apresenta a forma de escamas e é denominada primária. A mulita que cristaliza a partir do feldspato fundido apresenta a forma de agulhas, é denominada secundária (BRAGANÇA, et al., 2004; LEE, et al., 2001). A mulita primária contém mais alumina e apresenta a composição $2Al_2O_3$:$1SiO_2$, enquanto que a mulita secundária apresenta a composição $3Al_2O_3$:$2SiO_2$ (CHINELATTO, et al., 2004).

O quartzo, adicionado como matéria prima na produção da porcelana, apresenta baixa reatividade durante quase todo o processo de queima, ajudando assim a prevenir a deformação do corpo. Durante a sinterização, o quartzo sofre uma transformação de fase (α para β) na temperatura de 573°C (HAND, et al., 1998; KAHRAMAN, et al., 2005). Em temperaturas mais elevadas o quartzo se dissolve no vidro feldspáltico aumentando a quantidade de silício no vidro e mantendo a viscosidade elevada, ajudando a evitar a deformação piroplástica. No resfriamento, o quartzo não dissolvido durante a sinterização pode deteriorar a resistência mecânica devido à expansão volumétrica que ocorre durante a mudança de fase β para α (CHINELATTO, et al., 2004).

2.1.2 Junção

De acordo com o fabricante "Engeman Engenharia de Manutenção Jaguariúna Ltda", o cimento utilizado na fixação dos insertos no isolador cerâmico, denominado como "junção" ao longo do texto, é uma mistura dos seguintes materiais constituintes em forma pó:

a) Enxofre
b) Grafite
a) Areia especial (essa "areia especial" é tida como segredo industrial do fabricante. Um constituinte básico da areia, de forma geral, é o quartzo).

Durante o processo de montagem do isolador, a junção é fundida a aproximadamente 150ºC com agitação constante, mantendo o material na forma de um líquido viscoso. O líquido é aplicado no isolador para prender o inserto e adquire a forma sólida rapidamente à temperatura ambiente.

A junção também é denominada por alguns autores como um agente cimentante a base de enxofre, e é considerado um material potencialmente reativo (PORTELLA, et al., 2003; MELONI, et al., 2003; PORTELLA, et al., 2006).

2.1.3 Métodos de caracterização dos materiais constituintes do isolador cerâmico

A Difração de Raios X é a técnica mais indicada para determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, como isoladores cerâmicos (PORTELLA, et al., 2008). Para esta análise um procedimento usual, é utilizar a amostra na forma de pó, com diâmetro máximo das partículas de 45μm, em uma faixa de 5º a 70º para 2θ (SOUSA, et al., 2004).

A constituição e a concentração das fases em amostras de porcelana têm sido determinadas por Difração de Raios X, antes e depois de um tratamento térmico (BRASILEIRO, et al., 2006). O tamanho, distribuição e forma dos cristais de mulita, que é a fase cristalina principal da porcelana, são determinados por Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Estatística. O tratamento térmico causa o aumento do tamanho do cristalito e proporciona uma distribuição de tamanhos mais simétricos (CHAUDHURI, et al., 1999). Amostras da junção, extraídas de isoladores, também tem sido analisadas por Difração de Raios X (PORTELLA, et al., 1997).

A determinação da resistividade elétrica é a principal caracterização elétrica relacionada a isoladores cerâmicos. O valor da resistividade elétrica da porcelana diminui com o aumento da temperatura, podendo variar da ordem de 10^{13} ohms.cm a temperatura ambiente até 10^{4} ohms.cm a 1200°C (CHAUDHURI, et al., 1999).

Em trabalhos anteriores (CHAUDHURI, et al., 1999), foram obtidas amostras para caracterização elétrica através da deposição de platina na superfície. Estes autores sugerem a preparação de discos de cerâmica com aproximadamente 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, revestidos com uma pasta de platina em ambos os lados, e secados a 1000°C por 15 minutos para depositar a platina metálica na superfície. A resistividade é determinada através de medidas de corrente x voltagem (CHAUDHURI, et al., 1999).

O método de duas pontas, também chamado de método de dois terminais, é um método bastante comum e mais simples que outros para determinação da resistividade elétrica em materiais sólidos. Conhecendo as dimensões do material pode-se fazer uma estimativa direta de sua resistividade elétrica medindo a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sobre a ação de um campo elétrico aplicado. No entanto este método é válido somente se a quantidade de portadores de carga no material for alta e se, sob pequenas variações de temperatura, a densidade desses portadores não seja muito afetada. Esses

problemas são particularmente importantes quando os materiais analisados são isolantes (GIROTTO, et al., 2002).

A composição em termos de fases e a microestrutura do corpo cerâmico sofrem alterações com a mudança da temperatura de aplicação, assim como o uso contínuo em temperaturas elevadas. As propriedades dielétricas da cerâmica, conseqüentemente, variam sob estas circunstâncias, pois são sensíveis a mudanças na constituição. As propriedades dielétricas também são dependentes da freqüência do campo elétrico aplicado. Uma amostra da cerâmica pode ser colocada entre as placas paralelas de um capacitor, medindo então sua capacitância, e através de uma comparação antes e depois de colocar a cerâmica entre as placas, é possível determinar a mudança na constante dielétrica do material (CHAUDHURI, et al., 2000).

3 FUNDAMENTOS DOS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS NESTE TRABALHO

Foram empregados os métodos de caracterização mais comuns citados na literatura, conforme mencionado na seção 2.2.3. Os métodos de caracterização estrutural empregados são: Difração de Raios X (DRX) (envolvendo o Cálculo do Tamanho do Cristalito e o Coeficiente de Textura), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Gravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA); através dessas técnicas pretende-se identificar as fases presentes nos materiais da cerâmica e da junção e uma possível contaminação dos materiais após expostos a névoa salina, além da influência da temperatura na composição dos materiais. Para caracterização elétrica foram realizadas medidas de corrente em função da voltagem nos materiais da cerâmica e da junção, antes e após a exposição à névoa salina, para analisar a influência da névoa salina na resistividade dos materiais. A seguir é apresentada uma breve descrição dos métodos empregados.

3.1 Difração de Raios X (DRX)

O método de caracterização por Difração de Raios X permite a identificação das fases cristalinas contidas no material analisado. Processos indiretos, baseados nos difratogramas, possibilitam a determinação do tamanho dos cristalitos e, também, obter informações sobre a texturização do material, que é a direção preferencial de crescimento do cristal, entre outras características.

Um sólido cristalino é constituído por um arranjo de átomos dispostos numa rede periódica nas três dimensões, ou seja, um cristal pode ser constituído de vários planos paralelos, separados por uma distância d_{hkl}, onde os índices h, k e l são chamados de índices de Miller (ASKELAND, et al., 2003; CALLISTER, 2002).

O comprimento de onda dos raios X é comparável à distância entre os planos cristalinos. Quando um feixe de raios X incide sobre o material, uma fração desse feixe é espalhada em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Quando os raios X são espalhados pela rede cristalina, ocorre a interferência entre os raios espalhados (interferência construtiva ou destrutiva). Se a diferença

no caminho percorrido pelos raios X que incide em diferentes planos é exatamente um comprimento de onda, ou múltiplo inteiro do comprimento de onda, os raios refletidos e difratados saem em fase e terão interferência construtiva. Isso só acontece para um ângulo de incidência determinado, e o resultado desse fenômeno é a difração que obedece a Lei de Bragg (CULLITY, et al., 2001), que é exemplificada na Figura 5 e descrita pela Equação 1.

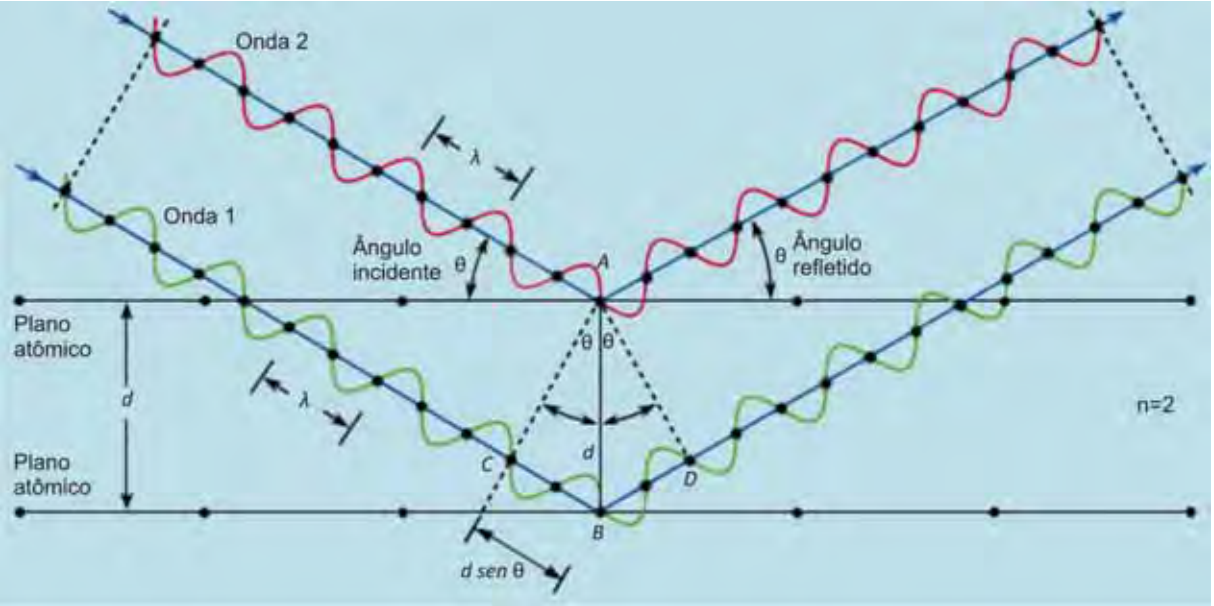


Figura 5 – Exemplificação esquemática da Lei de Bragg (ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, INC., 2008).

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen(\theta)$$ **Equação 1**

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg (ângulo incidente).

A determinação da estrutura dos materiais analisados foi realizada comparando os difratogramas encontrados com os dados catalogados no JCPDS - "Joint Comittee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS-ICDD, 2003).

3.2 Cálculo do tamanho do cristalito

Através da equação de Scherrer é possível determinar o tamanho médio do cristalito (*t*) de um material, desde que o material tenha cristais menores que 0,1μm (1000Å) (CULLITY, et al., 2001):

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$ **Equação 2**

Onde B é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (radianos), K é uma constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas (assumindo que as partículas tenham uma forma esférica, foi utilizado o valor 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação de raios X incidente, e θ é o ângulo de incidência (ângulo de Bragg).

3.3 Cálculo do coeficiente de textura

Através da comparação das intensidades relativas dos picos de difração das amostras de cerâmica e junção, com as intensidades das referências catalogadas no JCPDS - "Joint Comittee on Powder Diffraction Standards", foram obtidos os coeficientes de textura em cada direção (*hkl*) (JCPDS-ICDD, 2003).

O coeficiente de textura é determinado através da equação:

$$CT(hkl) = N\frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_1^N I(hkl)/I_0(hkl)}$$ **Equação 3**

Onde N é o número de picos analisados no difratograma, $I(hkl)$ são as intensidades relativas dos picos de difração das amostras analisadas, $I_0(hkl)$ são as intensidades relativas dos picos de difração de um material policristalino com orientação randômica (referência).

O coeficiente de textura próximo ao número 1 indica um material não texturizado, e o coeficiente de textura tendendo a *N* indica uma maior texturização, ou seja, indica um crescimento preferencial na direção analisada (MARTEL, et al., 2007; MOHOLKAR, et al., 2007).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura permite a análise do tamanho e da forma dos grãos, estrutura dos poros e as fases. A superfície da amostra pode não estar polida ou ter sido submetida a ataque químico, porém deve ser condutora de eletricidade. Um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de amostras não condutoras. Este processo é chamado de metalização, e consiste na deposição à vácuo de uma película micrométrica de material condutor, como ouro ou carbono, sobre a superfície da amostra não condutora, possibilitando a condução de corrente elétrica. Esse método permite ampliações de até 300.000 vezes.

Um feixe fino de elétrons de alta energia incide sobre a superfície da amostra, ocorrendo uma interação, onde parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte esse sinal em imagens por elétrons retroespelhados (BSE) ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem por elétrons secundários (SE). Ocorre também a emissão de raios X, que fornece a composição de uma região da superfície da amostra. A imagem por elétrons secundários fornece detalhes da superfície ionizada da amostra. A imagem de elétrons retroespelhados demonstra diferenças composicionais na região ionizada da amostra. Esta região possui um formato de "pêra" e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior da amostra (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2008).

Ao microscópio eletrônico de varredura pode ser acoplado o sistema de análise por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de Energia Dispersiva), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos, no entanto este detector não foi utilizado no nosso trabalho.

3.5 Análises térmicas (TGA e DTA)

Análises térmicas são métodos nos quais uma propriedade física específica de um material é medida em função da temperatura, enquanto o material é submetido a um aquecimento ou resfriamento controlado e programado. Esses métodos incluem a Análise Térmica Gravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), dos quais os dois primeiros foram empregados em nosso trabalho.

A propriedade física analisada no TGA é a massa. Neste método a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta. Através do TGA é possível identificar mudanças físicas e químicas envolvendo a variação da massa. Simultaneamente é realizada a análise de DTA, que analisa a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência. Em geral como referência é usado um cadinho vazio, ou seja, o cadinho sem amostra ou com amostra estável em que não ocorre transformação (ou estas são controladas). No DTA é possível identificar diversos fenômenos físicos e químicos através de processos envolvendo a troca de calor, sejam eles endotérmicos ou exotérmicos (COUTINHO, 2007). Também pode ser realizado simultaneamente o DSC, que mede a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência, durante o processo de aquecimento/resfriamento.

3.6 Medidas de corrente em função da voltagem

Determina-se a resistência R de um material entre dois pontos, aplicando-se uma diferença de potencial V entre esses pontos e medindo a corrente elétrica i resultante. A resistência então é:

$$R = \frac{V}{i}$$ **Equação 4**

As grandezas relacionadas na Equação 4 são grandezas macroscópicas, e cada uma tem uma contrapartida microscópica. Se estivermos interessados em analisar os fenômenos em um ponto específico da amostra, devemos focalizar não a diferença de potencial e a corrente elétrica neste ponto, mas sim o campo elétrico E e a densidade de corrente elétrica J no ponto em questão. Em um material sujeito a ação de um campo elétrico, os portadores de carga positivos fluem na direção deste campo. Sendo assim podemos definir a densidade de corrente elétrica neste material como $J = i/A$, sendo A a área da seção transversal do material (GIROTTO, et al., 2002). Então podemos definir a resistividade elétrica ρ do material, como (HALLIDAY, et al., 1996):

$$\rho = \frac{E}{J}$$ **Equação 5**

Conhecendo-se a resistência de um material e suas dimensões, como área da seção transversal A e comprimento L, é possível determinar a resistividade elétrica do material. Se as linhas de corrente, que representam a densidade de corrente, forem uniformes por todo o material, o campo elétrico e a densidade de corrente serão constantes em todos os pontos do material, e terão os valores, conforme a Equação 6 e Equação 7 (HALLIDAY, et al., 1996):

$$E = {}^{V}/_{L}$$ **Equação 6**

$$J = {}^{i}/_{A}$$ **Equação 7**

Combinando a Equação 5, com a Equação 6 e a Equação 7:

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{V/L}{i/A} \qquad \textbf{Equação 8}$$

Como V/i é a resistência R, podemos reescrever a Equação 8 como:

$$R = \rho \frac{L}{A} \qquad \textbf{Equação 9}$$

A Lei de Ohm afirma que a corrente elétrica fluindo através de um material é diretamente proporcional a diferença de potencial aplicada a este material. Um resistor que apresenta esse comportamento é denominado um resistor ôhmico. Para se distinguir o comportamento de um resistor, pode-se aplicar uma diferença de potencial no resistor e medir a corrente elétrica enquanto varia-se a diferença de potencial aplicada. Um gráfico de ixV apresenta uma linha reta, de modo que a razão i/V (inclinação da reta) é a mesma para todos os valores de V. Isto significa que a resistência do resistor é independente da diferença de potencial aplicada. Isso está exemplificado na Figura 6(a).

Por outro lado, quando a relação entre i e V não é linear, ela depende do valor da diferença de potencial aplicada (HALLIDAY, et al., 1996), caracteriza-se um comportamento não-ôhmico. Materiais cerâmicos que apresentam esse comportamento são denominados varistores (BUENO, et al., 2000; SOUZA, et al., 2007), conforme pode ser visto na Figura 6(b).

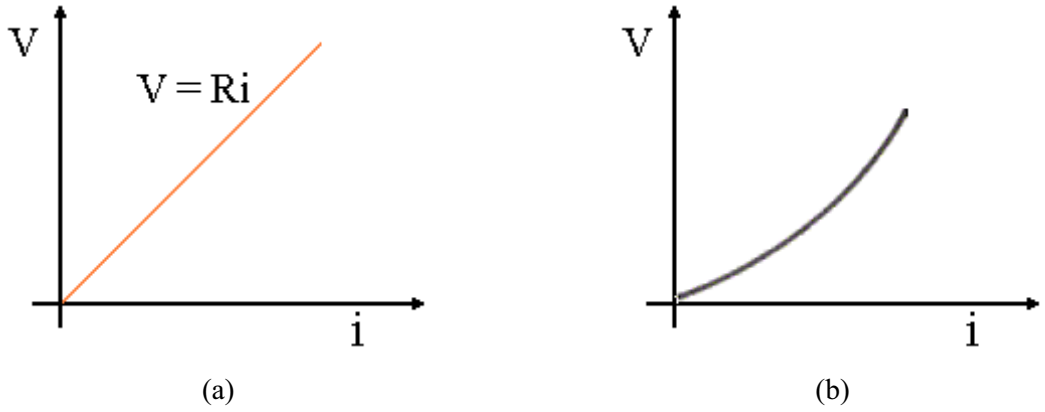


Figura 6 – a) gráfico de voltagem x corrente apresentando um comportamento ôhmico; b) gráfico de voltagem x corrente apresentando um comportamento não-ôhmico, característica do efeito varistor.

