

Estudo da condutividade elétrica de vidros de isoladores de linhas de transmissão HVDC dopados

Thiago H. S. Bossa¹, Nora Díaz-Mora¹, Sílvio Buchner², Murilo C. Crovace³,
Paulo C. Soares Jr.², Carlos M. Lepiensi²

¹Laboratório de Materiais (LaMat) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

²Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos (LabNano)
– Universidade Federal do Paraná

³Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) – Universidade Federal de São Carlos
thiagohenrique@yahoo.com.br, noradiaz@unioeste.br, silvio@fisica.ufpr.br,
murilocc@yahoo.com.br, pcssoaresjr@yahoo.com, lepiensm@fisica.ufpr.br

Abstract. *In the present work, the electrical conductivity of doped HVDC insulator glasses was determined using the impedance spectroscopy method in a temperature range of 350-550°C. The glass transition temperature (T_g) of these glasses was also verified through a Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis.*

Resumo. *Neste trabalho, a condutividade elétrica de vidros de isoladores HVDC dopados foi determinada pelo método de espectroscopia por impedância numa faixa de temperatura de 350-500°C. Também foi verificada a temperatura de transição vítrea (T_g) através de análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).*

1. INTRODUÇÃO

Os mecanismos de cristalização e de condutividade elétrica de materiais cerâmicos vêm sendo amplamente estudados pelo meio científico com o intuito de produzir materiais mais sofisticados e de alta aplicabilidade industrial. Essas aplicações atualmente envolvem materiais avançados, que possuem tanto composições como propriedades inovadoras como as cerâmicas optoeletrônicas [Graça 2006] (apresentam propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétrica) fibras óticas e bio-sensores [Sural 2001, Fasquelle 2007], e eletrólitos sólidos [Mariappan 2006], termistores e chaves de alta amperagem [Ivon 2007], dielétricos aeroespaciais [Chang 2005], entre outros. No entanto, existem os materiais de aplicação tradicional, que possuem composições mais comuns e de menor custo, porém, igualmente importante, como os isoladores elétricos utilizados em linhas de transmissão.

Uma vez que o sistema de transmissão de energia elétrica deve ser de alta confiabilidade e baixo custo, os isoladores elétricos devem oferecer ao sistema de transmissão um isolamento elétrico com baixíssima taxa de falhas.

Especialmente em linhas de transmissão de corrente contínua a literatura retrata que a taxa de falhas de isoladores é bem mais elevada do que as taxas apresentadas pelos isoladores de corrente alternada sob tensão e condições de operação equivalentes [Crusiu 1987, Peixoto 1988]. Estes autores afirmam que isoladores sob tensão CC possuem taxas de falhas de 10 a 25 vezes maior que isoladores de sistemas CA [Peixoto 1988].

Conforme Lepienski (1991), em isoladores de alta tensão de corrente contínua (HVDC) de composição 63%SiO₂-6%CaO-8%Na₂O-12%K₂O-4%Al₂O₃-4%BaO, foi verificado o fenômeno da migração iônica, que é uma das causas da grande taxa de falhas de isoladores de corrente contínua.

Em relação às propriedades mecânicas de isoladores vítreos, verificou-se que os vidros do sistema 62%SiO₂-11%CaO-10%Na₂O-7%K₂O-5%Al₂O₃, que são utilizados também na fabricação de isoladores elétricos de alta tensão, podem ter seus valores de dureza melhorados [Castilha 2003, Díaz Mora 2005]. Nesses estudos, foi verificado que quando amostras desta composição são tratadas termicamente a 640°C por diversos tempos, ocorre a cristalização superficial desse vidro juntamente com um aumento significativo da respectiva microdureza, quando comparado com os vidros comerciais não tratados termicamente.

Com base nesses resultados e com o intuito de desenvolver um isolador com melhores características mecânicas e elétricas em relação a um isolador comercial, estão sendo estudadas aqui as características de algumas composições modificadas com óxido de TiO₂, CeO₂ e ZrO₂ e estudos de cristalização para essas composições modificadas estão sendo realizados. Neste trabalho serão apresentados resultados das medidas de condutividade elétrica.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Condutividade em vidros

O processo de condução, nos vidros e na cerâmica utilizados usualmente nos isoladores de alta tensão é predominantemente iônico. A condutividade elétrica dos vidros é uma propriedade muito sensível as variações de composição. Assim, o tipo e a quantidade de óxidos alcalinos é o fator predominante na condutividade em vidros que contenham óxidos alcalinos. Os portadores de carga, nesse caso são os íons Na⁺ e K⁺, sendo que a mobilidade desses íons alcalinos é muito maior que a dos demais elementos que formam o vidro, em todas as temperaturas de interesse [Kingery 1976].

