

CONDUTIVIDADE EM VIDRO DE ISOLADOR HVDC DOPADO COM TiO₂, CeO₂ E ZrO₂ PARCIALMENTE CRISTALIZADO

Maycon Aurélio Maran (PIBIC/UNIOESTE/PRPPG), Tiago Sartor, Juliana Fenner Ruas Lucas, Nora Diaz Mora (Orientadora), e-mail: noradiazmora@hotmail.com

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/ Centro de Engenharia e Ciências Exatas

Palavras-chave: vidro, condutividade, cristalização

Resumo:

São apresentadas as medidas de condutividade elétrica de vidro de isolador HVDC dopado com TiO₂, CeO₂ e ZrO₂ parcialmente cristalizado, as mesmas foram realizadas por espectroscopia de impedância. A análise dos resultados confirmou uma diminuição da condutividade para o vidro dopado em relação ao vidro base.

Introdução

A condutividade elétrica em vidros é fortemente relacionada à presença de íons, mais especificamente, no caso do sistema soda-lime-sílica, aos íons alcalinos e alcalinos terrosos, sendo que os primeiros influenciam mais intensamente na condutividade (NATRUP *et al*, 2005).

Essa está relacionada também à temperatura e à concentração daqueles íons, e seu comportamento é usualmente regido pela equação de Arrhenius (KINGERY, 1976):

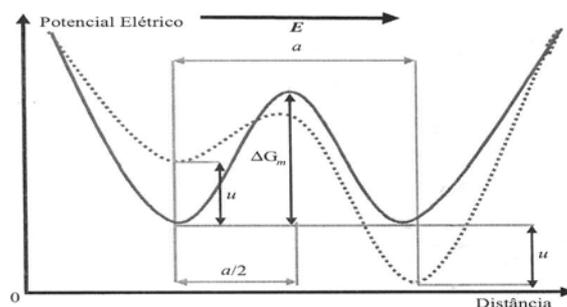
$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (1)$$

σ : é a condutividade ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
 σ_0 : é a condutividade a 0 K ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}$);
 E_A : é a energia de ativação(J);
 T : é a temperatura (K);
 k é a constante de Boltzman que vale $1,38 \times 10^{-23}$ (J/K).

Segundo NASCIMENTO (2000) o movimento de íons em uma rede sujeita à agitação térmica é influenciado pelo campo elétrico aplicado que modifica a distribuição do potencial. O mecanismo de condução de cargas elétricas em vidros sob a ação de um campo elétrico, E, pode ser ilustrado conforme a Figura 1. Na qual se observa que o campo aplicado diminui o valor do poço de potencial em u (linha tracejada), aumentando a probabilidade de ocorrer um salto.

Sendo assim a condutividade é uma característica bastante sensível e qualquer potencial adicional, como aquele gerado por um aumento da temperatura ou por um gradiente químico.

Nos vidros a condução se dá por caminhos preferenciais dentro da matriz –através de vacâncias - que são representadas como poços de potencial. Esses poços de potencial, por um “efeito de memória”, aceitam, preferencialmente, um tipo de íon anteriormente ali alocado mais facilmente do que outro qualquer. Assim íons diferentes tomam caminhos de condução



individuais dentro do vidro não influenciando significativamente na condutividade do outro (MASS *et al*,1992).

Figura 01 - Modificação do potencial devido a um campo elétrico aplicado (FONTE: NASCIMENTO, 2000)

RODRIGUES *et al* (2007) estudando a condutividade, σ , do vidro $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ na temperatura de 770 K, obteve valores de σ da ordem de 3×10^{-5} , 2×10^{-5} e $0,2\times 10^{-5}$ $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ para amostras não cristalizadas, parcialmente cristalizadas e totalmente cristalizadas, respectivamente, notando-se uma diminuição da condutividade com o aumento da cristalização. Isso ocorre devido à modificação estrutural do vidro provocada pela na cristalização.