O efeito varistor é a característica de um material de modificar a sua resistência elétrica em função da tensão aplicada. Materiais que apresentam o efeito varistor são usados como dispositivos de proteção de circuitos elétricos, equipamentos eletrônicos, sistemas elétricos de potências, etc. (COSTA, et al., 1998). A característica de não-linearidade do efeito varistor, apresentada na Figura 6(b), é definida pela Equação 10 (BUENO, et al., 2000):

$$i = \kappa V^{\propto}$$ **Equação 10**

Onde i é a corrente elétrica, κ é uma constante relacionada à microestrutura do material, V é a diferença de potencial e α é o coeficiente de não-linearidade.

4 PARTE EXPERIMENTAL

A seguir são detalhados os processos de preparação para as amostras utilizadas em cada análise realizada, e também a montagem dos equipamentos utilizados para essas análises.

4.1 Difração de Raios X

No nosso trabalho, foram realizadas medidas de Difração de Raios X em amostras da cerâmica e da junção, ambas na forma de pó, antes e depois de um tratamento térmico. Essas medidas foram realizadas num difratômetro RIGAKU, modelo D/MAX-2100/PC acoplado com uma fonte de Cu que emite radiação K_α (1,5405 Å) e um filtro de Ni para radiação K_β, com um potencial de 40kV e 20mA de corrente, na faixa de 10° a 80° para 2θ.

Para preparar as amostras da cerâmica, foram retiradas lascas da parte interna da cerâmica que compõe o isolador da Chave Fusível. Com ajuda de um moinho de bolas, as lascas foram trituradas, obtendo-se o material na forma de pó, com uma granulação que permitiu preencher totalmente e de forma homogênea o espaço no porta-amostras utilizado para Difração de Raios X. Após conseguir o material na forma de pó, o mesmo foi dividido em duas porções: Cp1 e Cp2.

A amostra Cp1 não passou por nenhum tratamento térmico, ou outro tipo de preparação, sendo levada diretamente para análise por Difração de Raios X.

A amostra Cp2 foi tratada a temperatura de 1000°C por 1 hora. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C por minuto. A mesma taxa foi programada no forno para o esfriamento. Após o tratamento térmico a amostra Cp2 foi levada para Difração de Raios X. O objetivo do tratamento foi melhorar a definição dos picos de difração, e a temperatura de 1000°C foi escolhida por ser próxima à temperatura de sinterização da cerâmica.

Para preparar as amostras da junção, algumas partes da junção foram raspadas com ajuda de uma espátula, obtendo-se o material na forma de pó, com granulação similar à da cerâmica. O material retirado da junção foi dividido em quatro porções: Jp1, Jp2, Jp3 e Jp4.

A amostra Jp1 não passou por nenhum tratamento térmico, ou outro tipo de preparação, sendo levada diretamente para análise de Difração de Raios X.

A amostra Jp2 foi tratada a temperatura de 300°C por 5 minutos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C por minuto. A mesma taxa foi programada no forno para o esfriamento. O objetivo do tratamento era fundir o material e esfriá-lo lentamente, até solidificar-se a temperatura ambiente. Durante este tratamento térmico o material passou pelo processo de fusão, em seguida entrou em combustão até extinguir totalmente o fogo (verificação visual).

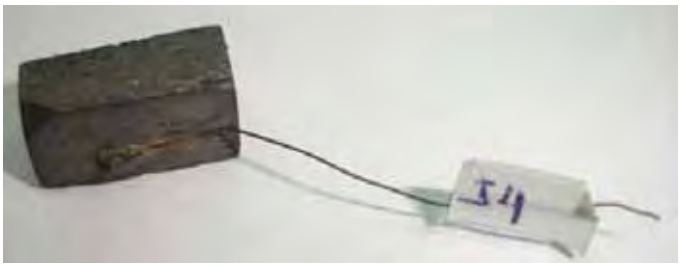
Jp3 foi tratada a temperatura de 167°C por 5 minutos, com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto e esfriamento de 1°C por minuto. Novamente o objetivo era fundir o material e esfriá-lo até solidificar-se a temperatura ambiente, porém foi o tratamento realizado à temperatura mais baixa para evitar que o mesmo entrasse em combustão. O material passou pelo processo de fusão, dando início ao processo de evaporação de um (ou mais) de seus componentes, o que pôde ser observado com o surgimento de uma fumaça branca.

Jp4 foi tratada a temperatura de 154°C por 5 minutos, também com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto e esfriamento de 1°C por minuto. Nessa temperatura o material fundiu-se totalmente e retornou ao estado sólido com resfriamento lento, sem apresentar fumaça ou qualquer indício de evaporação de algum de seus componentes, atingindo o nosso objetivo.

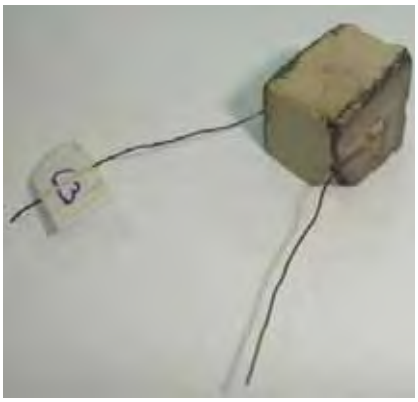
As amostras Jp2, Jp3 e Jp4 foram analisadas por Difração de Raios X após seus respectivos tratamentos térmicos.

4.2 Preparação das amostras para medidas de corrente em função da voltagem

Algumas partes da cerâmica foram retiradas de partes do isolador que não possuem contato com o material da junção, que por sua vez foi retirado da parte superior do isolador. As amostras foram cortadas com ajuda de uma serra elétrica e lixadas com uma lixa d'água de granulação 80 Mesh. A Figura 7 apresenta fotos das amostras da cerâmica e da junção. As dimensões das amostras são relacionadas na Tabela 1.



(a)



(b)

Figura 7 – Fotos das amostras da junção (a) e da cerâmica (b), preparadas para medidas de corrente x voltagem.

Tabela 1 – Identificação e dimensões das amostras para medidas de corrente x voltagem.

Material	**Identificação da amostra**	**Comprim. (cm)**	**Largura (cm)**	**Espessura (cm)**	**Área da superfície pintada (cm^2)**
Cerâmica	C1	1,50	1,40	1,00	2,10
Cerâmica	C2	1,66	1,00	0,30	1,70
Junção	J1	2,54	2,28	0,82	5,80
Junção	J2	1,78	1,13	0,80	2,01
Junção	J3	2,74	1,20	0,36	3,29
Junção	J4	1,77	1,06	0,70	1,88

Cada amostra foi pintada em dois lados opostos com uma tinta de prata condutora PC 9045 (fabricante: Joint Metal Comércio Ltda.). Foram soldados fios de cobre nu na superfície pintada, com uma solda 63% Sn x 37% Pb (fabricante: Best Metais e Soldas S.A.). Após soldar os fios, foi pintada mais uma camada da tinta de prata condutora. Na Tabela 1, a espessura é a distância entre as faces pintadas.

Para identificar o comportamento da cerâmica e da junção em diferentes condições de temperatura, foram realizadas medidas de corrente em função da voltagem nas seguintes condições: à 77K (-196°C), à temperatura ambiente e até 170°C. Para realizar a medida à 77K as amostras foram mergulhadas em nitrogênio líquido. As medidas até 170°C foram realizadas com as amostras dentro de um forno EDG 1800, modelo EDGCON 5P.

4.3 Preparação da névoa salina

Para simulação da névoa salina foram utilizados: água destilada e cloreto de sódio com anti-umectante ferrocianeto de sódio, da marca Nacional Industrial produzido pela Henrique Lage Saleira do Nordeste S/A. Foram preparadas soluções com três concentrações diferentes, conforme descrito na Tabela 2, seguindo como referência a norma técnica ABNT NBR 8094:1983 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8094, 1983).

Tabela 2 – Concentrações das soluções preparadas para névoa salina.

Concentração de cloreto de sódio com anti-umectante ferrocianeto de sódio (%)	Quantidade de água destilada (ml)	Quantidade de cloreto de sódio com anti-umectante ferrocianeto de sódio (g)
5	100	5
10	100	10
20	100	20

Para aplicação do efeito de simulação de uma névoa salina, foi utilizada uma câmara de vidro, com uma entrada para a névoa salina e outra entrada para os fios ligados a amostra. Para produzir a névoa salina foi utilizado um aparelho de inalação a ar comprimido. A Figura 8 mostra o equipamento em funcionamento.

a) b)

Figura 8 – Equipamento preparado para aplicação de névoa salina.

4.4 Medidas de corrente em função da voltagem

Foram realizadas medidas de corrente elétrica (*i*) variando a tensão aplicada (*V*), para amostras de cerâmica e junção. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, à temperaturas mais elevadas (até 170°C), e à temperatura ambiente com aplicação de névoa salina em diferentes concentrações (5%, 10% e 20%). Através do gráfico de ixV, foram determinadas as resistências elétricas dos materiais para cada condição. As dimensões das amostras, e os valores encontrados de resistência elétrica, foram aplicados à Equação 9 da seção anterior para determinar a resistividade elétrica dos materiais.

Para realizar as medidas de corrente em função da voltagem na cerâmica foi preparado um circuito ligado a um Eletrômetro Keithley modelo 617, conforme indicado na Figura 9. Este aparelho também aparece na Figura 8. A fonte de tensão do próprio eletrômetro aplica a diferença de potencial ao circuito e mede a corrente elétrica gerada.

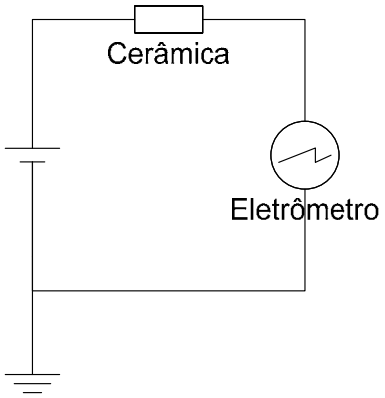


Figura 9 – Circuito montado para medidas de corrente x voltagem na cerâmica.

Para as medidas de corrente em função da voltagem na junção foi necessário adicionar um multímetro de bancada Hewlett-Packard modelo 34401A ao circuito (também mostrado na Figura 8), para medir a corrente elétrica, uma vez que os valores medidos estão além da escala do eletrômetro, que é um aparelho projetado para medir com precisão, correntes baixas. A Figura 10 indica o circuito montado para as medidas de corrente em função da voltagem na junção.

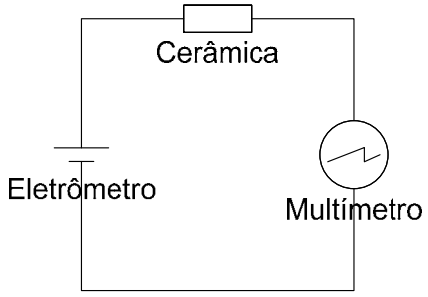


Figura 10 – Circuito montado para medidas de corrente x voltagem na junção.

4.5 Preparação das amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra C1 da cerâmica e as amostras J2 e J3 da junção foram lixadas em uma face perpendicular a face pintada, com uma lixa d'água de granulação 600 Mesh e na seqüência com outra lixa d'água de granulação de 1200 Mesh. O polimento final foi realizado com Alumina (Al_2O_3), com granulometria de 0,3µm, suspensa em água destilada.

A amostra J2 da junção foi submetida à névoa salina com concentração de 20% de cloreto de sódio com anti-umectante ferrocianeto de sódio, aplicando-se uma tensão variando a cada 0,05V num intervalo de -1,00V a 1,00V, à temperatura ambiente.

As três amostras foram analisadas por Microscopia Óptica e também por Microscopia Eletrônica de Varredura.

5 RESULTADOS

A seguir são apresentados resultados das medidas de Difração de Raios X, realizadas em amostras da cerâmica e da junção, antes e depois de um tratamento térmico. Através da análise dos difratogramas experimentais, comparando com padrões publicados no JCPDS-ICDD, 2003, foi possível identificar as fases presentes nos materiais. Estimativas dos tamanhos de cristalitos e coeficiente de textura, também complementam as informações sobre a estrutura do material.

Os resultados da caracterização elétrica, realizada através de medidas de corrente em função da voltagem em amostras da cerâmica e da junção, antes e após exposição à névoa salina, apresentam a variação da resistividade dos materiais em função da névoa salina aplicada, e também influência da variação da temperatura em algumas situações, conforme será mostrado a seguir.

Outros resultados, como análise de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura, são apresentados, como tentativa de identificação de uma possível contaminação na superfície das amostras expostas à névoa salina.

5.1 Medidas de Difração de Raios X

As matérias primas usadas na produção de porcelana elétrica (classificação que se enquadram os isoladores de Chaves Fusíveis investigados), são alumina, feldspato, caulim e argila. As concentrações desses precursores e o processo de sinterização promovem diversas modificações de fases de acordo com a temperatura. Entretanto o resultado final é geralmente um material composto por mulita, quartzo e alumina (CHINELATTO, et al., 2004). Esta informação foi usada como referência para a investigação da composição da cerâmica constituinte da Chave Fusível estudada. Foram selecionados no software PCPDFWIN (versão 2.4) todos os padrões de raios X correspondentes a mulita, quartzo e alumina, totalizando 238 padrões de difratogramas. O resultado experimental, obtido para a Difração de Raios X na amostra Cp1, apresentado na Figura 11, foi minuciosamente comparado a todos os 238 difratogramas e selecionados os três padrões que apresentam o maior número de picos compatíveis com o resultado experimental (CARVALHO, et al., 2007).

A amostra de cerâmica Cp2 foi submetida ao tratamento térmico conforme descrito na seção 4.1 para melhorar a definição dos picos no difratograma de raios X e possibilitar a comparação com os padrões publicados (PCPDFWIN) (JCPDS-ICDD, 2003).

A comparação entre os difratogramas das amostras de cerâmica, Cp1 e Cp2, é apresentada também na Figura 11, onde se observa facilmente que não há deslocamento dos picos, o que significa que a composição original é essencialmente preservada. Porém um aumento na intensidade é verificado, conduzindo a uma melhor definição dos picos após o tratamento.

Todos os padrões foram comparados com Cp2 e após uma análise cuidadosa e detalhada, constatou-se que os difratogramas que mais se assemelham ao encontrado para a cerâmica são:

a) $Al_6Si_2O_{13}$ (Mulita) – padrão 01-0613*;
b) SiO_2 (Quartzo regular) – padrão 85-0865*;
c) SiO_2 (Quartzo Alfa) – padrão 89-8936*.

* Padrões (JCPDS-ICDD, 2003).

Os padrões referentes à Alumina não se ajustam ao difratograma experimental. Alumina é adicionada como matéria prima à cerâmica para aumentar a resistência mecânica, no entanto, para isoladores de média resistência, ela é muitas vezes totalmente substituída por quartzo (CHINELATTO, et al., 2004). Também é citado pelo próprio fabricante que o quartzo é empregado na fabricação de isoladores cerâmicos para Chaves Fusíveis, e não a alumina (ISOLADORES SANTANA S/A, 2008).

Os resultados obtidos para a comparação dos difratogramas experimentais das amostras Cp1 e Cp2 com os padrões definidos acima, estão também apresentados na Figura 11.

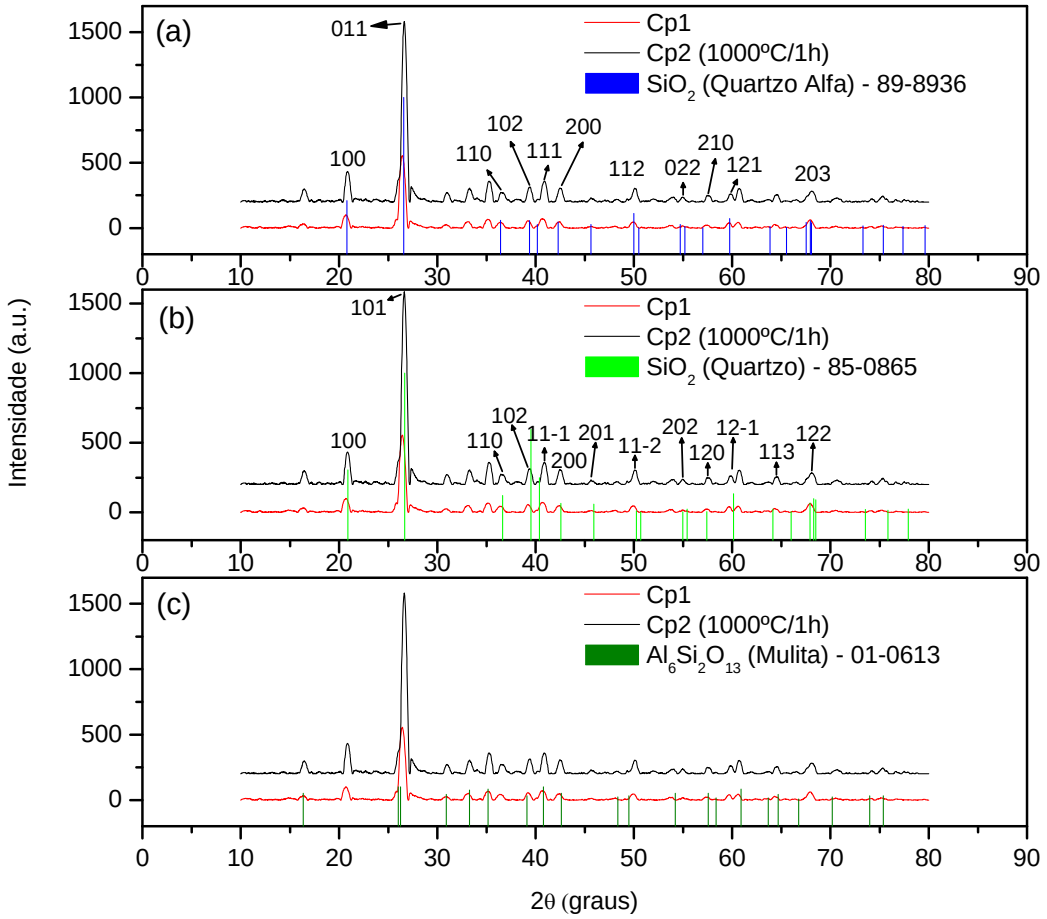


Figura 11 – Comparação entre os difratogramas das amostras de cerâmica Cp1 e Cp2 com (a) SiO_2 (Quartzo Alfa), (b) SiO_2 (Quartzo) e (c) $Al_6Si_2O_{13}$ (Mulita). Os números indicados significam as direções dos dados publicados para o composto, de acordo com os padrões JCPDS.