Foi verificado também que materiais iônicos, neste caso os vidros, possuem uma condutividade que depende fortemente da temperatura. A literatura [Campos 2002, Rodrigues 2004, Márcio 2000, Heike 2004] retrata que a condutividade é, para grande maioria dos materiais iônicos, uma função da temperatura que segue o comportamento de Arrhenius com as seguintes equações:

σ – condutividade elétrica

σ_0 – termo pré-exponencial

E_A – energia de ativação

k_B – constante de Boltzmann

T – temperatura

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1)$$

A energia de ativação (E_A) é a barreira energética para a condutividade dependente do movimento dos íons no vidro. Pode ser obtida a partir da determinação da condutividade medida em diferentes temperaturas.

É importante notar que com o aumento da temperatura, há um acréscimo na condutividade. Isto ocorre porque a temperatura tem uma influência diretamente proporcional nas vibrações da rede que, conseqüentemente, aumenta a capacidade de condução do vidro.

3. METODOLOGIA

3.1 Fusão do vidro

As composições foram fundidas em cadinho de Pt num forno da marca Deltech do LAMAV-UFSCAR (Laboratório de Materiais Vítreos) este foi programado de forma que as composições fossem fundidas a uma temperatura de 1550 °C por um tempo de 2h. Uma vez atingido esse tempo necessário para homogeneização do material o cadinho foi retirado do forno e o vidro foi vertido entre duas placas metálicas para se obter um resfriamento rápido.

A partir da composição comercial (63%SiO₂-6%CaO-8%Na₂O-12%K₂O-4%Al₂O₃-4%BaO-2,5%MgO), foram fundidas 3 amostras com adições de 3% em massa de dopantes como TiO₂, CeO₂ e ZrO₂ respectivamente, além de uma composição comercial sem dopantes para grau de comparação.

3.2 Determinação da temperatura de transição vítrea

Para determinar a faixa de transição vítreas dessas composições foram realizadas medidas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura, DSC (Differential scanning calorimetry). Esta é uma técnica termo-analítica na qual a diferença entre a quantidade de calor requerido para aumentar a temperatura de uma amostra e uma referência são medidas.

O princípio básico desta técnica é que, quando a amostra passa por uma transformação física como uma transição de fase por exemplo, mais ou menos calor precisa fluir para a amostra do que para a referência para manter ambas a mesma temperatura. Quanto mais ou menos calor é requerido pela amostra determina se o processo é exotérmico ou endotérmico.

Com essa técnica é possível detectar fenômenos exotérmicos tais como a temperatura de transição vítrea (T_g) desses vidros e a partir daí definir temperaturas de

tratamento térmico das amostras de modo a promover cristalização superficial nas amostras.

As medidas de DSC também foram realizadas no LAMAV conforme o seguinte procedimento: seleciona-se uma amostra limpa com álcool etílico absoluto, de aproximadamente 3 gramas que é triturada manualmente em um pistilo de ágata até obter o aspecto de "açúcar cristal". Dessa amostra moída, retira-se aproximadamente 30 mg para a análise de DSC. Insere-se então a pequena quantidade de amostra no equipamento de DSC, e procede-se a varredura do equipamento que trabalha na faixa de 35 °C a 1200 °C.

3.3 Medições de condutividade

As medidas de condutividade elétricas dos vidros foram obtidas pela técnica *de espectroscopia de impedância*. Esta técnica consiste em aplicar uma tensão alternada nos terminais de um material e exibe um gráfico de impedância no plano complexo. Esse método é comumente utilizado para medir características elétricas de materiais iônicos, pois permite a determinação tanto da resistividade quanto da permissividade elétrica do composto, sendo verificada a resposta em frequência das características dielétricas desse material.

Através dessa técnica também pode ser analisado o desempenho elétrico do material em função temperatura, através da realização de várias medições em temperaturas diferentes. Esses dados permitem inferir quais as influências que determinado elemento presente na composição do material tem na resposta deste aos estímulos elétricos.

O vidro produzido foi cortado em amostras quadradas de aproximadamente 1 cm² com espessura de 2 mm desbastadas com lixas de granulometria #600. Posteriormente, as faces lixadas foram recobertas com platina pulverizada por sputtering, a fim de fazer contato com os eletrodos.