Neste trabalho, estuda-se a cristalização do vidro de isolador elétrico com composição modificada pela adição de óxidos de TiO_2 , CeO_2 e ZrO_2 , como uma possível rota para a produção de isoladores elétricos com propriedades melhoradas.

Material e Métodos

Fusão do vidro, preparo das amostras e tratamento térmico

A partir da composição vítrea de isoladores comerciais (63% SiO_2 - 6% CaO - 8% Na_2O - 12% K_2O - 4% Al_2O_3 - 4% BaO - 2,5% MgO) foram fundidas em cadinho de Pt três composições, com adições de 3% em massa dos óxidos TiO_2 , CeO_2 e ZrO_2 a uma temperatura de 1550°C , por 2h.

As amostras foram cortadas em cortadeira Struers Miniton, com 2 mm de espessura, desbastadas com lixas de carbeto de silício, SiC , e posteriormente polidas com CeO_2 (1μ) visando a eliminação de riscos e imperfeições nas faces estudadas.

O tratamento térmico das mesmas foi realizado em fornos tubulares á $600^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 48h no Laboratório de Materiais (LaMat/UNIOESTE).

Microscopia ótica das amostras

As amostras foram analisadas por microscopia ótica em microscópio OLYMPUS CX41, instalado no LaMat, antes e após o tratamento, para posterior correlação com a condutividade.

Testes de condutividade

As amostras parcialmente cristalizadas foram submetidas a sputtering com platina e tiveram sua condutividade mensurada numa faixa de 700 a 830 K pelo analisador de impedância modelo HP 4192A que possui uma gama de frequência entre 0,1–10⁷ Hz, instalado no LaMaV.

Resultados e Discussão

Uma análise inicial das amostras por microscopia ótica mostrou que o tratamento térmico aplicado possibilitou a cristalização parcial das amostras. Na Figura 2 são mostrados os resultados das medidas de condutividade em função da temperatura. Comparativamente aos resultados obtidos por BOSSA *et al* (2007), observou-se que a condutividade não variou significativamente com a cristalização superficial, o que vem de encontro aos resultados obtidos por RODRIGUES *et al* (2007).

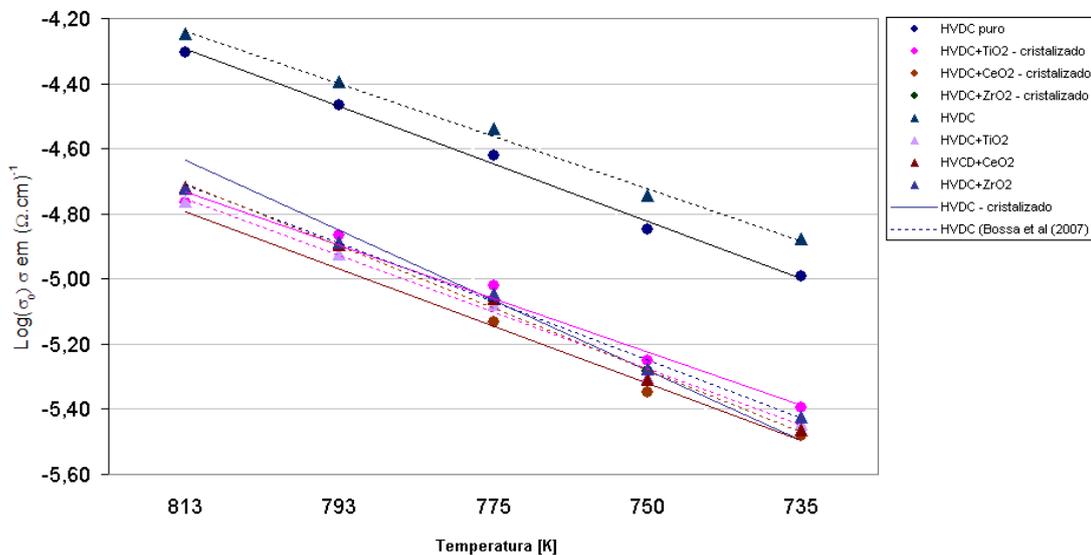


Figura 02 – Condutividade em vidros parcialmente cristalizados em função da temperatura.