Os materiais identificados na Difração de Raios X correspondem aos materiais constituintes da porcelana elétrica citados na literatura (CHINELATTO, et al., 2004; BRAGANÇA, et al., 2004; VIEIRA, et al., 2006).

O resultado da Difração de Raios X para a amostra Jp1 que representa o material da junção sem tratamento térmico é apresentado na Figura 12, comparado com o difratograma experimental da cerâmica. Observa-se grande similaridade entre vários picos, então, pode-se deduzir da comparação entre os dados da Difração de Raios X que a junção pode também ser composta de mulita e quartzo.

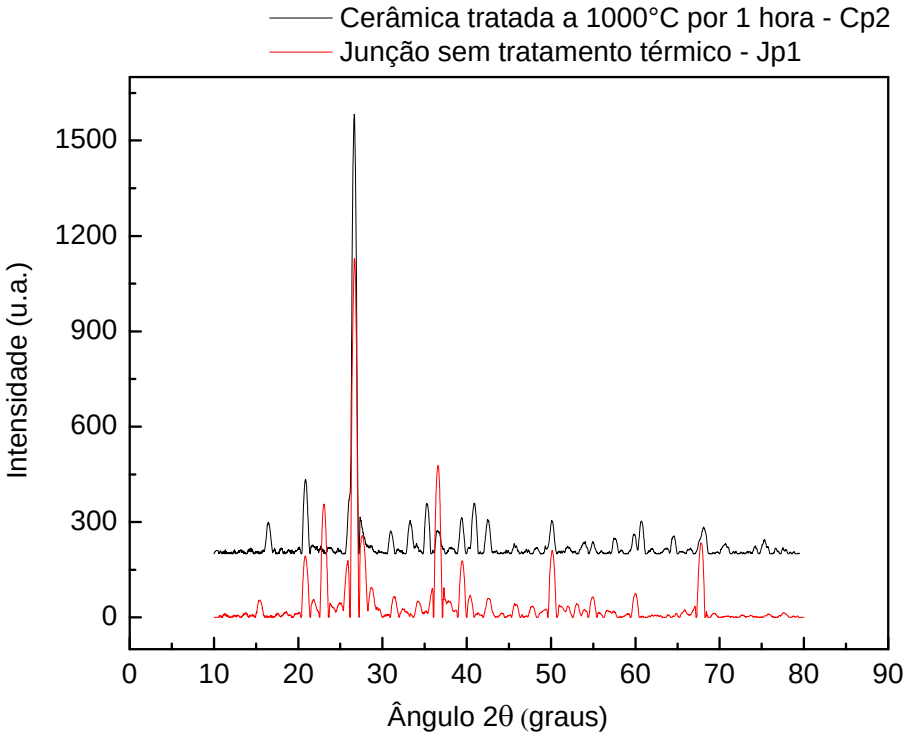


Figura 12 – Comparação dos difratogramas da cerâmica tratada a 1000°C por 1 hora (Cp2) e a junção sem tratamento térmico (Jp1).

Um tratamento térmico também foi realizado para as amostras da junção, visando melhorar a definição dos picos e possibilitar a comparação com os padrões (JCPDS-ICDD, 2003). No entanto foram observados resultados diferentes na Difração de Raios X para cada temperatura de tratamento térmico, como pode ser visto na Figura 13, em que os picos adicionais em relação aos presentes na amostra Jp1 estão destacados por setas.

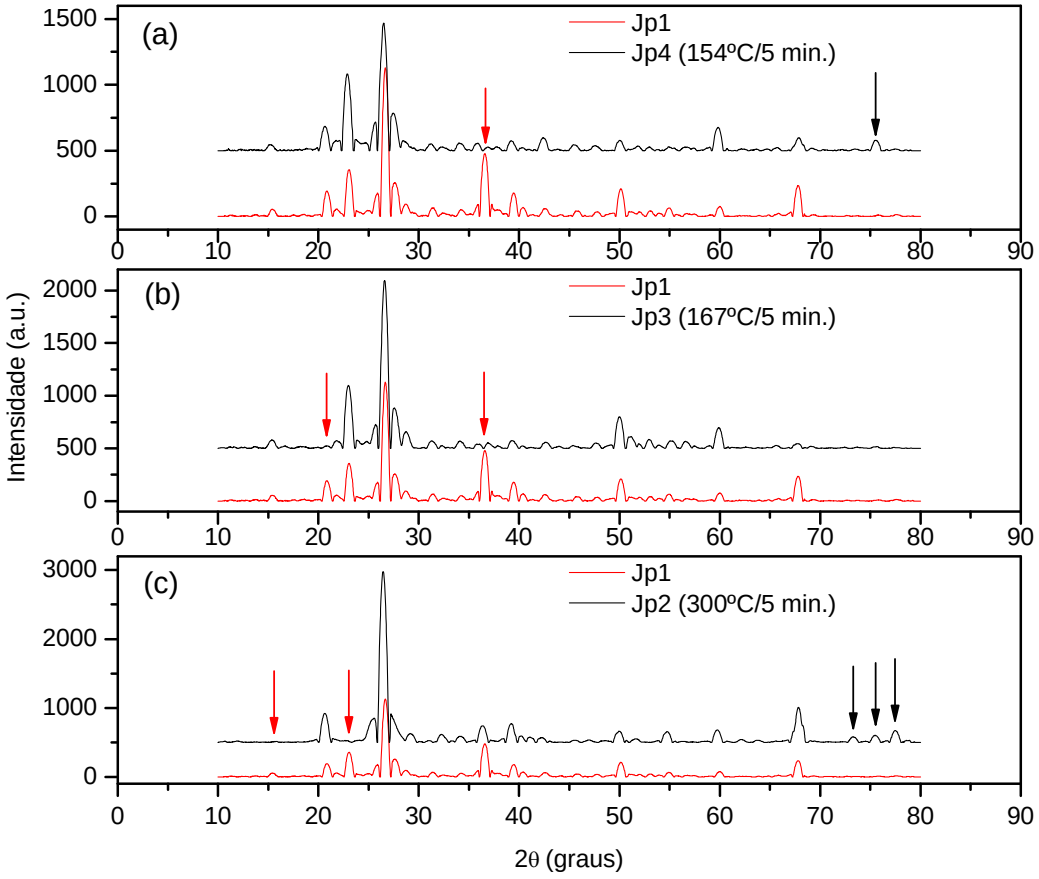


Figura 13 – Difratogramas de raios X para a junção sem tratamento térmico (Jp1) comparado às amostras com os procedimentos distintos de tratamentos térmicos: (a) Jp1 e Jp2, (b) Jp1 e Jp3, (c) Jp1 e Jp4. As setas indicam as alterações que ocorreram nos difratogramas devido a cada tratamento térmico.

Deve-se mencionar que o fabricante "Engeman Engenharia de Manutenção Jaguariúna Ltda" revela a possível presença de enxofre e grafite na composição das matérias primas da junção. Usando estas informações, todos os padrões de raios X relacionados à mulita, quartzo, enxofre e grafite foram selecionados do software de PCPDWIN. Esta análise conduziu a diversos materiais possíveis para a junção, incluindo uma grande variedade de quartzo:

a) SiO_2 (quartzo) – padrões 85-0930, 33-1161, 46-1045, 05-0490*;

b) C (grafite) – padrão 12-0212*;

c) S (enxofre) – padrão 24-0733*.

* Padrões (JCPDS-ICDD, 2003).

A comparação do difratograma experimental da junção Jp1 com SiO_2 (quartzo), S (enxofre) e C (grafite) é apresentada na Figura 14.

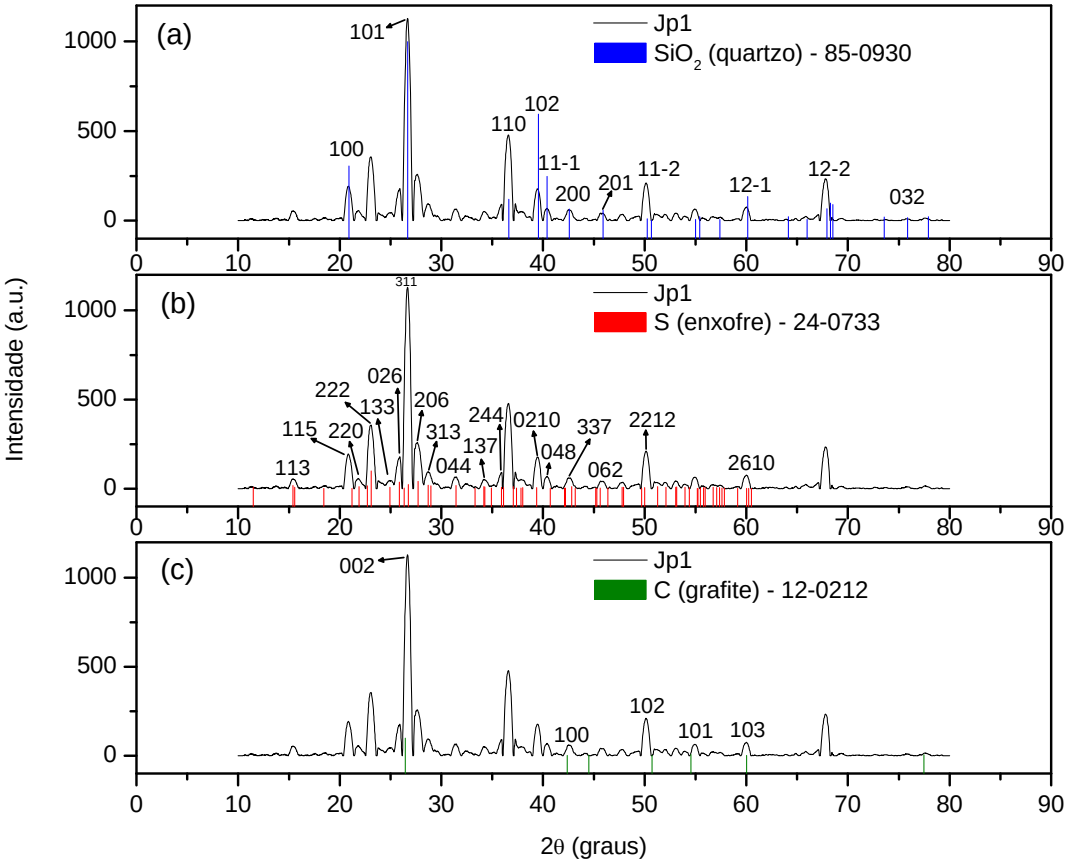


Figura 14 – Junção sem tratamento térmico (Jp1) comparada a: (a) SiO_2 (quartzo), (b) S (enxofre), (c) C (grafite).

Os principais efeitos dos diferentes tratamentos térmicos realizados nas amostras do material da junção são sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Alterações principais nos difratogramas da junção promovidos pelo tratamento térmico.

Posição 2θ (graus)	**Figura**	**Modificação observada**	**Identificação com PCDFWIN (Figura 14)**
36,60 (Jp1)	Figura 13(a)	Desaparecimento do pico	SiO_2, direção (1 1 0)
75,52 (Jp4)	Figura 13(a)	Aparecimento do pico	SiO_2, direção (0 3 2)
20,84 (Jp1)	Figura 13(b)	Desaparecimento do pico	SiO_2, direção (1 0 0) S, direção (1 1 5)
36,60 (Jp1)	Figura 13(b)	Desaparecimento do pico	SiO_2, direção (1 1 0) S, direção (2 4 4)
15,44 (Jp1)	Figura 13(c)	Desaparecimento do pico	S, direção (1 1 3)
23,08 (Jp1)	Figura 13(c)	Desaparecimento do pico	S, direção (2 2 2)
73,30 (Jp2)	Figura 13(c)	Aparecimento do pico	---
75,48 (Jp2)	Figura 13(c)	Aparecimento do pico	SiO_2, direção (0 3 2)
77,5 (Jp2)	Figura 13(c)	Aparecimento do pico	---

Quando submetidos ao tratamento térmico, observa-se nos difratogramas das amostras Jp2 e Jp3 (Figura 13) que os picos relacionados ao enxofre desaparecem, e no caso de Jp2 (temperatura mais alta) surgem novos picos na faixa de 73,3° a 77,5° que não estavam presentes quando a amostra Jp4 foi analisada. Adicionalmente, há uma mudança estrutural também na amostra Jp4 com o deslocamento dos picos relacionados ao SiO_2. O desaparecimento dos picos relacionados ao enxofre, após o tratamento térmico em Jp2 e Jp3, pode estar relacionado à combustão durante o tratamento dessas amostras, o que também pode conduzir ao aparecimento de novos picos, devido à reorganização da estrutura do material.

Os diversos tipos de quartzo identificados nas amostras garantem a presença deste componente no material da junção. A modificação no padrão dos raios X devido ao enxofre antes e depois do tratamento térmico, junto com o odor característico durante o processo de queima, assegura que o enxofre é também um dos componentes da junção.

5.2 Cálculo do tamanho do cristalito

A seguir é apresentada uma estimativa do tamanho dos cristalitos da cerâmica e da junção, calculados a partir dos difratogramas experimentais.

5.2.1 Cerâmica

Uma estimativa dos tamanhos dos cristalitos da cerâmica foi calculada aplicando a equação de Scherrer em cada pico do difratograma experimental que não apresentam sobreposição dos padrões identificados, procedimento similar ao adotado por Shaw, et al., 2000 e Wang, et al., 2007. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Estimativa dos tamanhos dos cristalitos da cerâmica sem tratamento térmico (amostra Cp1).

Posição 2θ (graus)	Tamanho do cristalito (Å)	Material – padrão JCPDS
16,46	**148,6**	Mulita – 01-0613
30,96	**152,6**	Mulita – 01-0613
33,30	**142,9**	Mulita – 01-0613
35,26	**143,7**	Mulita – 01-0613
50,08	**162,3**	Quartzo alfa – 89-8936
60,72	**167,3**	Mulita – 01-0613

5.2.2 Junção

Procedimento similar foi adotado para o material da junção. A Tabela 5 apresenta uma estimativa dos tamanhos dos cristalitos da junção, calculada para cada pico do difratograma experimental da junção que também não apresentam sobreposição dos padrões identificados, assim como foi feito para a cerâmica.

Tabela 5 – Estimativa dos tamanhos dos cristalitos da junção sem tratamento térmico (amostra Jp1).

Posição 2θ (graus)	Tamanho do cristalito (Å)	Material – padrão JCPDS
15,44	**131,4**	Enxofre – 24-0733
21,86	**120,7**	Enxofre – 24-0733
23,08	**119,2**	Enxofre – 24-0733
27,64	**115,2**	Enxofre – 24-0733
28,70	**115,4**	Enxofre – 24-0733
31,34	**125,0**	Enxofre – 24-0733
34,20	**124,0**	Enxofre – 24-0733
35,92	**225,6**	Enxofre – 24-0733
36,60	**116,2**	Quartzo – 85-0930
37,30	**226,5**	Enxofre – 24-0733
47,84	**142,4**	Enxofre – 24-0733
50,98	**112,8**	Enxofre – 24-0733
51,98	**180,3**	Enxofre – 24-0733
67,78	**144,9**	Quartzo – 85-0930

5.3 Cálculo do coeficiente de textura

Através da comparação dos difratogramas experimentais com os padrões identificados, foram calculados os coeficientes de textura para a cerâmica e para a junção, e são apresentados a seguir.

5.3.1 Cerâmica

O coeficiente de textura da cerâmica foi calculado usando como referência o quartzo (85-0865), por ser o material que apresenta o maior número de picos presentes no difratograma experimental, já que para o cálculo do coeficiente de textura há necessidade de um padrão para comparação das intensidades relativas (MARTEL, et al., 2007; MOHOLKAR, et al., 2007) aplicadas na Equação 3. A Tabela 6 apresenta o resultado do cálculo do coeficiente de textura para a cerâmica.

Tabela 6 – Coeficiente de textura para a cerâmica sem tratamento térmico (amostra Cp1).

Quartzo (85-0865)			
Direção (h k l)	**Coeficiente de textura**	**Direção (h k l)**	**Coeficiente de textura**
(1 0 0)	0,28	(1 1 -2)	3,88
(1 0 1)	0,51	(2 0 2)	2,35
(1 1 0)	0,22	(1 2 0)	3,07
(1 0 2)	0,07	(1 2 -1)	0,17
(1 1 -1)	0,24	(1 1 3)	0,94
(2 0 0)	0,61	(1 2 2)	0,46
(2 0 1)	0,20	---	---

O coeficiente de textura maior do que 1 e tendendo a *N*, que é o número de picos analisados, indica uma direção preferencial de crescimento do cristalito (MOHOLKAR, et al., 2007; MARTEL, et al., 2007; CRUZ, et al., 2000). Portanto, pela análise da Tabela 6, podemos concluir que as direções preferenciais de crescimento da cerâmica são: (1 1 -2), (2 0 2) e (1 2 0).

5.3.2 Junção

Para calcular o coeficiente de textura da junção foi usado como referência o quartzo (85-0930). A Tabela 7 apresenta o resultado do cálculo do coeficiente de textura para a junção.

Tabela 7 – Coeficiente de textura para a junção sem tratamento térmico (amostra Jp1) comparado a junção tratada a 154°C por 5 minutos (amostra Jp4).