Para a determinação da condutividade foi utilizado o analisador de impedância modelo HP 4192A instalado no LAMAV, que possui uma gama de frequência entre 0,1–10⁷ Hz, sendo as medidas realizadas num intervalo de temperatura de 350°C até 500°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Temperatura de transição vítrea

Para a caracterização do vidro da varredura por DSC (Diferencial Scanning Calorimetry) foi obtida a figura 1.

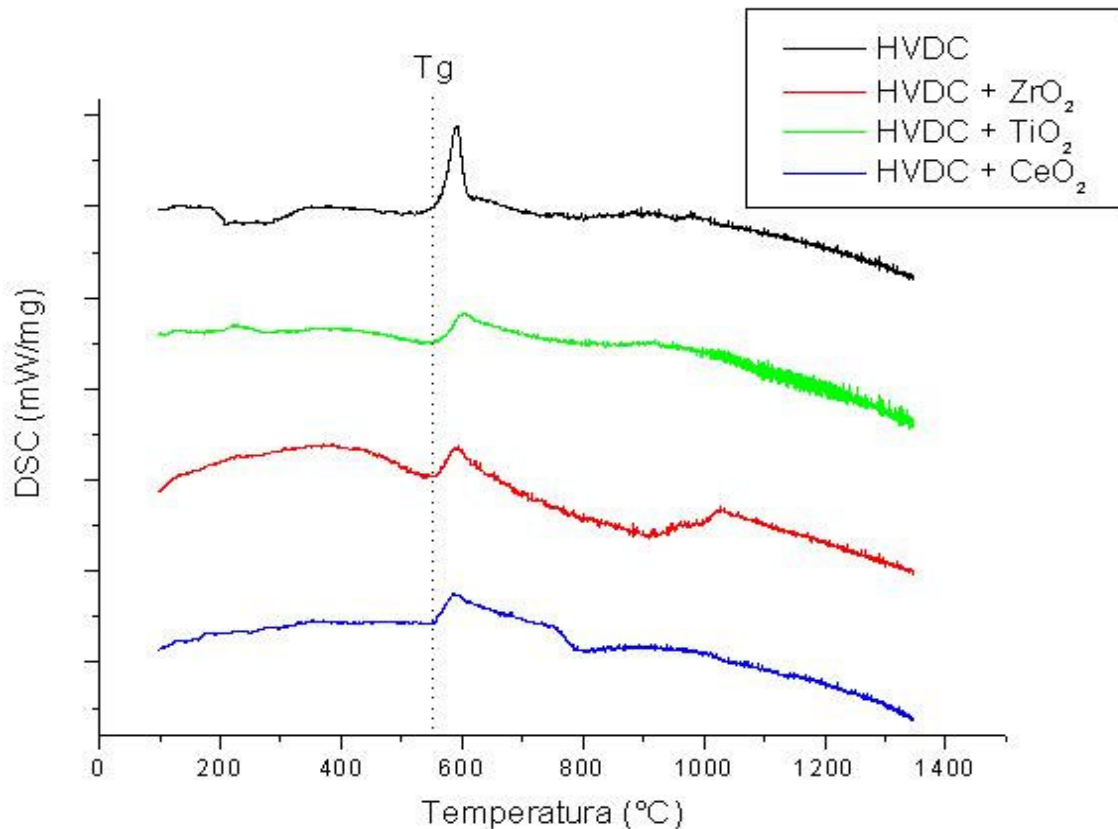


Figura 1 – Medidas da temperatura de transição Vítreas das amostras

Pela análise dos resultados mostrados na Figura 1, observa-se que a Tg está situada por volta de 550°C, definindo assim a faixa ótima de tratamento térmico para re-cristalização. Não há diferenças significativas na temperatura de transição vítrea entre as composições estudadas, uma vez que o pico principal de cada composição está muito próximo de 600°. Desta forma verifica-se que os agentes dopantes utilizados nas diversas composições do vidro base não alteraram significativamente Tg. Pode-se afirmar que para estudar a capacidade de cristalização destas composições bem como a influência dos dopantes nesse fenômeno, é recomendável utilizar temperaturas de tratamento térmico semelhantes as utilizadas em estudos prévios do vidro comercial base [Castilha 2003, Díaz Mora 2005].

Estudos exploratórios de cristalização para essas composições estão atualmente em andamento e não serão abordados neste trabalho.

4.2 Condutividade

A figura 2 apresenta a variação da condutividade elétrica, σ , em função da temperatura para os vidros de composições modificadas com óxido de TiO₂, CeO₂ e ZrO₂ e vidro de composição comercial estudados aqui.

