

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE VIDROS DE ISOLADORES HVDC DOPADOS

Thiago H. S. Bossa, Nora D. Mora

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Foz do Iguaçu – PR

Juliana F. R. Lucas

União Dinâmica de Faculdades Cataratas – UDC – Foz do Iguaçu – PR

thiagohenrique@yahoo.com.br, noradiaz@unioeste.br, juliana_fenner@hotmail.com

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 estudada a cristalização superficial deste vidro quando tratado termicamente nas temperaturas de 600, 650 e 700°C, as quais foram definidas a partir da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) através de análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Palavras-chave: condutividade, isoladores, cristalização.

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, fibras óticas e bio-sensores, eletrólitos sólidos, termistores e chaves de alta amperagem, dielétricos, 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 [1-2]. Estes autores afirmam que isoladores sob tensão CC possuem taxas de falhas de 10 a 25 vezes maior que isoladores de sistemas CA [2].

Conforme Lepiński [3], 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 quando tratados termicamente de maneira a promover cristalização superficial. [4-5].

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

elétricas e de cristalização de algumas composições modificadas com óxido de TiO₂, CeO₂ e ZrO₂.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cristalização superficial

Como conseqüência do seu estado de desequilíbrio termodinâmico, uma substância vítrea possui energia interna mais elevada que no estado cristalino. Quando um vidro é aquecido numa temperatura, T, entre T_g e T_f, o mesmo pode cristalizar porque os átomos adquirem mobilidade para se difundir e as moléculas para se reorientar. Conseqüentemente, o vidro tende a atingir seu estado de mínima energia, que é aquela da sua fase cristalina [6].

Assim, pode-se propiciar cristalização controlada em vidros por tratamento térmico a partir do conhecimento da temperatura de transição vítrea T_g. Neste caso, o mecanismo de cristalização verificado é o de nucleação heterogênea.

Esse mecanismo de cristalização consiste na nucleação preferencial de sítios existentes na superfície do material vítreo. Eles podem ser considerados agentes catalisadores da cristalização, pois diminuem a barreira termodinâmica para transformação da fase vítrea para uma cristalina. Esses sítios são quaisquer tipos de heterogeneidade da superfície (poeira, trincas, bolhas, agentes contaminantes) que propiciam a nucleação e que, quando esgotados (saturados), cessam o processo de cristalização[7].

Baseado nos resultados experimentais de [4-5], foram produzidos vidros de composição semelhante a composição comercial com a adição de pequenas porcentagens de agentes dopantes (óxidos de metais de transição) com o intuito de intensificar o fenômeno da cristalização superficial do vidro.

2.2 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 [8].

A literatura [9] 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:

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

$$\log \sigma = A - \frac{E_A}{k_B T} \quad (2)$$

σ – condutividade elétrica

σ_0 – termo pré-exponencial

E_A – energia de ativação

k_B – constante de Boltzmann

T – temperatura

Uma vez que a partir de um gráfico de condutividade pode-se determinar todos os parâmetros das equações, pode-se inferir qual a condutividade deste material a temperatura ambiente.

3. METODOLOGIA

3.1 Fusão do vidro

As composições foram fundidas em cadinho de platina 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 vítrea dessas composições foram realizadas medidas pela técnica de Calorimetria diferencial de varredura, DSC (Differential scanning calorimetry), sendo esta medida realizada no equipamento de DSC do LAMAV com uma varredura de 50 °C a 1300°C.

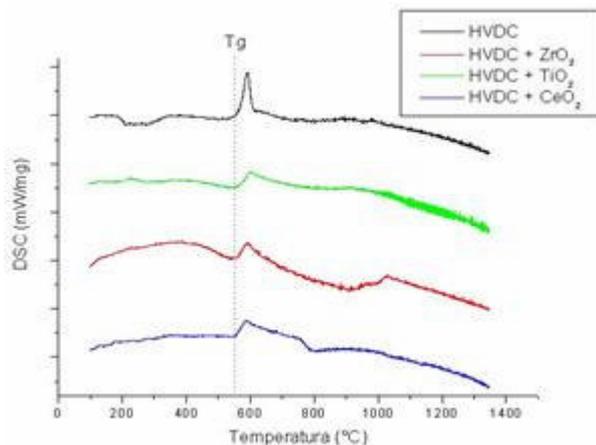


Gráfico 1. Medidas da temperatura de transição Vítrea das amostras

Pela análise do gráfico, observa-se que a Tg esta situada por volta de 570°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,

determinando a resistividade do material. Neste caso foram realizadas várias diversas medições em temperaturas diferentes, de forma a analisar o desempenho elétrico do material em função temperatura.

O vidro produzido foi cortado em amostras quadradas de aproximadamente 1cm² com espessura de 2mm 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 tal, foi utilizado o analisador de impedância modelo HP 4192A instalado no LAMAV, que possui uma gama de frequência entre 0,1–10⁷ Hz num intervalo de temperatura de 350°C até 500°C.

3.4 Tratamento térmico

Outra parte do vidro produzido foi cortada em amostras retangulares de aproximadamente 1cm² com espessura de 2mm e polidas com lixas de alumina de granulometrias #220, #320, #400, #600, #1000, #1200 e com polimento final com CeO₂.