Quartzo (85-0930)		
Direção (h k l)	**Coeficiente de textura para amostra Jp1**	**Coeficiente de textura para amostra Jp4**
(1 0 0)	0,19	0,41
(1 0 1)	0,34	0,66
(1 1 0)	1,20	---
(1 0 2)	0,09	0,09
(1 1 -1)	0,08	0,06
(2 0 0)	0,28	1,02
(2 0 1)	0,21	0,53
(1 1 -2)	6,36	5,34
(1 2 -1)	0,17	0,90
(1 2 -2)	1,06	0,99
(0 3 2)	---	3,36

Pela análise da Tabela 7, podemos concluir que as direções preferenciais de crescimento identificadas na junção antes do tratamento térmico (amostra Jp1) são: (1 1 0), (1 1 -2) e (1 2 -2). Após o tratamento térmico a 154°C por 5 minutos as direções preferenciais de crescimento mudam para: (2 0 0), (1 1 -2) e (0 3 2).

5.4 Medidas de corrente em função da voltagem na cerâmica

Com a amostra da cerâmica (C1) à temperatura ambiente, foi aplicada uma tensão entre seus eletrodos, variando a cada 5V, num intervalo de -50V a 50V. Na Figura 15 são apresentados os resultados para cada medida de corrente x voltagem realizada à temperatura ambiente na amostra C1.

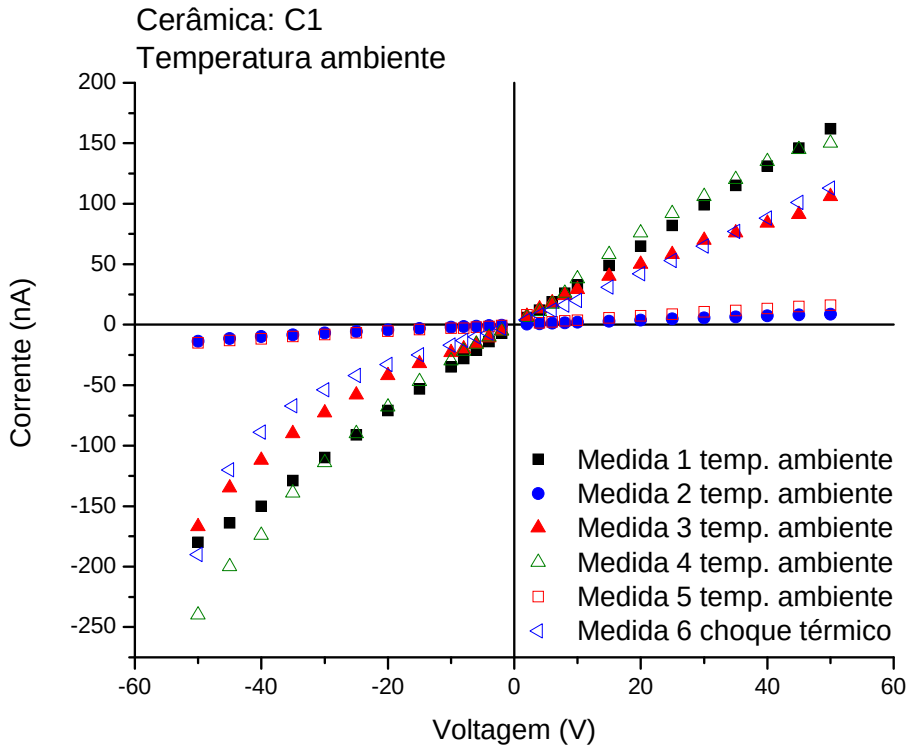


Figura 15 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1 da cerâmica.

As curvas correspondentes às medidas 1, 2 e 5, realizadas à temperatura ambiente, apresentam comportamento linear e simétrico. Para as medidas 2 e 5 as curvas apresentam uma inclinação menor do que as demais, no entanto foram realizadas no mesmo circuito elétrico, nas mesmas condições de temperatura e sem qualquer alteração nos contatos. Isso mostra a dificuldade de reprodutibilidade exata dos dados, que levam a diferentes inclinações nas curvas, provavelmente por se tratar de material de composição química complexa, conforme discutido na seção anterior. As medidas 3 e 4 fogem um pouco da linearidade quando aplicadas tensões próximas a -50V e 50V respectivamente. Para a medida 6, realizada após um choque térmico à 77K na amostra, observa-se que a curva foge da linearidade quando aplicada uma tensão negativa, mas apresenta um comportamento linear na parte positiva da curva. Isso sugere que o congelamento a nitrogênio líquido (77K) afetou os eletrodos de modo assimétrico.

A amostra C2 da cerâmica foi submetida à variação de tensão de modo similar à amostra C1, ou seja, variando a cada 5V num intervalo de -50V a 50V. No entanto, para esta amostra a temperatura da medida foi variada desde ambiente até 170°C. A Figura 16 apresenta os resultados de corrente x voltagem na cerâmica C2 em função da temperatura.

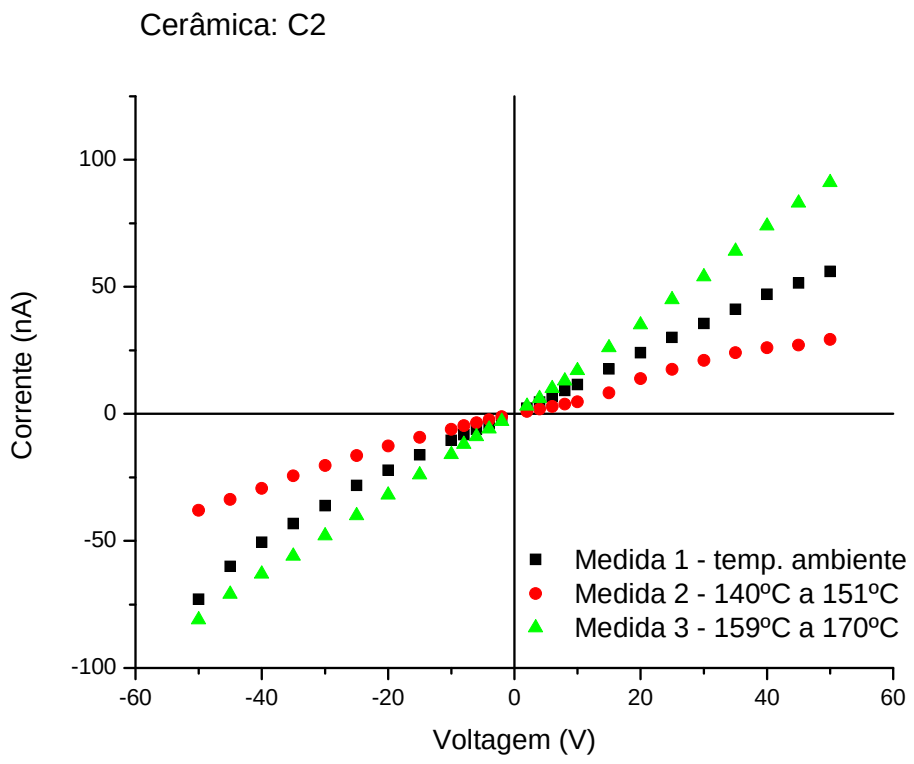


Figura 16 – Resultados de corrente x voltagem em função da temperatura na amostra C2 da cerâmica.

Diferente da cerâmica C1, a cerâmica C2 apresenta um comportamento linear e simétrico para as três medidas realizadas.

A temperatura de funcionamento de uma Chave Fusível instalada na rede de energia elétrica é a temperatura ambiente, e mesmo com variações climáticas não ultrapassam 50°C (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8124, 1990). Para efeito de análise, adotamos o triplo da temperatura máxima de funcionamento de uma Chave Fusível (aproximadamente 150°C).

Também é importante salientar que a linearidade das curvas de corrente em função da voltagem, discutida na seção 3.6, indica um comportamento ôhmico da resistência elétrica (HALLIDAY, et al., 1996), ou seja, a cerâmica que compõem a Chave Fusível, não apresenta o efeito varistor.

5.5 Medidas de corrente em função da voltagem na cerâmica sob aplicação de névoa salina

O circuito foi montado com a amostra fechada dentro da câmara salina e as medidas de corrente x voltagem foram realizadas após uma hora de aplicação de névoa salina, quando a câmara já estava totalmente tomada pela névoa, conforme pode ser visto na Figura 8 da seção 4.3. Aplicou-se uma tensão de modo similar ao que foi feito nas condições de atmosfera ambiente, ou seja, variando a cada 5V num intervalo de -50V a 50V, à temperatura ambiente. Os resultados para as medidas de corrente x voltagem na amostra C1 da cerâmica submetida à névoa salina são apresentados na Figura 17, Figura 18 e Figura 19, respectivamente.

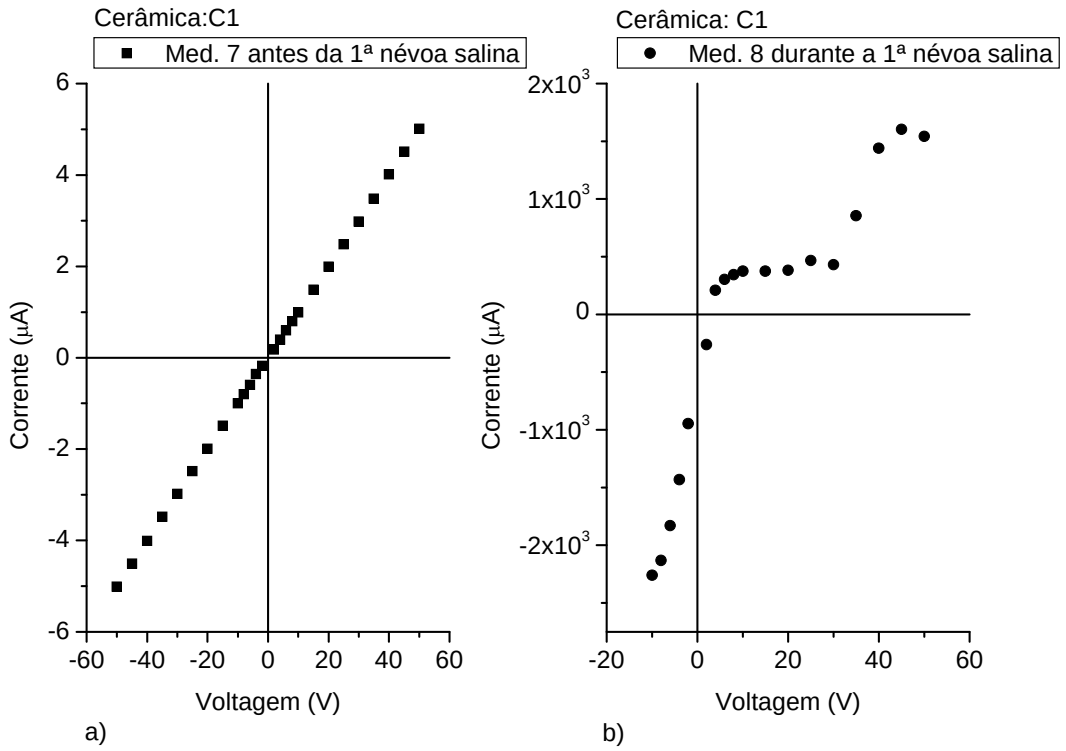


Figura 17 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1, comparação antes (a) e durante (b) a 1ª aplicação de névoa salina.

O gráfico da Figura 17(a) apresenta um comportamento linear e simétrico, similar ao comportamento apresentado na Figura 15 e Figura 16, porém os valores de corrente elétrica aumentaram em relação aos resultados anteriores. A cerâmica foi lavada com água destilada para eliminar qualquer partícula contaminante da superfície.

Durante a aplicação da névoa salina, a curva de corrente em função da voltagem (Figura 17(b)) apresenta um comportamento aproximadamente linear na parte negativa do gráfico, mas muda completamente o comportamento na parte positiva, perdendo a simetria. No entanto a corrente elétrica aumenta durante a aplicação da névoa salina, da ordem de 1 para 10^3μA. Uma possível explicação para assimetria da curva *ixV* pode ser a oxidação da prata das faces pintadas da amostra, causada pela reação com o cloreto de sódio dissolvido em água, presente na névoa salina. As reações eletroquímicas podem estar apresentando características diferentes nos dois contatos, o que justifica a assimetria da curva na Figura 17(b), e a descontinuidade ao passar pela corrente zero, conforme é mostrado na Figura 18 abaixo (GENTIL, 1996).

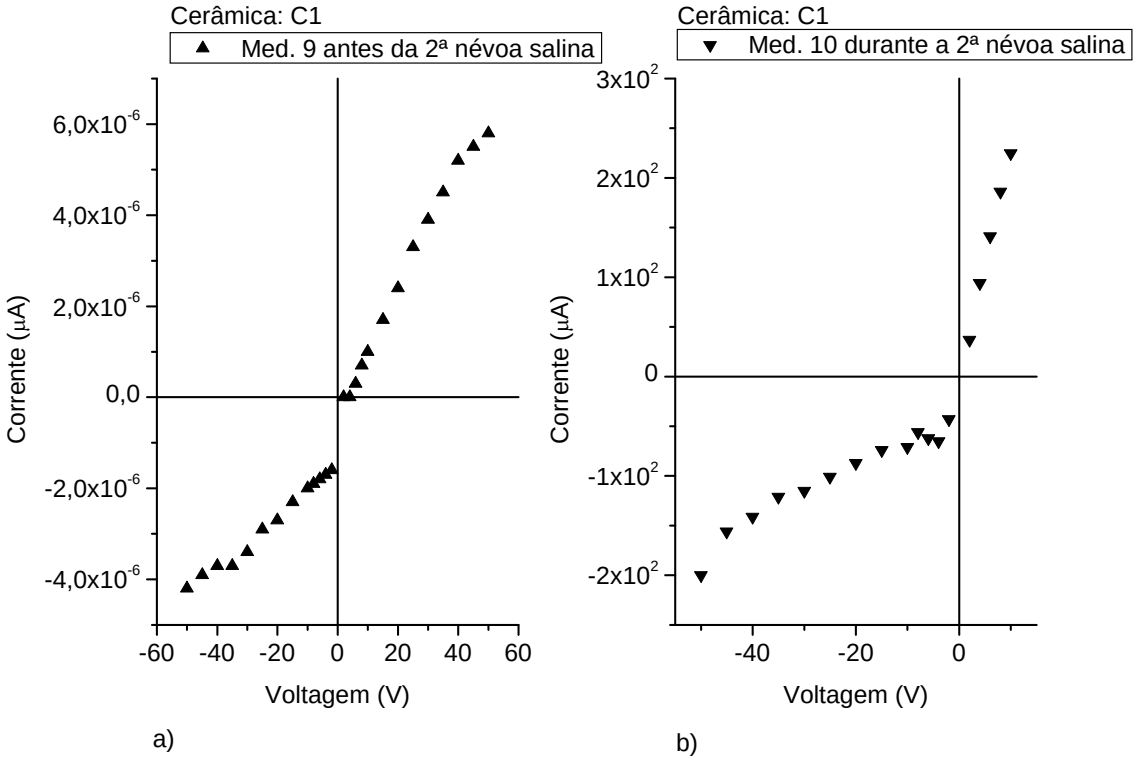


Figura 18 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1, comparação antes (a) e durante (a) a 2ª aplicação de névoa salina.

Após retirar a névoa salina, a corrente elétrica diminui para ordem de $10^{-6}\mu A$, conforme apresentado na Figura 18(a), e volta a aumentar para a ordem de $10^{2}\mu A$ com a segunda aplicação da névoa salina, Figura 18(b). As duas curvas apresentam características semelhantes: comportamento linear na parte negativa e na parte positiva do gráfico, porém com uma mudança na inclinação ao passar pelo ponto zero no eixo x (0V), o que indica assimetria dos eletrodos.

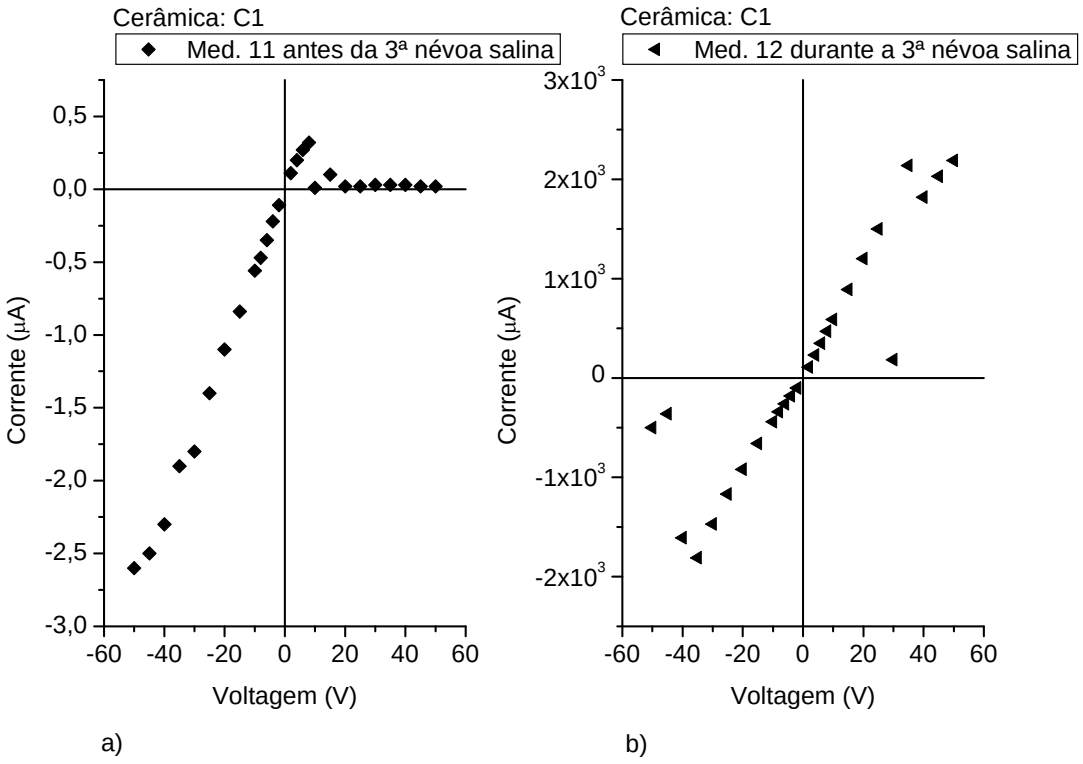


Figura 19 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra C1, comparação antes (a) e durante (a) a 3ª aplicação de névoa salina.