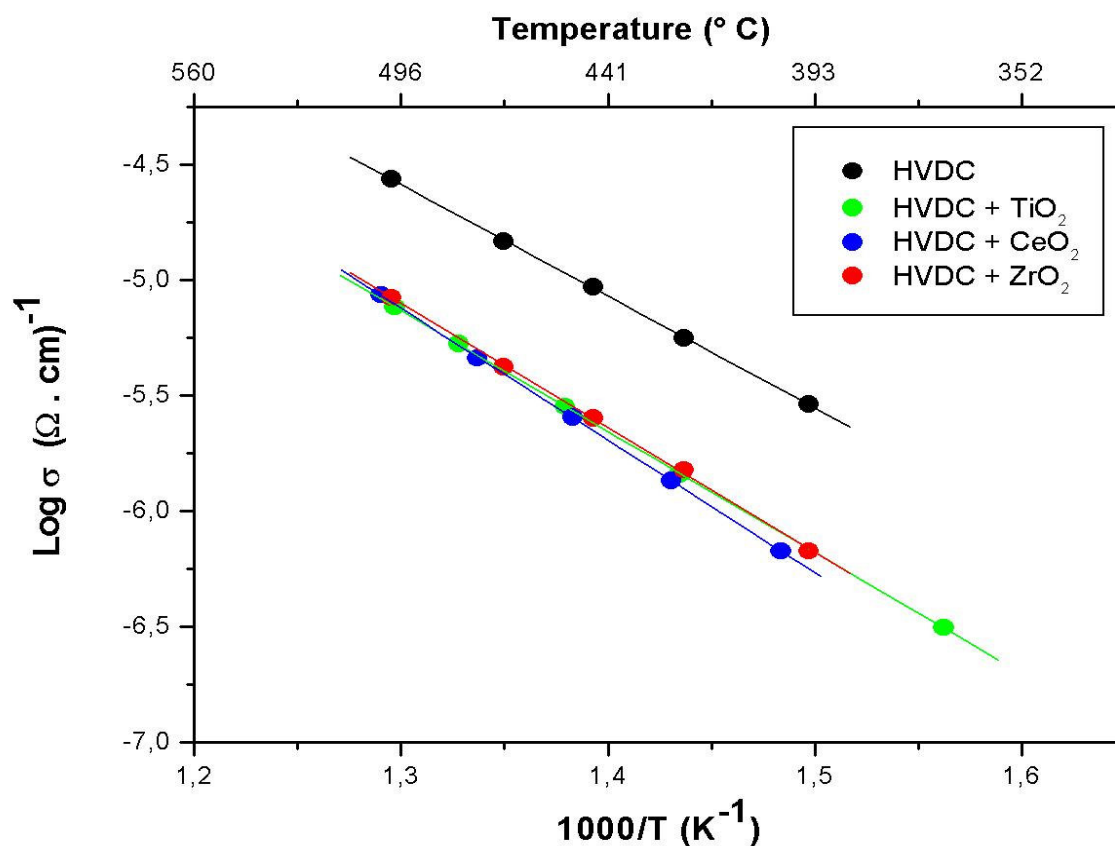


Figura 2 – Variação da condutividade elétrica, σ , em função da temperatura para cinco composições de vidros.

A partir dos resultados mostrados na figura 2 verifica-se que a condutividade pode ser expressa pela equação 1 e pode obter-se a energia de ativação e o termo pré-exponencial, parâmetros referentes a equação da condutividade elétrica desses vidros. É também possível fazer uma estimativa da condutividade na temperatura ambiente (σ_N). Na tabela 1 constam esses valores.

Tabela 1. Dados quantitativos de condutividade elétrica

Composição	E_A (eV)	$\sigma_N(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
HVDC puro	0,96	$3,86 \times 10^{-15}$
HVDC + 3% ZrO ₂	1,07	$8,93 \times 10^{-17}$
HVDC + 3% TiO ₂	1,04	$1,72 \times 10^{-16}$
HVDC + 3% CeO ₂	1,13	$1,83 \times 10^{-17}$

Verifica-se que a energia de ativação para os vidros dopados são significativamente maiores que a respectiva energia do vidro comercial, conferindo a esses uma condutividade elétrica a temperatura ambiente superior em 1 à 2 ordens de grandeza.

Conforme citado por Lepienski (1991), decrescendo a quantidade de sílica e adicionando-se óxidos como CaO, MgO, BaO ou PbO a uma composição ternária, ocorre uma diminuição da condutividade, pois esses íons podem obstruir os caminhos da migração através da rede [Kingery 1976]. Assim, o aumento de resistividade com a inclusão dos óxidos TiO₂, ZrO₂ e CeO₂ podem ser justificado por um mecanismo semelhante em que os agentes dopantes seriam os sais mais pesados, que bloquearia os caminhos utilizados para a condução elétrica pelos íons móveis.