Essas amostras foram tratadas num forno especial tubular Maitec, com ±1°C de precisão, a temperatura de 600°C, 650°C e 700°C por 24h.

Estas temperaturas foram escolhidas devido à análise do gráfico de Tg, desejando cobrir toda a região de cristalização já conhecida da amostra escolhida uma temperatura próxima a Tg e outra mais distante para verificar o efeito da temperatura na cristalização das amostras.

A superfície das amostras tratadas foi analisada no microscópio ótico Olympus CX41 com sistema de luz transmitida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Cristalização

Foi verificado que todas as amostras tratadas a 700°C sofreram polimento a fogo

não contendo nenhum grau de cristalização perceptível. Na temperatura de 650°C, somente a amostra de vidro comercial apresentou nucleação superficial (figura 1). Entretanto, quando tratadas na temperatura de 600°C, todas as amostras dopadas apresentaram uma alta densidade de nucleação com pequenos tamanhos de cristais (figura 2), quando comparado com a amostra de vidro comercial tratada a 650°C. A temperatura de 600°C, a amostra de vidro comercial não apresentou cristalização superficial.



Figura 1. Amostra de composição comercial tratada a 650°C



4.2 Condutividade

O gráfico 2 apresenta a variação da condutividade elétrica, σ , em função da temperatura para os vidros de composições modificadas com óxido de TiO_2 , CeO_2 e ZrO_2 e vidro de composição comercial estudados aqui.

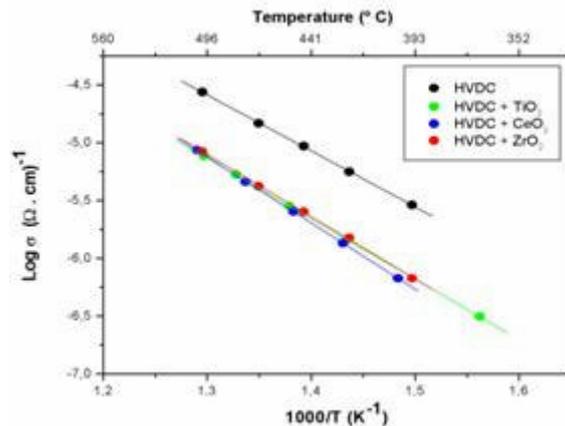


Gráfico 2. Variação da condutividade elétrica, σ , em função da temperatura para cinco composições de vidros.

Das retas de Arrhenius traçadas no gráfico 2 foi obtida a equação da condutividade elétrica desses e estimada a condutividade a temperatura ambiente (σ_N), conforme dados da tabela 1..

Tabela 1. Dados quantitativos de condutividade elétrica

Composição	E_A (eV)	$\sigma_0 \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}^{-1}$	$\sigma_N \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}^{-1}$
HVDC puro	0,416	49,6	$5,00 \times 10^{-6}$
HVDC+3% ZrO_2	0,464	79,4	$1,27 \times 10^{-6}$
HVDC+3% TiO_2	0,451	46,2	$1,25 \times 10^{-6}$
HVDC+3% CeO_2	0,492	201,2	$1,08 \times 10^{-6}$

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 4 vezes menor.

A literatura diz que quando se decresce a quantidade de sílica e adiciona-se óxidos como CaO , MgO , BaO ou PbO a uma composição ternária, resulta numa diminuição da condutividade, pois esses íons podem obstruir os caminhos da migração através da rede [8]. Assim, este aumento de resistividade pode 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.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os vidros de composições dopadas possuem temperatura de tratamento ótimo para cristalização bem inferior ao vidro comercial, sugerindo a utilização dessas composições para verificar desempenho mecânico dessas novas superfícies cristalizadas a temperatura mais baixa.

A condutividade dos vidros dopados 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.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV-UFSCAR) pela utilização dos equipamentos e ao CNPq como órgão financiador da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] R. L. Crusius, L. A. R. Assunção e A. I. Nigri, "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, 1987.
- [2] C. A. O. Peixoto, G. Marrone, L. Pargamim and G. Carrara, "Failure of Transmission Line Cap and Pin Insulators under DC Stresses", IEEE Transactions on Power Delivery, vol.3, n.2, p.776-782, 1988.
- [3] C. M. Lepienski, "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, 1991.
- [4] R. Castilha, A.S. Faesarella e N. Díaz Mora, "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, 2003.
- [5] S. Araujo, N. Díaz Mora, A. Mikowski, P.C. Soares Jr. and C.M. Lepienski, "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, 2005.
- [6] J. M. Fernández-Navarro, "El Vidrio: Constitución, Fabricación, Propiedades", Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, 1985.
- [7] R. Müller, E.D Zanutto and V.M. Fokin, "Surface Crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics" – Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 274, 208 -231.
- [8] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction do Ceramics", John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2a edição, 1976.
- [9] A. C. M Rodrigues, G. T. Niitsu, E. D. Zanutto, M. O. Prado and V. M. Fokin, "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, 2004.