A corrente elétrica volta a diminuir após retirar a névoa salina, para ordem de $1\mu A$, e com a aplicação da terceira névoa salina, volta a aumentar para ordem de $10^{3}\mu A$. Na Figura 19(a), a curva apresenta um comportamento linear de aproximadamente -50V a 10V, sofre uma mudança na inclinação e volta apresentar um comportamento linear a partir de aproximadamente 20V, no entanto com inclinação praticamente nula, apresentando um efeito retificador. Após a aplicação da terceira névoa salina, o gráfico da Figura 19(b) apresenta alguns pontos dispersos, mas também uma linearidade no intervalo de aproximadamente -35V a 30V.

Em geral, a névoa salina causa instabilidade na corrente elétrica medida para a cerâmica C1, no entanto é possível notar alguns traços de linearidade nos gráficos.

5.6 Resistividade da cerâmica

Através das tangentes das curvas de corrente em função da voltagem, nas regiões onde o comportamento é mais linear, foram estimados os valores de resistência elétrica em cada uma das medidas realizadas à temperatura ambiente, conforme discutido na seção 3.6. A cerâmica apresenta valores altos (da ordem de GΩ) de resistência elétrica. Mesmo após sofrer um choque térmico, sendo mergulhada em nitrogênio líquido, a cerâmica manteve a mesma faixa de resistência elétrica.

Quando sob aplicação de névoa salina, observa-se grande instabilidade nas medidas de corrente em função da voltagem para a cerâmica, no entanto a resistência elétrica diminui com a névoa salina. Antes de cada aplicação de névoa salina, a amostra foi lavada com água destilada. A resistência elétrica diminui com a aplicação de névoa salina, mas volta a aumentar após a amostra ser lavada. Essa diminuição na resistência elétrica na cerâmica compromete a característica de isolação da Chave Fusível, possibilitando a formação de arcos elétricos na superfície da cerâmica (MELLO, et al., 2001).

A partir dos resultados de resistência elétrica, obtidos através das medidas de corrente em função da voltagem, estimou-se a resistividade da cerâmica. Os valores obtidos para resistividade são apresentados na Tabela 8 e na Figura 20.

Tabela 8 – Valores de resistividade calculados para cerâmica.

Condição	Amostra	Resistividade (Ω.cm)
1) temperatura ambiente	C1	$3{,}76.10^{9}$
2) após choque térmico	C1	$8{,}82.10^{8}$
3) temperatura ambiente	C2	$4{,}59.10^{9}$
4) 140ºC a 151ºC	C2	$8{,}44.10^{9}$
5) 159ºC a 170ºC	C2	$3{,}29.10^{9}$
6) 25ºC antes da 1ª névoa	C1	$2{,}10.10^{7}$
7) 24ºC durante a 1ª névoa (5%)	C1	$1{,}19.10^{5}$
8) 24ºC antes da 2ª névoa	C1	$1{,}88.10^{13}$
9) 24ºC durante a 2ª névoa (10%)	C1	$3{,}84.10^{5}$
10) 24ºC antes da 3ª névoa	C1	$7{,}35.10^{7}$
11) 24ºC durante a 3ª névoa (20%)	C1	$5{,}45.10^{4}$

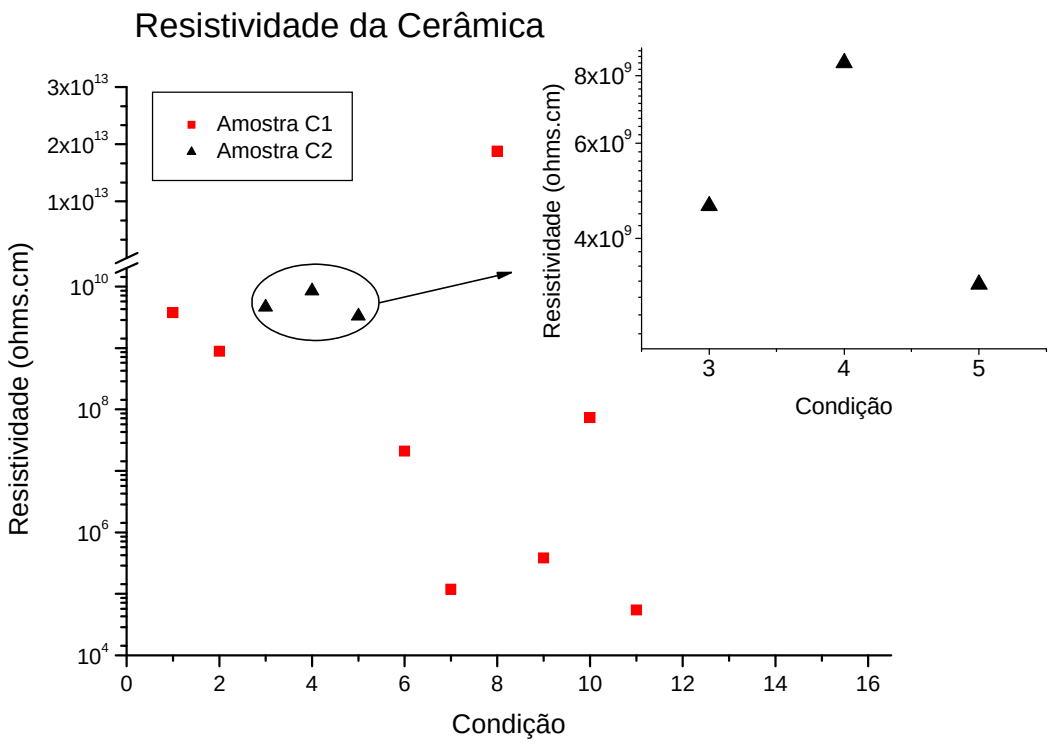


Figura 20 – Resistividade da cerâmica, calculada para as diversas condições em que foram realizadas as medidas de corrente x voltagem. Amostra C1: (1) temperatura ambiente, (2) após choque térmico, (6) 25ºC antes da 1ª névoa, (7) 24ºC durante a 1ª névoa (5%), (8) 24ºC antes da 2ª névoa, (9) 24ºC durante a 2ª névoa (10%), (10) 24ºC antes da 3ª névoa, (11) 24º C durante a 3ª névoa (20%); Amostra C2: (3) temperatura ambiente, (4) 140ºC a 151ºC, (5) 159ºC a 170ºC. Detalhe: resistividade da amostra C2, para melhor visualização.

A resistividade calculada para a cerâmica C2 apresenta valores muito próximos aos calculados para a cerâmica C1, mesmo com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura até 170°C não causou influência significativa na cerâmica, comportamento típico de isolante.

A névoa salina causa uma grande diminuição da resistividade da cerâmica, da ordem de 10^9 ohm.cm para 10^4 ohm.cm, porém a resistividade volta a aumentar quando a cerâmica é lavada. Valores de resistividade elétrica citados na literatura para esse tipo de cerâmica diminuem com o aumento da temperatura, podendo variar da ordem de 10^{13} ohms.cm a temperatura ambiente até 10^4 ohms.cm a 1200°C (CHAUDHURI, et al., 1999). Assim sendo, nossos valores estão dentro da faixa esperada. Alguns autores (PORTELLA, et al., 2008) citam que isoladores instalados em regiões expostas a névoa salina sofrem perdas em características de isolação, mas que após as chuvas, as características de isolação retornam a valores próximos aos encontrados antes da exposição à névoa, no entanto, a freqüência das chuvas não garante que os resíduos da névoa salina sejam totalmente retirados dos isoladores, o que compromete a isolação em longo prazo (MELLO, et al., 2001).

5.7 Medidas de corrente em função da voltagem na junção

A amostra da junção (J1) foi analisada a diferentes condições de temperatura, aplicando-se a tensão variando a cada 0,05V, num intervalo de -1,00V a 1,00V. Na Figura 21 e Figura 22 são apresentados os resultados para cada medida de corrente em função da voltagem realizada na amostra J1.

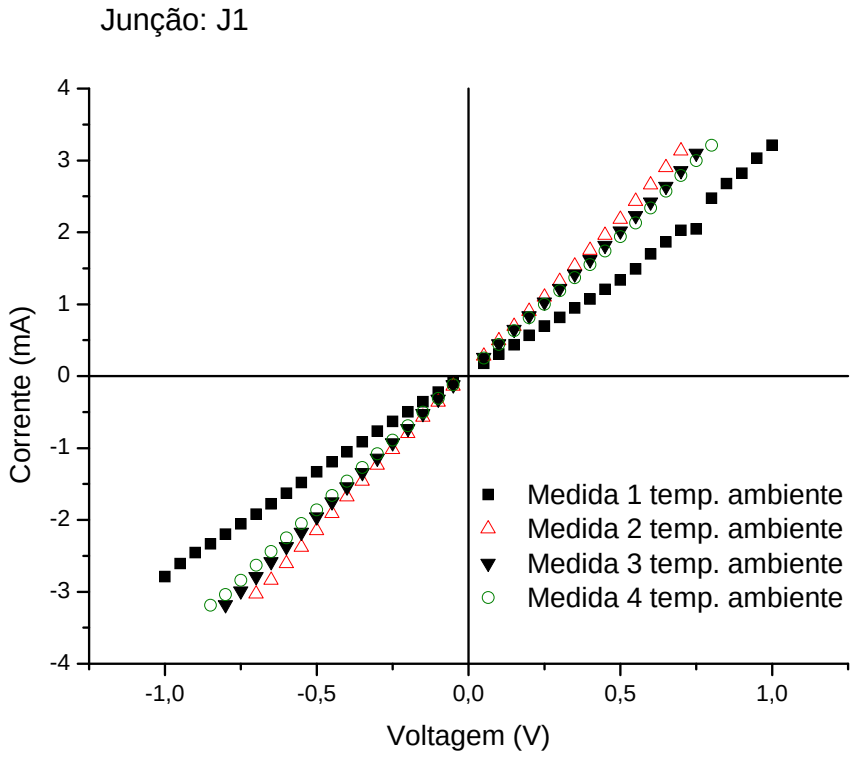


Figura 21 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J1.

Em todas as medidas apresentadas na Figura 21 observa-se um comportamento linear e simétrico.

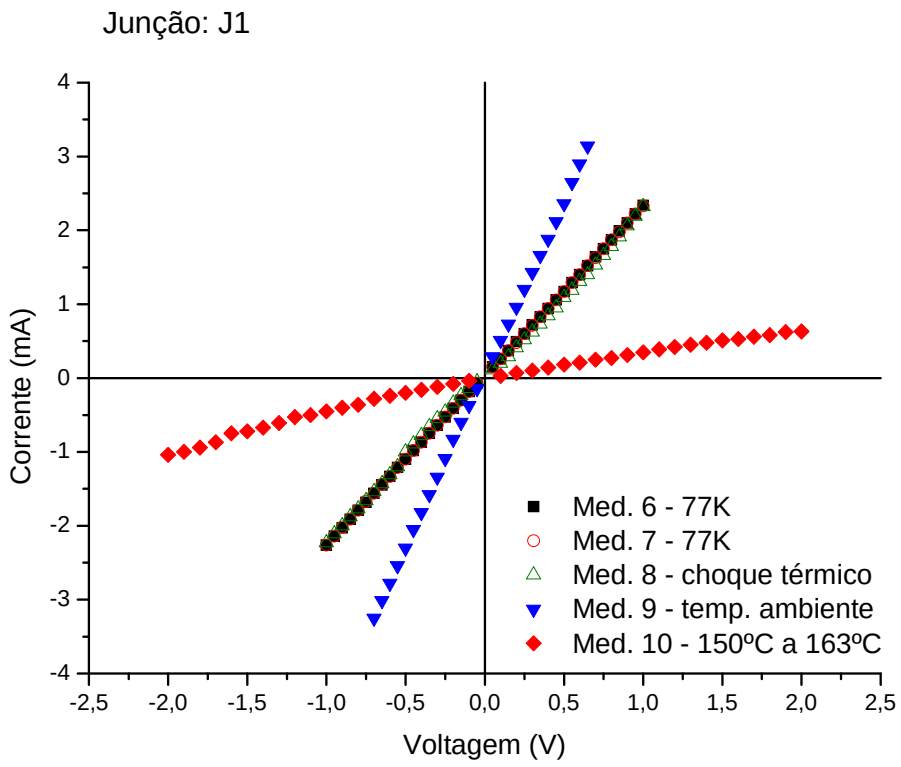


Figura 22 – Resultados de corrente x voltagem em diferentes condições de temperatura na amostra J1.

Nas medidas apresentadas na Figura 22, todas as curvas têm comportamento linear e simétrico. Para as medidas 6 e 7 (realizadas com a amostra mergulhada em nitrogênio líquido), e também para a medida 8 (realizada 15 minutos após a amostra ser retirada do nitrogênio líquido), as curvas apresentam praticamente a mesma inclinação e com valores de corrente elétrica muito próximos aos encontrados para a medida 1 (Figura 21). A medida 9, realizada à temperatura ambiente, apresenta valores de corrente elétrica próximos aos valores apresentados nas medidas 3, 4 e 5, também realizadas à temperatura ambiente. Na medida 10, realizada à temperatura mais elevada, a inclinação da curva e a corrente elétrica diminuíram.

Outras duas amostras da junção (J2 e J3) foram submetidas às medidas de corrente x voltagem para comparar os resultados com a amostra J1. A Figura 23 apresenta os resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente para as amostra da junção J2 e J3.

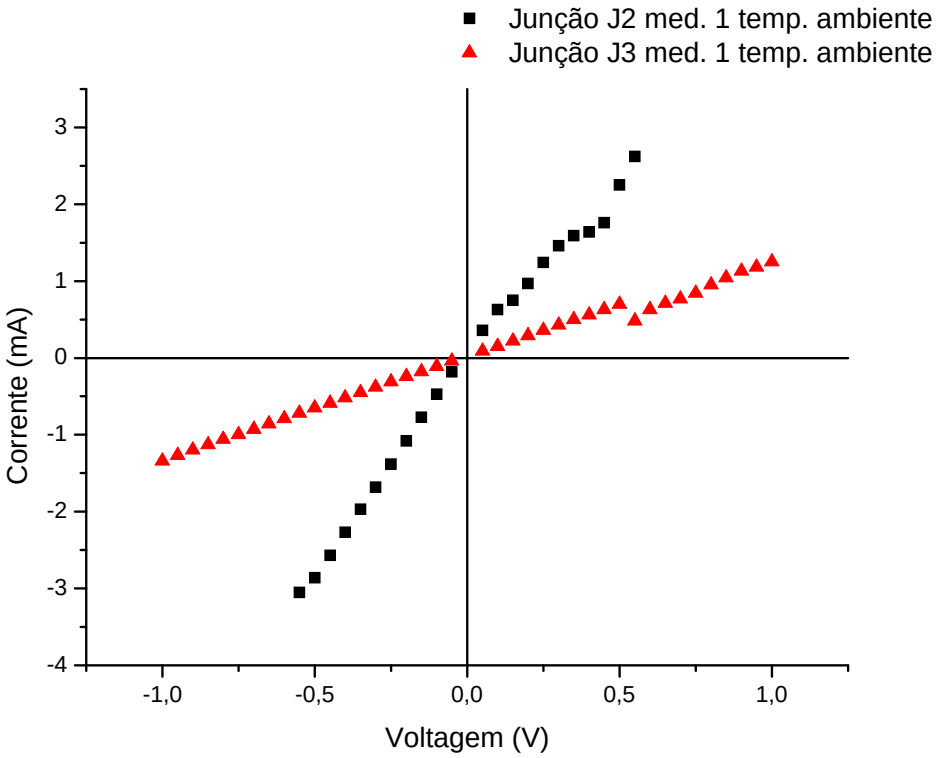


Figura 23 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente nas amostras J2 e J3.

Para as duas amostras é observado um comportamento linear, mas foge da simetria na parte positiva do gráfico. As curvas apresentam inclinações diferentes entre si, e também diferentes quando comparadas à amostra J1. A reprodutibilidade dos dados é comprometida quando a amostra é substituída ou mesmo quando o contato das amostras é substituído, no entanto, é melhor do que na cerâmica, que por sua vez tem a reprodutibilidade comprometida mesmo sem alterações na amostra.

5.8 Medidas de corrente em função da voltagem na junção sob aplicação de névoa salina

No intuito de se verificar a influência da concentração salina da névoa na junção, aplicou-se uma tensão variando a cada 0,05V num intervalo de -1,00V a 1,00V, à temperatura ambiente, submetendo as amostras à névoa salina através do mesmo processo empregado na cerâmica. Os resultados para as medidas de corrente x voltagem nas amostras J2 e J4 da

junção submetida à névoa salina são apresentados na Figura 24, Figura 25 e Figura 26 respectivamente.