Os valores dos parâmetros da equação 1, apresentados na Tabela 1, foram extrapolados utilizando a equação de Arrhenius.

Tabela 1 – Dados quantitativos de condutividade elétrica

	HVDC Comercial	HVDC Comercial + TiO ₂	HVDC Comercial + CeO ₂	HVDC Comercial + ZrO ₂
Ea (eV)	1,05 ± 0,01	1,06 ± 0,06	0,99 ± 0,04	0,993
Log (σ ₀)	2,2 ± 0,1	1,8 ± 0,3	1,3 ± 0,3	1,385
σ _{25C} (Ω.cm) ⁻¹	2,77E-16	7,47E-17	3,61E-16	3,90E-16

Pode-se salientar dos dados obtidos o fato do vidro comercial possuir uma energia de ativação maior que a dos vidros dopados com CeO₂ e ZrO₂. Isso ocorre porque sua condutividade intrínseca (σ₀) é maior que a desses resultando em uma reta com maior inclinação que, quando extrapolada para a temperatura ambiente, apresenta uma condutividade menor.

Embora a adição de alguns óxidos metálicos é promovedora de condutividade, os resultados obtidos aqui indicaram uma leve diminuição da condutividade dos vidros dopados com TiO₂, CeO₂ e ZrO₂, concordando com os resultados obtidos anteriormente para os mesmos vidros por BOSSA

et al (2007). Uma possível causa dessa diminuição seria a forte interação coulombiana desses cátions bivalentes com as cargas negativas na estrutura vítrea, assim, esses íons ficam ligados à estrutura vítrea e devido a suas dimensões atuam como barreiras para os íons condutores (NASCIMENTO, 2000).

Conclusões

A dopagem do vidro de isoladores com óxidos de TiO_2 , CeO_2 e ZrO_2 diminuiu a condutividade das amostras nas temperaturas de teste.

Dentre os vidros testados aquele dopado com TiO_2 apresentou a menor condutividade elétrica. Paralelamente, estudos desenvolvidos com esse mesmo vidro confirmaram um aumento de resistência mecânica provocada pela presença do TiO_2 , sugerindo que essa composição seja uma alternativa para melhorar as propriedades do vidro de isoladores elétricos.

Agradecimentos

Ao LaMaV pela realização dos testes e aos professores Vladimir Fokin e Ana Cândida Rodrigues pela orientação e auxílio durante esses.

Referências

1. NATRUP, F. V; BRACHT, H; MURUGAVEL, S; ROLING, B. Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses *Phys. Chem. Journal*. 2005, v. 7, p. 2279.
2. KINGERY, W. D; BOWEN, H. K; UHLMANN D. R. Introduction to Ceramics, 2nd Edition, John Willey & Sons: New York, 1976.
3. NASCIMENTNO, M. L. F, Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos. Dissertação de mestrado, 2. Instituto de Física. Universidade de São Paulo, São Paulo 2000.
4. MASS, Philipp; BUNDE, Armin; INGRAM, Malcolm D. Ion transport anomalies in glasses. *Physical R. Letters*. 1992, v. 68, p. 3064
5. RODRIGUES, A. C. M; NIITSU, G. T; ZANOTTO, E. D; PRADO, M. O; FOKIN, V. Crystallization of $1Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ glass monitored by electrical conductivity measurements. *J. of Non-Crystalline Solids*. 2007, v. 353, p. 2237.
6. BOSSA, T. H. S; DÍAZ-MORA, N. BUCHNER, S; CROVACE, M. C; SOARES Jr, P. C; LEPIENSKI, C. M. Estudo da condutividade elétrica de vidros de isoladores de linhas de transmissão HVDC dopados. *Congresso da Academia Trinacional de Ciências*. Foz do Iguaçu, 2007.