CONCLUSÃO

Os resultados do DSC mostraram que os vidros com composição semelhantes aos usados em isoladores de alta tensão e dopados com TiO₂, ZrO₂ e CeO₂, não apresentaram diferença significativa na temperatura de transição vítrea, sugerindo uma temperatura de tratamento semelhante a utilizada em trabalhos anteriores com o vidro base.

A condutividade dos vidros dopados com TiO₂, ZrO₂ e CeO₂ diminuiu significativamente demonstrando que até este ponto do desenvolvimento do trabalho, existem fortes indícios de que a utilização dessas composições melhoraria substancialmente o desempenho elétrico de um isolador.

REFERÊNCIAS

- Graça, M. P. F., Ferreira da Silva, M. G., Sombra, A. S. B., Valente, M.A. (2006) “Electrical and dielectric properties of SiO₂-Li₂O-Nb₂O₅ glass and glass-ceramics obtained by thermoelectric treatments”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 p.5199-5204
- Sural M. and Ghosh A. (2001) “Ionic conductivity and relaxation in ZrF₄-BaF₂-YF₃ glasses: effect of substitution of BaF₂ by NaF”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 291 p.127-131.
- Fasquelle, D., Carru, J., Renard, C. (2007) “Electrical characterizations of silver chalcogenide glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 p.1120-1125
- Mariappan C.R. and Govindaraj G. (2006) “Electrical properties of A_{2.6+x}Ti_{1.4-x}Cd(PO₄)_{3.4-x} (A = Li, K; x = 0.0-1.0) phosphate glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 p. 2737-2745.
- Ivon, A.I., Chernenko, M. and Kolbunov, V.R. (2007) “Phase composition, microstructure and conductivity of (85- α)VO₂-15(Vanadium-Phosphate-Glass)- α Cu glass-ceramics”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 p.1521-1528.
- Chang, L. and Chiou, B. (2005) “Electrical Behavior of BaO-Nd₂O₃-Sm₂O₃-TiO₂ with Glass/Oxide Additives Analyzed by Impedance Spectroscopy”, *Journal of Electroceramics*, 15, p.75-81.
- Crusius, R. L., Assunção, L. A. R., e Nigri, A. I. (1987) “Desempenho de isoladores na linha de Transmissão de Corrente contínua 600V” IX SNPTEE - Seminário Nacional

de Produção e Transmissão de Energia Elétrica. Grupo III – Linhas de Transmissão (GLT) – BH/GLT/03 – Belo Horizonte, Minas Gerais.

Peixoto, C. A. O., Marrone, G., Pargamim, L. e Carrara, G. (1988) “Failure of Transmission Line Cap and Pin Insulators under DC Stresses”, IEEE Transactions on Power Delivery, vol.3, n.2, p.776-782.

Lepienski, C. M. (1991) “Aplicação do método do pulso de pressão inducido por laser no estudo da migração iônica em vidros” Tese de doutorado, COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro.

Castilha, R. Faesarella, A.S. E Díaz-Mora V. N (2003) "Estudo Preliminar do aumento da resistência Mecânica de Isoladores de Vidro via Cristalização Superficial", X ERLAC Décimo Encontro Regional Latino Americano da CIGRE. X/PI-15.2. Puerto Yguazú - Argentina, p.18-22.

Araujo, S., Díaz Mora, N., Mikowski, A., Soares Jr., P.C., Lepienski, C.M. (2005) “Effect of Surface Crystallization on the Mechanical properties of glass insulators” Abstracts of III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Maringá.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976) “Introduction do Ceramics”, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2a edição.

Campos, A.A. and Rodrigues, A.C.M. “Effect of Crystallization on the Electrical Conductivity of Lithium Disilicate Glasses”, Glass Science Technology v.75 p.115-120 Suppl. S.

Rodrigues, A. C. M.; Niitsu, G. T.; Zanotto, E. D.; Prado, M. O. And Fokin, V. M., (2004) "Crystallization of $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ -glass monitored by electrical conductivity measurements", Proceedings of XX International Congress on Glass, Japan.

Márcio, L. F. N. (2000) “Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos” Dissertação de mestrado, Instituto de Física – Universidade de São Paulo.

Heike, U. (2004) “Aging and Characterization of Semiconducting Glazes”, Tese de doutorado, Department of Electric Power Engineering – Chalmers University of Technology, Gothenburg, Suécia.