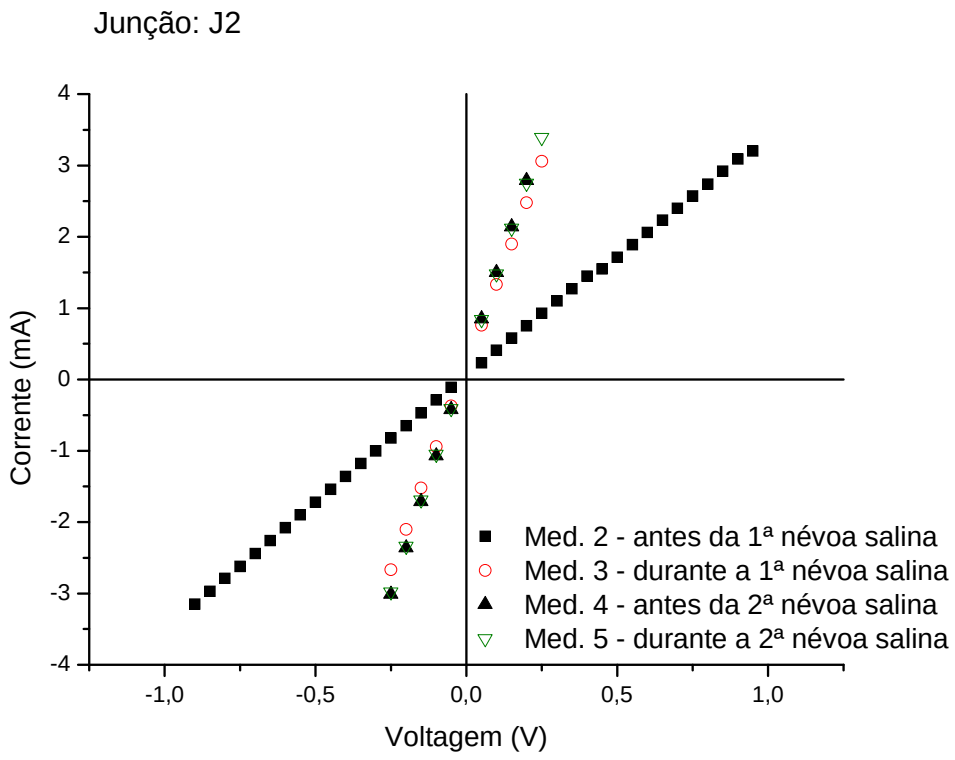


Figura 24 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J2 da junção submetida à névoa salina (1ª e 2ª aplicação).

Para todas as medidas da Figura 24, a concentração da névoa salina aplicada é de 5%. O comportamento se mantém linear e simétrico antes e depois da aplicação da névoa salina, no entanto a corrente elétrica aumenta com a 1ª aplicação da névoa salina e permanece a mesma em todas as aplicações.

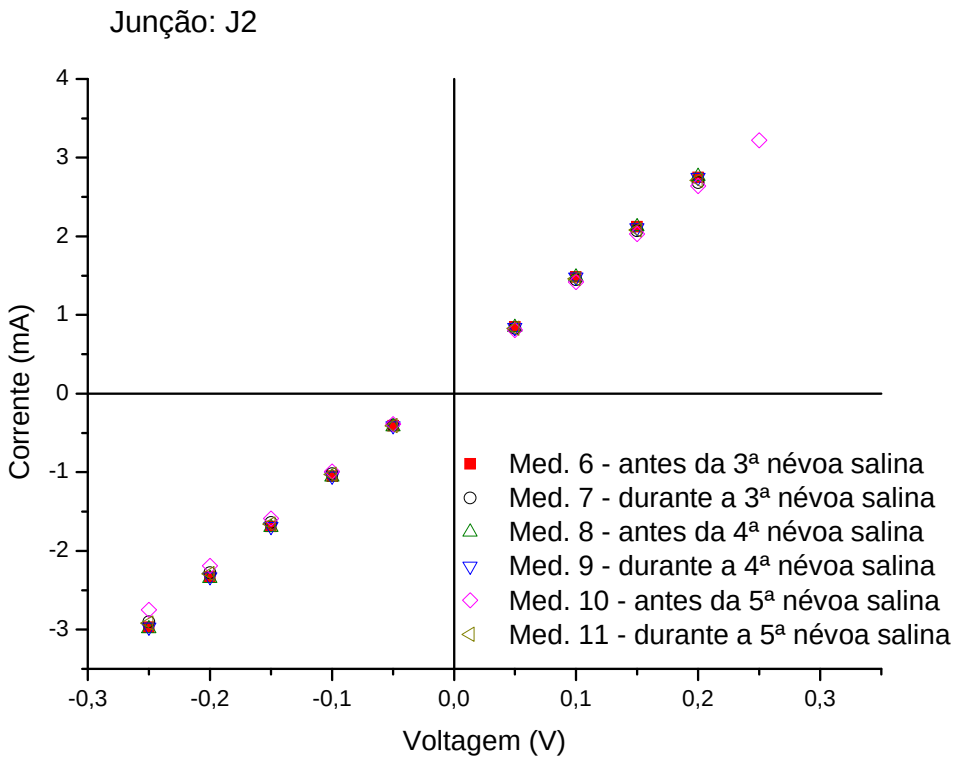


Figura 25 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J2 da junção submetida à névoa salina (3ª, 4ª e 5ª aplicação).

Na 3ª medida a concentração salina ainda é de 5%, no entanto na 4ª medida foi utilizada uma concentração salina de 10% e na 5ª medida 20%. Mesmo com o aumento da concentração a corrente elétrica permaneceu a mesma, mantendo a influência causada na 1ª aplicação da névoa salina.

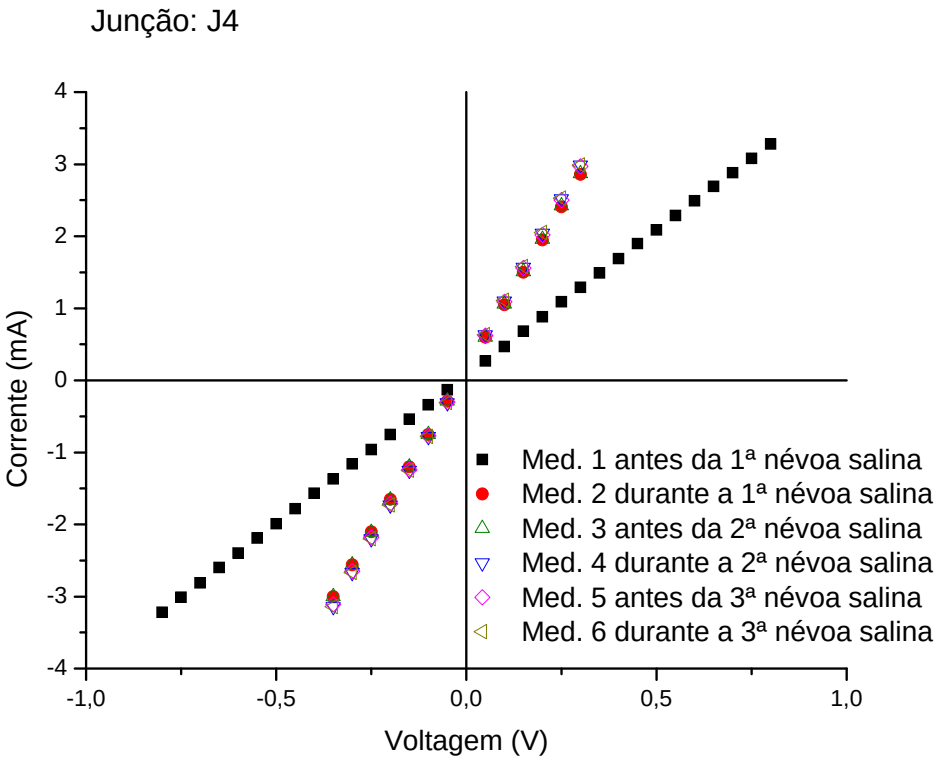


Figura 26 – Resultados de corrente x voltagem à temperatura ambiente na amostra J4 da junção submetida à névoa salina.

Repetindo-se o procedimento para a amostra J4 (Figura 26), o comportamento observado foi o mesmo da amostra J2, a corrente elétrica aumenta na 1ª aplicação da névoa salina e se mantém mesmo aumentando a concentração salina.

5.9 Resistividade da junção

Em um cálculo similar ao realizado para cerâmica, foram obtidos os valores de resistência elétrica para a junção, através das tangentes de cada curva.

A junção apresenta uma resistência elétrica na ordem de kΩ, bem menor quando comparada com a cerâmica, e um comportamento ôhmico bem mais caracterizado, pois os gráficos apresentam comportamento retilíneo (HALLIDAY, et al., 1996), em todas as curvas.

Quando submetida à névoa salina, a junção apresenta um comportamento mais estável do que a cerâmica, porém a resistência elétrica também diminui com névoa salina. No

entanto a influência da névoa salina na resistência elétrica ocorre na primeira aplicação, e permanece constante mesmo aumentando a concentração salina, ou mesmo lavando as peças entre uma aplicação e outra.

A partir dos resultados de resistência elétrica, obtidos através das medidas de corrente em função da voltagem, calculou-se a resistividade da junção. Os valores calculados para resistividade são apresentados na Tabela 9 e na Figura 27.

Tabela 9 – Valores de resistividade calculados para junção.

Condição	Amostra	Resistividade (Ω.cm)
1) temperatura ambiente	J1	$4{,}39.10^{3}$
2) 77K	J1	$3{,}11.10^{3}$
3) após choque térmico	J1	$3{,}18.10^{3}$
4) 24,5ºC antes da 1ª névoa	J2	$6{,}28.10^{2}$
5) 24,5ºC durante a 1ª névoa (5%)	J2	$2{,}26.10^{2}$
6) 25ºC antes da 2ª névoa	J2	$2{,}01.10^{2}$
7) 22,7ºC durante a 2ª névoa (5%)	J2	$2{,}01.10^{2}$
8) 24,5ºC antes da 3ª névoa	J2	$2{,}01.10^{2}$
9) 25ºC durante a 3ª névoa (5%)	J2	$2{,}01.10^{2}$
10) 23,7ºC antes da 4ª névoa (lavagem)	J2	$2{,}01.10^{2}$
11) 25ºC durante a 4ª névoa (10%)	J2	$2{,}01.10^{2}$
12) 25,7ºC antes da 5ª névoa (lavagem)	J2	$2{,}01.10^{2}$
13) 25,9ºC durante a 5ª névoa (20%)	J2	$2{,}01.10^{2}$
14) 23,6ºC antes da 1ª névoa	J4	$6{,}71.10^{2}$
15) 23,7º C durante a 1ª névoa (5%)	J4	$2{,}95.10^{2}$
16) 25,8ºC antes da 2ª névoa	J4	$2{,}95.10^{2}$
17) 24,3ºC durante a 2ª névoa (10%)	J4	$2{,}95.10^{2}$
18) 25,6ºC antes da 3ª névoa	J4	$2{,}95.10^{2}$
19) 26,1ºC durante a 3ª névoa (20%)	J4	$2{,}95.10^{2}$

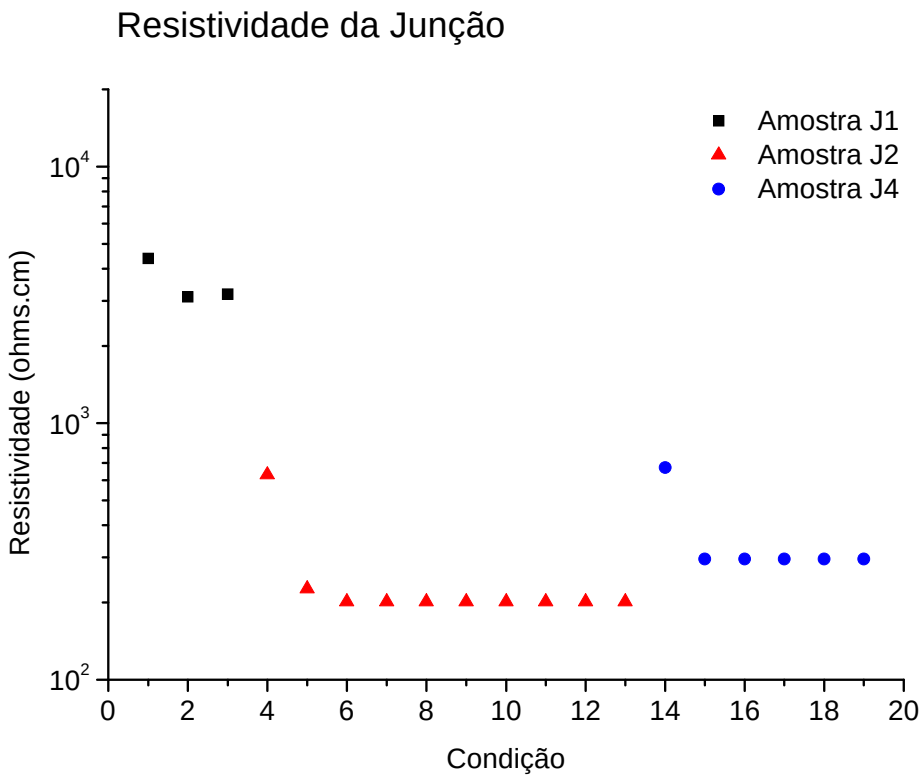


Figura 27 – Resistividade da junção, calculada para as diversas condições em que foram realizadas as medidas de corrente x voltagem. Amostra J1: (1) temperatura ambiente, (2) 77K, (3) após choque térmico; Amostra J2: (4) 24,5ºC antes da 1ª névoa, (5) 24,5ºC durante a 1ª névoa (5%), (6) 25ºC antes da 2ª névoa, (7) 22,7ºC durante a 2ª névoa (5%), (8) 24,5ºC antes da 3ª névoa, (9) 25ºC durante a 3ª névoa (5%), (10) 23,7ºC antes da 4ª névoa (lavagem), (11) 25ºC durante a 4ª névoa (10%), (12) 25,7ºC antes da 5ª névoa (lavagem), (13) 25,9ºC durante a 5ª névoa (20%); Amostra J4: (14) 23,6ºC antes da 1ª névoa, (15) 23,7º C durante a 1ª névoa (5%), (16) 25,8ºC antes da 2ª névoa, (17) 24,3ºC durante a 2ª névoa (10%), (18) 25,6ºC antes da 3ª névoa, (19) 26,1ºC durante a 3ª névoa (20%).

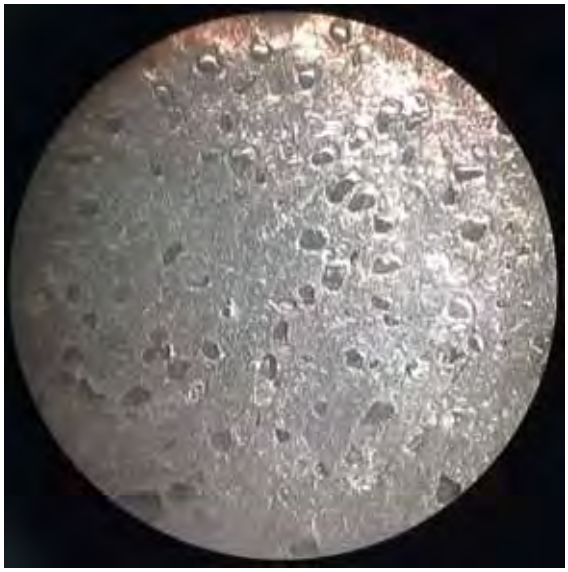
A resistividade da junção diminui quando submetida à névoa salina, de valores da ordem de 6.10^2 ohm.cm para 2.10^2 ohm.cm, porém, mesmo após lavar as amostras, a resistividade permanece na ordem de 2.10^2 ohm.cm. Ao contrário do que ocorre na cerâmica, o efeito da névoa salina na junção é permanente. Partículas provenientes da névoa salina podem não ter sido retiradas quando as amostras foram lavadas (MELLO, et al., 2001). Análises por Microscopia Óptica e também por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizadas antes e após a aplicação da névoa salina e apresentadas na próxima seção, visaram dar indícios da contaminação superficial. Porém, a presença dessas partículas na superfície do material não foi identificada, conforme será discutido.

5.10 Outros resultados

Os resultados de Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análises Térmicas, apresentados a seguir, complementam o trabalho.

5.10.1 Microscopia óptica

Como tentativa de identificar alguma contaminação da superfície das amostras submetidas à névoa salina, foram realizadas análises utilizando um microscópio óptico metalúrgico da marca Thomas Scientific. Algumas das fotografias das imagens registradas no microscópio são apresentadas na Figura 28.



a) J2 (submetida à névoa salina)

b) J3

Figura 28 – Imagens fotografadas no microscópio óptico com um aumento de 50x. (a) amostra da junção submetida à névoa salina (J2); (b) amostra da junção sem exposição à névoa salina (J3).

Na Figura 28(a) é visível a presença de fases diferentes no material da junção submetida à névoa salina (J2). Os pontos mais escuros parecem ser cristais incrustados no material. Como foi identificada na Difração de Raios X, a presença do quartzo é dada como certa na junção, e a informação do fabricante de que o principal componente utilizado na

fabricação da junção é uma “areia”, reforçam a possibilidade de que os pontos mais escuros na imagem sejam cristais de quartzo.

No entanto quando comparadas as imagens das amostras J2 (submetida à névoa salina) e J3 (sem exposição à névoa salina) é difícil afirmar que houve alguma contaminação na junção relacionada à névoa salina. Em J3 também há a presença da fase mais escura, possivelmente identificada como cristais de quartzo, porém em quantidade bem menor.

5.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para que se pudesse obter uma análise mais criteriosa, as amostras foram analisadas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esses resultados, obtidos com diversas magnitudes de amplificação, são apresentados na Figura 29. As amostras utilizadas para esta análise foram: J2 (submetida à névoa salina) e J3 (sem exposição à névoa salina).

Da mesma forma como foram comparadas na Microscopia Óptica, as imagens das amostras J2 (submetida à névoa salina) e J3 (sem exposição à névoa salina) foram comparadas para avaliar se houve alguma contaminação na junção relacionada à névoa salina. Porém, apesar da maior qualidade dessas análises, novamente não foi identificada a presença de contaminantes na superfície da amostra após exposição à névoa salina.

Na Figura 29 é confirmada a presença de fases diferentes no material da junção, indicadas na figura. Essas fases já foram analisadas na Microscopia Óptica e identificadas como sendo possivelmente o quartzo.

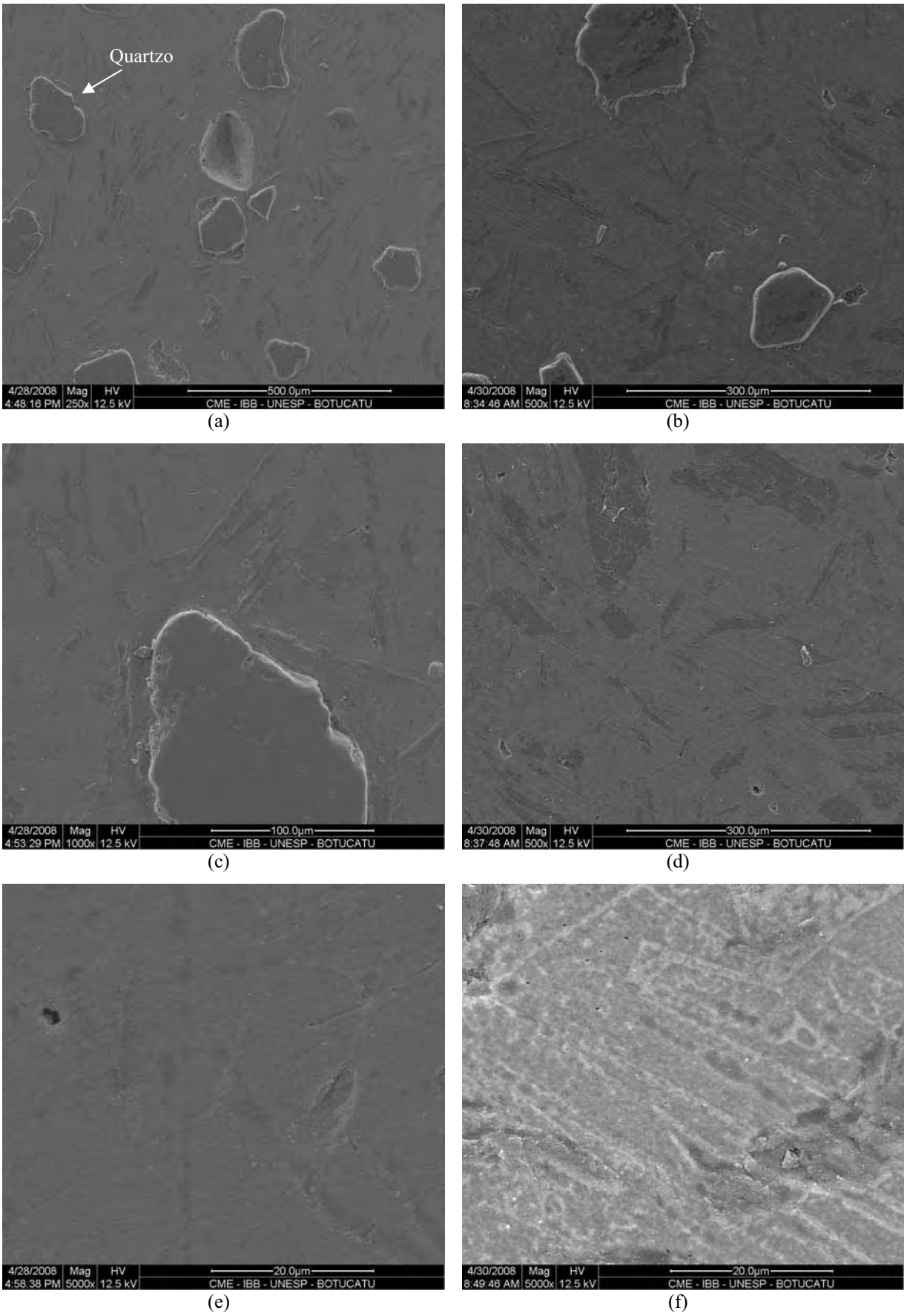


Figura 29 – Micrografias obtidas por MEV: (a), (c), e (e) amostra da junção submetida à névoa salina (J2); (b), (d), (f) amostra da junção sem exposição à névoa salina (J3).

Micrografias apresentadas na literatura (CHINELATTO, et al., 2004), apresentam fases semelhantes, que por sua vez são identificadas como quartzo. A Figura 30 é um exemplo disso.

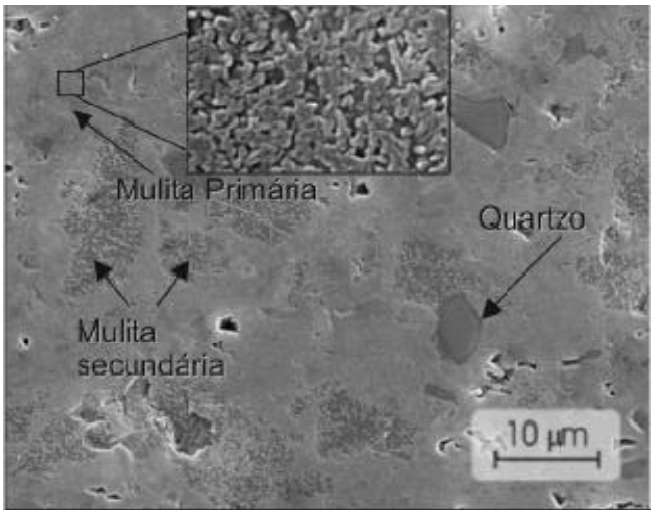


Figura 30 – Micrografia obtida por MEV mostrando as fases cristalinas presentes em uma porcelana elétrica (CHINELATTO, et al., 2004).

Outra micrografia, apresentada na Figura 31, realizada em amostras de um isolador cerâmico também indica a presença de quartzo na composição do material (ISLAM, et al., 2004).

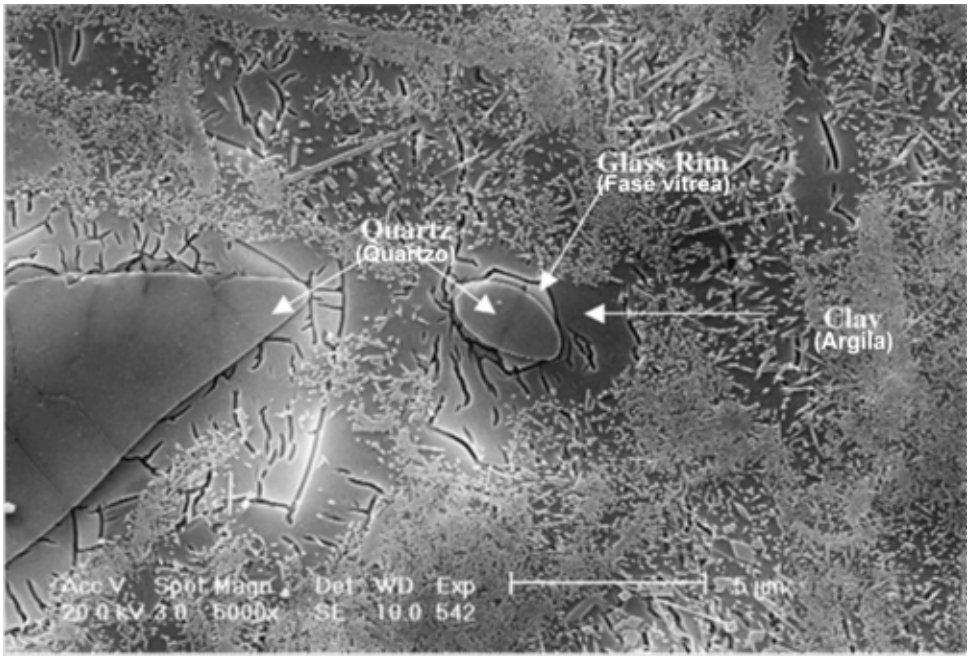
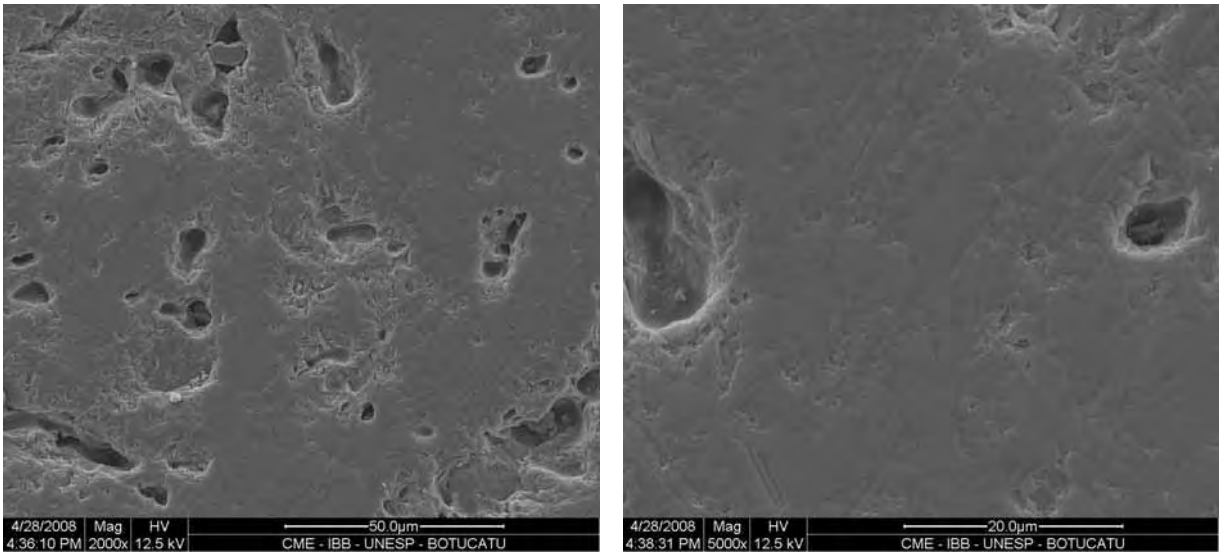


Figura 31 – Imagem de MEV de uma amostra de isolador cerâmico mostrando grãos de quartzo envolvidos em uma matriz vítrea (ISLAM, et al., 2004).

Na cerâmica é possível identificar alguns poros na superfície do material, como pode ser observado na Figura 32.



(a) (b)

Figura 32 – Micrografias: (a) e (b) amostra da cerâmica sem exposição à névoa salina (C1).

Era esperado também que a presença de mulita fosse observada na micrografia da cerâmica, pelo fato de ter sido identificada na Difração de Raios X e citada na literatura. No entanto, infelizmente não foi possível identificar a mulita nas micrografias da cerâmica. Como pode ser observado na Figura 30 e Figura 31, a mulita apresenta grãos pequenos comparados ao quartzo.

5.10.3 Análises térmicas

Foram realizadas medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Térmica Gravimétrica (TGA) no material da cerâmica, com objetivo de identificar possíveis alterações na estrutura do material com a elevação da temperatura. A temperatura inicial foi de 20°C e a temperatura final 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10K/min. Foi utilizada uma amostra de 176,5mg da cerâmica em pó, analisadas através do equipamento para análises térmicas NETZSCH, modelo STA 409.

Os resultados das medidas de DTA e TGA são apresentados na Figura 33.

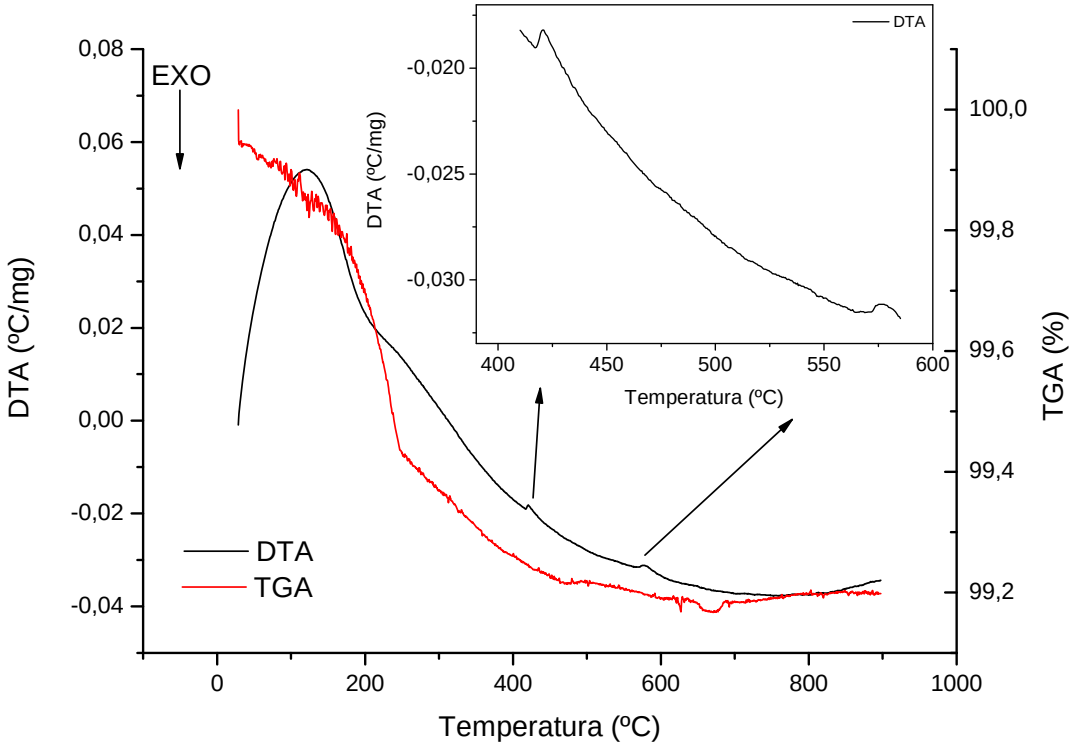


Figura 33 – Análise térmica DTA e TGA da cerâmica. Detalhe: ampliação do resultado de DTA na região de 400 a 600° C para melhor visualização.

A análise de TGA apresenta uma perda de massa de aproximadamente 0,60% entre 20°C e 250°C, que pode estar relacionada à perda de água de umidade. Entre 250°C e 670°C há uma perda de aproximadamente 0,24% que pode estar relacionada à perda de hidroxilas (DELLA, et al., 2001). A análise de DTA apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 120°C, que acompanha a perda de massa observada no TGA, e que pode estar relacionado com a eliminação da água adsorvida fisicamente (DUTRA, et al., 2006; FERRARI, et al., 2000). Outro pico é observado em aproximadamente 420°C, que pode estar relacionado com a formação de metacaulinita, produzida a partir da desidroxilação da caulinita (SANTOS, et al., 2006; CHEN, et al., 2004). E também outro pico em aproximadamente 575°C, que pode estar relacionado à transformação do quartzo α para quartzo β (CHINELATTO, et al., 2004).

Para a junção não foram realizadas as análises térmicas de TGA e DTA porque na faixa de temperatura desejada para realização da análise, a amostra entra em combustão, o que

poderia danificar o equipamento. No entanto foi realizada uma análise de perda de massa por combustão. Para realização desta análise foi utilizada uma balança analítica OHAUS, modelo AS200. A amostra da junção em forma de pó foi pesada antes de ser levada ao forno. O forno foi aquecido a uma temperatura de 300°C, provocando a combustão do material, que queimou até extinguir totalmente o fogo. Após resfriado a temperatura ambiente o material foi novamente pesado. A perda de massa decorrente da combustão foi de 7,9%. Os resultados de Difração de Raios X, apresentados na seção 5.1, comparam os difratogramas para a junção tratada a 300°C e sem o tratamento térmico e identificam o enxofre como sendo o material possivelmente perdido na combustão. Através desta análise de perda de massa por combustão é possível concluir que o enxofre, que foi perdido com a combustão, deve equivaler em torno de 7,9% da massa total do material da junção.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho representa uma proposta de investigação sobre os componentes do isolador de uma Chave Fusível, através de uma análise das fases presentes e a simulação das condições ambientais litorâneas que levam aos danos causados pela névoa salina às propriedades elétricas do isolador da Chave Fusível.

A Difração de Raios X realizada na cerâmica identificou a presença de SiO_2 (Quartzo Alfa), SiO_2 (Quartzo) e $Al_6Si_2O_{13}$ (Mulita), o que corresponde as informações encontradas na literatura, no que concerne a esse tipo de material, que é denominado porcelana elétrica e constituído por grãos grosseiros de quartzo misturados a finos cristais de mulita mantidos juntos por uma matriz vítrea.

Também é importante salientar que um tratamento térmico realizado a 1000°C na cerâmica não causou nenhum deslocamento dos picos, o que significa que a composição original é essencialmente preservada, porém um aumento na intensidade foi verificado.

Resultados de Difração de Raios X no material da junção, levaram à identificação da presença de SiO_2 (quartzo), C (grafite) e S (enxofre). O tratamento térmico realizado nestas amostras conduziu à alterações na estrutura e na composição do material, conforme verificado pela comparação dos difratogramas antes e após o tratamento térmico. A partir de 167°C ocorreu a eliminação do enxofre e a reorganização da estrutura, que pode ser identificada com o surgimento de novos picos relacionados ao quartzo. Uma análise de perda de massa por combustão constatou que o enxofre corresponde a 7,9% da massa total do material da junção.

Com relação às propriedades elétricas, observou-se que a cerâmica apresenta uma resistividade elétrica da ordem de 10^9 ohm.cm, porém, quando exposta a névoa salina a resistividade cai para valores da ordem de 10^4 ohm.cm. Quando retirada a névoa salina a resistividade da cerâmica aumenta para a ordem de 10^7 ohm.cm, porém volta a cair para 10^4 ohm.cm se a névoa for novamente aplicada. O efeito da névoa salina sobre a resistividade da cerâmica ocorre fundamentalmente durante a aplicação.

O material da junção apresenta resistividade elétrica na ordem de 6.10^2 ohm.cm, e diminui para 2.10^2 ohm.cm quando exposta a névoa salina. Quando retirada a névoa salina, a resistividade da junção se mantém em 2.10^2 ohm.cm. Mesmo voltando a aplicar a névoa salina a resistividade permanece constante em 2.10^2 ohm.cm, ou seja, o efeito da névoa na resistividade da junção foi permanente.

Baseado nas medidas elétricas, podemos dizer que o material da junção é o que mais contribui para os danos causados nas propriedades elétricas do isolador da Chave Fusível. A resistividade elétrica no material da junção é muito menor do que a resistividade elétrica da cerâmica, e ainda apresenta uma diminuição significativa e permanente quando submetida à névoa salina.

As medidas de MEV apresentaram diferentes fases contidas no material da junção. Uma fase que apresenta especial destaque nas micrografias, pôde ser comparada com micrografias encontradas na literatura e pode estar relacionada ao quartzo. Infelizmente não houve identificação do efeito superficial da aplicação da névoa salina, conforme se esperava. Acreditamos que um tempo maior de exposição à névoa possa levar a identificação deste efeito através de MEV, o que pode ser uma proposta de trabalho futuro.

Um próximo passo para se entender melhor o problema é a determinação da rigidez dielétrica da cerâmica e do material da junção antes e depois da aplicação da névoa salina. Uma proposta de trabalho futuro é avaliar a perda na rigidez dielétrica em função da concentração e tempo de exposição à névoa salina, e determinar qual a situação crítica em que o funcionamento da Chave Fusível é comprometido, sendo necessária a sua troca. Outra proposta é analisar as reações químicas envolvidas na deposição da névoa salina na superfície dos materiais analisados e o processo de corrosão advindo desta deposição, e se possível propor soluções para evitar esta deposição.

Ainda outra proposta de continuidade do trabalho é repetir as medidas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e as medidas de corrente x voltagem em Chaves Fusíveis deterioradas naturalmente pela névoa salina, ou seja, Chaves Fusíveis retiradas da rede de energia elétrica após algum tempo de exposição. Essa análise da Chave Fusível deteriorada poderá ser comparada aos resultados já obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANDRIANRI, D. e DUARTE, M. G. 2002. Qualificação de Elos Fusíveis e Chaves Fusíveis Base C. *XV Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica - SENDI.* 2002, pp. 1-7.

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. 2008. [Online] 2008. [Citado em: 22 de 04 de 2008.] <http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=79>.

ASKELAND, D. R. e PHULÉ, P. P. 2003. *The Science and Engineering of Materials.* 4ª. Pacific Grove : Thomson B. C., 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7282. 1989. *Dispositivos fusíveis tipo expulsão.* São Paulo : ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8094. 1983. *Material metálico revestido e não revestido - corrosão por exposição à névoa salina.* São Paulo : ABNT, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8124. 1990. *Chaves fusíveis de distribuição (classe 2).* São Paulo : ABNT, 1990.

BRAGANÇA, S. R. e BERGMANN, C. P. 2004. Microestrutura e propriedades de porcelanas. *Cerâmica.* 12 de 2004, Vol. 50, pp. 291-299.

BRASILEIRO, M. I., et al. 2006. Estudo da obtenção de mulita por meio de interações entre o resíduo de caulim e ball-clay sinterizados, e alumina em um processo termicamente ativado. *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.* 2006, pp. 2465-2475.

BUENO, P. R., et al. 2000. Varistores à base de SnO2: estado da arte e perspectivas. *Cerâmica.* 2000, Vol. 46, pp. 124-130.

CALLISTER, W.D. 2002. *Material Science and Engineering a Introduction.* 6ª. Rio de Janeiro : LTC, 2002.

CARVALHO, A. V., SCALVI, L. V. A. e MACIEL JR., J. L. B. 2007. Powder diffraction of components subject to corrosion in Fuse Cutouts with ceramic insulation. *Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology.* 2007, pp. 924-930.

CAVALCANTE, D.G.L., et al. 2006. Identificação de mulita através da caracterização microestrutural de composições formados pela sinterização de resíduo de caulim, ball clay e alumina. *Anais 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.* 2006.

CHAUDHURI, S.P. e SARKAR, P. 2000. Dielectric behaviour of porcelain in relation to constitution. *Ceramics International.* 2000, Vol. 26, pp. 865-875.

CHAUDHURI, S.P., SARKAR, P. e CHAKRABORTY, A.K. 1999. Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution. *Ceramics International.* 1999, Vol. 25, pp. 91-99.

CHEN, C.Y., LAN, G.S. e TUAN, W.H. 2000. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International.* 2000, Vol. 26, pp. 715-720.

CHEN, Y. F., WANG, M. C. e HON, M. H. 2004. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* 2004, Vol. 24, pp. 2389–2397.

CHINELATTO, A. L. e SOUZA, D. P. F. 2004. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura. *Cerâmica.* 03 de 2004, Vol. 50, pp. 62-68.

COSTA, A. C. F. M., et al. 1998. Características elétricas do sistema varistor ZnO.Bi2O3.Co2O 3.MnO2 dopado com Ni2O3. *Cerâmica.* 1998, Vol. 44, pp. 287-288.

COUTINHO, G. E. G. 2007. Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades. *Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais da REDEMAT).* Universidade Federal de Ouro Preto, 2007. 139f.

CRUZ, L.R., FERREIRA, C.L. e LIMA, S.M. 2000. Variações microestruturais em filmes finos de CdTe depositados pelo método de camadas elementares empilhadas e recozidos em presença de CdCl2. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.* 2000, Vol. 19, pp. 12-15.

CULLITY, B. D. e STOCK, S. R. 2001. *Elements of X-ray Diffraction.* 3ª. Rio de Janeiro : Prentice Hall, 2001.

DELLA, V. P., KÜHN, I. e HOTZA, D. 2001. Caracterização de cinza de casca de arroz para o uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química Nova.* 23 de Maio de 2001, Vol. 24, pp. 778-782.

DUTRA, R. P. S., et al. 2006. Avaliação da Potencialidade de Argilas do Rio Grande do Norte – Brasil. *Cerâmica Industrial.* Março/Abril de 2006, Vol. 11, pp. 42-46.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, INC. 2008. Bragg Reflection - Britannica Online Encyclopedia. *Britannica Online Encyclopedia.* [Online] University Phoenix, 2008. [Citado em: 20 de 08 de 2008.] http://original.britannica.com/eb/art-17859/Bragg-diffraction.

FERRARI, K. R., et al. 2000. Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. *Cerâmica Industrial.* 5, 2000, Vol. 2, pp. 53-58.

GENTIL, VICENTE. 1996. *Corrosão.* 3ª edição. Rio de Janeiro : LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

GIROTTO, E. M. e SANTOS, I. A. 2002. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova.* 2002, Vol. 25, pp. 639-647.

HALLIDAY, D., RESNICK, R. e WALKER, J. 1996. *Fundamentos de Física - Eletromagnetismo.* 4ª. Rio de Janeiro : LTC, 1996. Vol. 3.

HAND, R. J., STEVENS, S. J. e SHARP, J. H. 1998. Characterisation of fired silicas. *Thermochimica Acta.* 1998, Vol. 318, pp. 115-123.

INTERNATIONAL ELECTRICAL COMISSION. 1995. *IEC 60672-1.* 1995.

ISLAM, R. A., CHANA, Y. C. e ISLAM, M. F. 2004. Structure–property relationship in high-tension ceramic insulator fired at high temperature. *Materials Science and Engineering B.* 2004, Vol. 106, pp. 132-134.

ISOLADORES SANTANA S/A. 2008. Sobre a empresa: Isoladores Santana S/A. *Site da Isoladores Santana S/A.* [Online] 2008. [Citado em: 20 de Abril de 2008.] <http://www.isoladores-santana.com.br/santana-nova/nav.asp>.

JCPDS-ICDD. 2003. *PCPDFWIN Versão 2.4.* Junho de 2003.

KAHRAMAN, S., et al. 2005. Characterization of silica polymorphs in kaolins by X-ray diffraction before and after phosphoric acid digestion and thermal treatment. *Analytica Chimica Acta.* 2005, Vol. 552, pp. 201-206.

LEE, W.E. e IQBAL, Y. 2001. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society.* 2001, Vol. 21, pp. 2583–2586.

MARTEL, A., et al. 2007. X-ray study of tin oxide films obtained by reactive DC sputtering from a metallic tin target in pure oxygen plasma. *Surface & Coatings Technology.* 2007, Vol. 201, pp. 4659–4665.

MELLO, D. R., et al. 2001. Avaliação do grau de poluição em instalações de transmissão, subestações e distribuição. *Anais do I Citenel.* 11 de 2001.

MELONI, A. E. M., et al. 2003. Desenvolvimento de Novo Isolador Antipoluição com Perfil Aberto. *Anais do II Citenel.* 2003, pp. 67-72.

MOHOLKAR, A.V., et al. 2007. Properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films on glass substrates of different thickness. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2007, Vol. 68, pp. 1981–1988.

PORTELLA, K. F., et al. 1997. Caracterização de materiais empregados em isoladores de porcelana, tipo pedestal, utilizados na COPEL desde 1980. *EM – Eletricidade Moderna.* 1997, Vol. 277, pp. 322-332.

PORTELLA, K. F., et al. 2008. Efeitos da poluição atmosférica (litorânea e industrial) em isoladores da rede elétrica da região metropolitana de Salvador. *Química Nova.* 2008, Vol. 31, pp. 340-348.

PORTELLA, K. F., et al. 2003. Reciclagem secundária de rejeitos de porcelanas elétricas em estruturas de concreto. *Anais do II Citenel.* 2003, pp. 570-574.

PORTELLA, K. F., et al. 2006. Reciclagem secundária de rejeitos de porcelanas elétricas em estruturas de concreto: determinação do desempenho sob envelhecimento acelerado. *Cerâmica.* 2006, Vol. 52, pp. 155-167.

SAINZ, M. A., et al. 2000. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society.* 2000, Vol. 20, pp. 403-412.

SÁNCHES, E. 1997. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. *Cerâmica Industrial.* 1997, Vol. 2, pp. 32-40.

SANTOS, H. S., et al. 2006. Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. *Cerâmica.* 2006, Vol. 52, pp. 125-137.

SHAW, L. L. S., et al. 2000. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions. *Surface and Coatings Technology.* 2000, Vol. 130, pp. 1-8.

SOUSA, F. J. P., NEVES, W. F. e ALARCON, O. E. 2004. Estudo da viabilidade de obtenção de isoladores elétricos a partir de resíduos de esmaltação. *Cerâmica.* 2004, Vol. 50, pp. 217-224.

SOUZA, T. H., ZARA, A. J. e PIANARO, S. A. 2007. Propriedades elétrica no sistema varistorZnO.Li2O.BaO. *Publicatio UEPG.* 04 de 2007, Vol. 13, pp. 17-23.

TOPALIS, F.V., GONOS, I. F. e STATHOPULOS, I. A. 2001. Dielectric behaviour of polluted porcelain insulators. *IEE Proc.-Gener. Transm. Distrib.* 2001, Vol. 148, pp. 269 - 274.

UENO, S., et al. 2005. Water vapor corrosion of mullite containing small amount of sodium. *Ceramics International.* 2005, Vol. 31, pp. 177-180.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. 2008. LCM - Laboratório de Caracterização Microestrutural. [Online] 2008. [Citado em: 27 de Julho de 2008.] <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/>.

VIEIRA, C. M. F., et al. 2006. Porcelana Elétrica com Resíduo da Serragem de Rocha Ornamental, Parte 1: Evolução Microestrutural, Propriedades Físicas e Mecânicas. *Revista Matéria.* 2006, Vol. 11, pp. 427-434.

WANG, N. W., et al. 2007. Heat treatment of nanostructured thermal barrier coating. *Ceramics International.* 2007, Vol. 33, pp. 1075–1081.

APÊNDICE A

Um método para medidas de capacitância

A forma como as amostras da cerâmica e da junção foram preparadas, sugerem a comparação com um capacitor de placas paralelas, sendo a pintura de prata condutora as placas paralelas e a cerâmica ou a junção o dielétrico do capacitor. Devido às dificuldades em se medir a capacitância diretamente, optamos pela construção de um circuito RC. O eletrômetro usado neste experimento é projetado para medir com precisão baixos valores de carga (até 20nC), impossibilitando medir a carga de equilíbrio da amostra. Através do circuito RC, montado com uma resistência conhecida e a amostra no lugar do capacitor, é possível estimar a capacitância da amostra (HALLIDAY, et al., 1996), e por sua vez calcular a constante dielétrica do material, conforme a seqüência apresentada a seguir.

Foi montado um circuito RC de acordo com a Figura A 1, utilizando um resistor de 8,3MΩ e a amostra da cerâmica, assumida no circuito como o capacitor. Medidas de carga em função do tempo foram realizadas utilizando-se um Eletrômetro Keithley modelo 617, aplicando-se uma tensão de 1V, gerada pelo próprio aparelho.

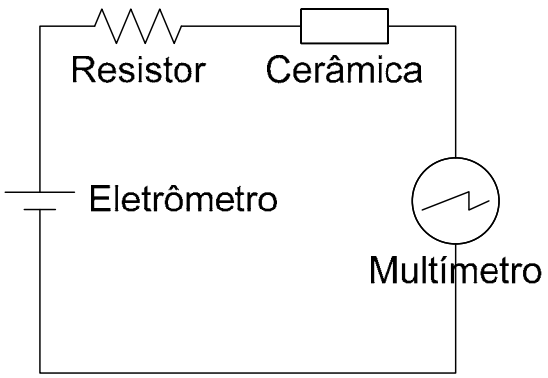


Figura A 1 – Circuito RC para medidas de capacitância na amostra de cerâmica.

A carga q pode ser determinada através da Equação A 1 (HALLIDAY, et al., 1996):

$$q = CV(1 - e^{-\tau/RC})$$ **Equação A 1**

Onde C é a capacitância, V é diferença de potencial aplicada, R é a resistência, e τ é o tempo de carga do capacitor (HALLIDAY, et al., 1996).

Um exemplo de resultado das medidas de carga em função do tempo é apresentado na Figura A 2:

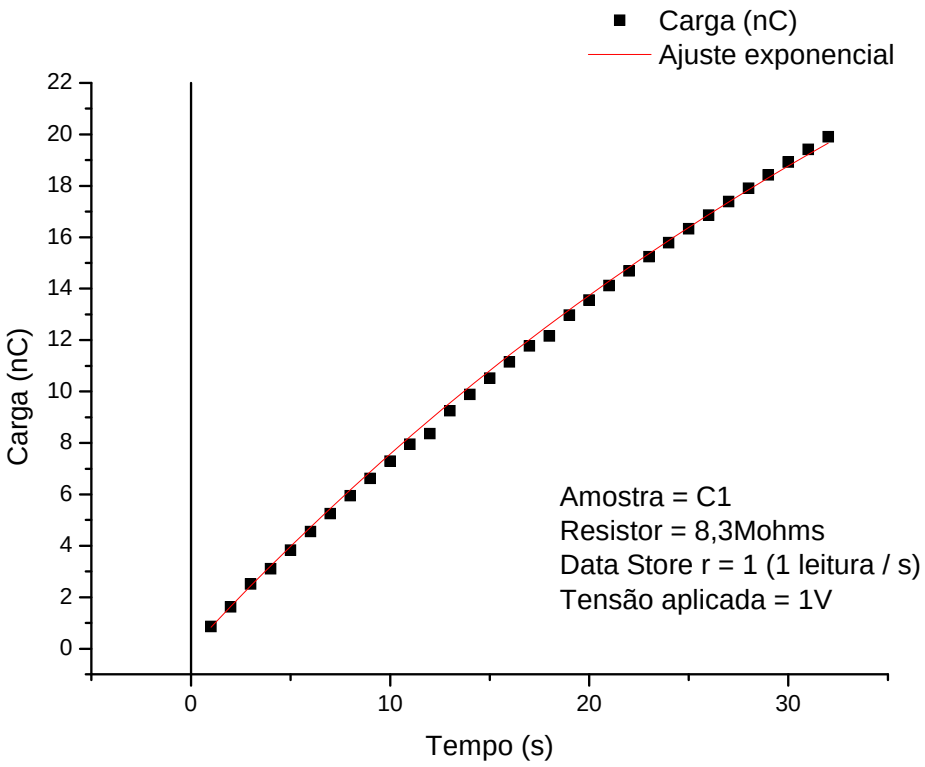


Figura A 2 – Resultado das medidas de carga em função do tempo, realizadas na cerâmica e ajuste teórico (curva vermelha).

Através de um ajuste exponencial realizado no gráfico de carga em função do tempo, foi possível determinar a Equação A 2, que descreve o comportamento da carga.

$$q = 41(1 - e^{-\tau/49})$$ **Equação A 2**

Um capacitor atinge 63% de sua carga final (equilíbrio) quando o tempo τ é igual ao produto RC. Fazendo $\tau = RC$ na Equação A 2 podemos determinar este valor.

$$q = 41(1 - e^{-1}) = 25{,}83nC$$ **Equação A 3**

No entanto a capacitância é dada pela Equação A 4 (HALLIDAY, et al., 1996):

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} = \frac{25{,}83nC}{1V} = 25{,}83nF$$ **Equação A 4**

Através das dimensões da amostra e da capacitância, a constante dielétrica pode ser calculada pela Equação A 5 (HALLIDAY, et al., 1996):

$$k = \frac{C.d}{A.\epsilon_0}$$ **Equação A 5**

Onde d é distância entre as placas do capacitor, A é a área da placa do capacitor e ϵ_0 é constante de permissividade elétrica no vácuo.

Valores obtidos para nossas amostras através deste método são muito altos, quando comparados com a literatura (CHINELATTO, et al., 2004), o que pode significar que os fatores geométricos estão interferindo. Assim, uma proposta é diminuir as dimensões da amostra e trabalhar em conjunto com medidas de impedância. Outra possibilidade é que devido ao fato do instrumento não medir até a carga de equilíbrio da amostra, o ajuste teórico realizado na curva de carga x tempo pode não estar representando o comportamento real próximo à carga de equilíbrio. Por outro lado, a constante dielétrica é diretamente proporcional a capacitância, então para alcançar o valor da constante dielétrica encontrado na literatura, a capacitância deveria ser da ordem de pF.

Esperamos que este método para se medir a capacitância possa contribuir numa possível continuidade do trabalho, pois permite a determinação das constantes dielétricas da cerâmica e do material da junção, agregando mais esta informação às propriedades elétricas dos materiais analisados.