

ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE PORCELANAS ALUMINOSAS SINTERIZADAS EM DIFERENTES ATMOSFERAS

D. H. Piva^{1,*}, R. H. Piva², C. P. Bergmann¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE3M, Porto Alegre, RS, Brasil.

²Universidade Federal de São Carlos, PPGCEM, São Carlos, SP, Brasil.

*diogenes.piva@ufrgs.br

RESUMO

O efeito da atmosfera de sinterização sobre as resistividade elétrica de porcelanas aluminosas foi investigado pelo método de Espectroscopia de Impedância (IS). As amostras foram sinterizadas em diferentes atmosferas (ar, O₂ e CO/CO₂). Difração de raio x mostraram que as fases presentes foram as mesmas para as três condições: Mulita, Quartzo e Coríndon. A resistividade apresentaram valores muito próximos para as três condições. Dois mecanismos de condução foram observados (fase vítrea e interface entre fase vítrea/cristalina). As energias de ativação apresentaram valores muito próximos para as amostras sinterizadas em ar e O₂ (1,00 e 1,01 eV, respectivamente) e levemente superior para a amostra sinterizada em CO/CO₂ (1,03 eV). Assim, porcelanas aluminosas apresentam comportamento elétrico bastante estável em relação as condições de queima.

Palavras-chaves: Porcelana aluminosa, atmosfera de sinterização, Espectroscopia de Impedância.

INTRODUÇÃO

Porcelanas aluminosas tem sido utilizada por anos como isoladores em redes elétricas de alta voltagem⁽¹⁻²⁾. Sua hegemonia em tais aplicações se da devido as suas excelentes estabilidade química e térmica, resistência mecânica, alta resistividade elétrica e baixa perda dielétrica⁽²⁻⁴⁾. Tais propriedades são influenciadas pela composição química e mineralógica das matérias primas bem como as condições de queima (temperatura máxima, patamar de queima, taxa de aquecimento/resfriamento e atmosfera do forno)⁽⁵⁾.

Devido a inúmeras possíveis combinações entre os parâmetros acima mencionados, a produção de isoladores de porcelana requer muitos experimentos, e um grande número de trabalho tem sido relatado⁽³⁻¹²⁾. No entanto, estudos sobre a influência da atmosfera de sinterização sobre as propriedades elétricas são muito escasso.

Com base nisto, este trabalho tem como propósito verificar o efeito da atmosfera de sinterização sobre a resistividade elétrica de porcelana aluminosa. Três atmosferas foram selecionadas para o presente estudo (ar, oxigênio e CO/CO₂). Para a obtenção da resistividade elétrica, Espectroscopia de Impedância (IS) foi a técnica selecionada. Uma vez que IS nos permite separar diferentes processos de relaxação e verificar as contribuições individuais das fases presentes⁽¹³⁾. As fases cristalinas das porcelanas foram adicionalmente caracterizadas pelas técnicas de DRX.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra foi formulada com base em uma composição de porcelana triaxial⁽¹⁾ contendo, (em peso), 30 % de caulim, 30 % de feldspato e 40 % de alumina. A Tabela 1 mostra as análises químicas da formulação, denominada PA, obtidas por fluorescência de raios X (Philips PW 2400).

Tabela 1: Composição química da porcelana aluminosa.

Amostra	Concentração (%p)									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅
PA	57,38	38,84	0,29	0,26	1,74	1,20	0,01	0,03	0,08	0,17

A formulação foi moída em moinho de porcelana, umidificada com 5 % de água e conformada por prensagem uniaxial com pressão de compactação de 125 MPa em moldes cilíndricos (corpos de prova com dimensões de 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura). As amostras foram divididas em três grupos e cada grupo sinterizadas em uma atmosfera (ar, oxigênio e CO/CO₂). Todos os grupos foram sinterizados a 1300 °C com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C.min⁻¹ e patamar de 2 h.

A identificação das fases cristalinas foram realizadas por difração de raios X (Model X'Pert PD, Philips), utilizando tubo de cobre, radiação Cu K α (1.5406 Å), operando em 40 kV and 40 mA, com um passo de 0.05° em um intervalo de ângulo 2 θ de 10 a 80°. Espectroscopia de impedância (IS) foi utilizada para caracterização elétrica das amostras. As superfícies dos discos foram polidas e cobertas com pasta de prata de alta qualidade em ambos os lados, e curada a 400 ° C durante 15min de modo a garantir um bom contacto com o analisador de impedância. As medições foram realizadas entre 300 - 700 ° C em ar atmosférico, com um intervalo de temperatura entre cada medição da impedância de 50 °C. As medições é foram realizados utilizando um analisador de impedância (Metrohm Autolab PGSTAT30 com resposta de freqüência analisador FRA32M) em um range de frequência de 1 MHz a 0,1 Hz e uma voltagem aplicada de 0,5 V. Os dados de impedância foram analisados utilizando o software (Autolab NOVA). A energia de ativação da resistividade elétrica para cada amostra foi calculada a partir da inclinação do $\log_{10}\rho - 1 / T$ curva (300 - 700 °C), através da seguinte equação:

$$W = \text{inclinação} \times 3,303 \times k \quad (1)$$

onde k é a constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5}$ eV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as difrações de raio x das porcelanas sinterizadas em diferentes atmosferas. Todas as amostras apresentaram as fases Mullita, Alumina e Quartzo. Para a amostra sinterizada em ar foi observado um aumento na intensidade do pico da fase mullita e diminuição na intensidade do pico da fase quartzo. As propriedades elétricas foram determinadas por meio de espectroscopia de impedância. A Figura 2 mostra espectros de impedância obtidos a 550 °C para as amostras sinterizadas em O₂ (a), ar (c) e CO/CO₂ (e). As amostras sinterizadas em O₂ e ar apresentaram dois distintos semi-círculos, um em alta e outro em baixa frequência, mostrando que esses materiais possuem dois processos de relaxação distintos. No entanto a amostra sinterizada em CO/CO₂ apresentou somente um semi-círculo a alta frequência. Os primeiro semi-círculos é devido à contribuição de portadores de carga que respondem a elevada frequência, neste caso íons móveis na fase vítrea (Na⁺, K⁺), enquanto o semi-círculo a baixa frequência é devido à contribuição de portadores de carga sendo bloqueados na interface entre duas fases, nesse caso fase vítrea e fase cristalina (mullita, quartzo, coríndon). O modelo

usado para descrever o complexo de impedância e o circuito equivalente das amostras aqui estudada é apresentado na Figura 3.

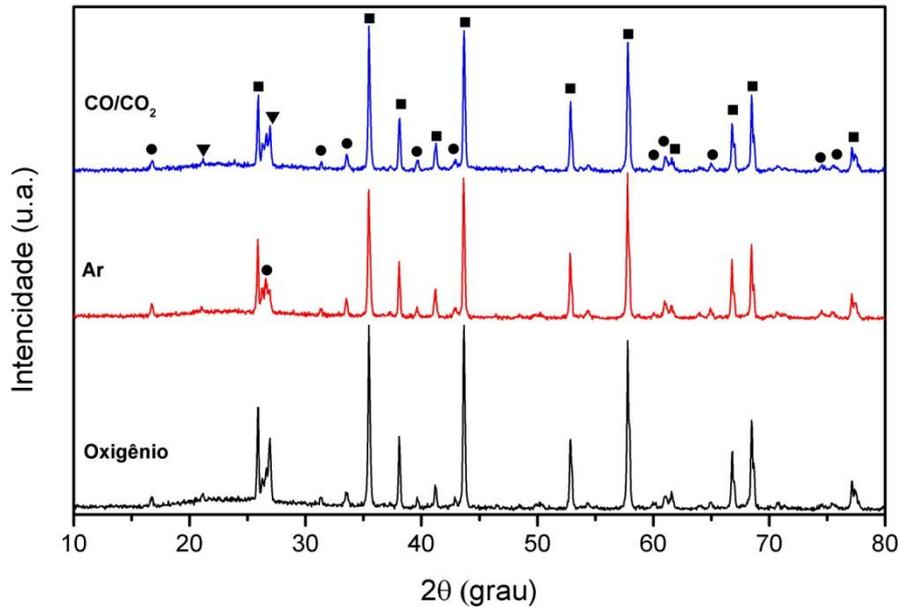


Figura 1. DRX das amostras de porcelana aluminosa sinterizadas em diferentes atmosferas. (▼) Quartzo, (■) α-Alumina, (●) Mullita.

O fato da amostra queimada em CO/CO₂ não apresentar um segundo semi-circulo pode ser devido à sobreposição dos processos de relaxação na fase vítrea e interface fase vítrea/cristalina para essa condição. Uma vez que a resistividade total da amostra queimada em CO/CO₂ é semelhante para aquelas queimada em ar. Para espectro de impedância apresentado na Figura 2. A amostra queimada em O₂ apresentou maior resistividade. No entanto, a Figura 4 mostra que a resistividade foi praticamente à mesma para as três condições atmosférica. A Figura 2 (b), (d) e (f) mostra que a freqüência de relaxação das amostras a 500 °C. É possível observar que o pico de relaxação do primeiro semi-círculo, para todas as amostras, são muito próximas.

A resistividade total das amostras foi então calculada a partir de pela relação $\rho_{tot} = (R_v + R_{vc})A/d$, onde A e d são a área e a espessura da amostra, respectivamente. A Figura 4 apresenta a dependência da resistividade com a temperatura, para as amostras sinterizadas em diferentes condições atmosférica, em forma de gráfico de Arrhenius ($\log_{10}\rho_{tot}$ vs $1000/T$) versus o inverso da temperatura).

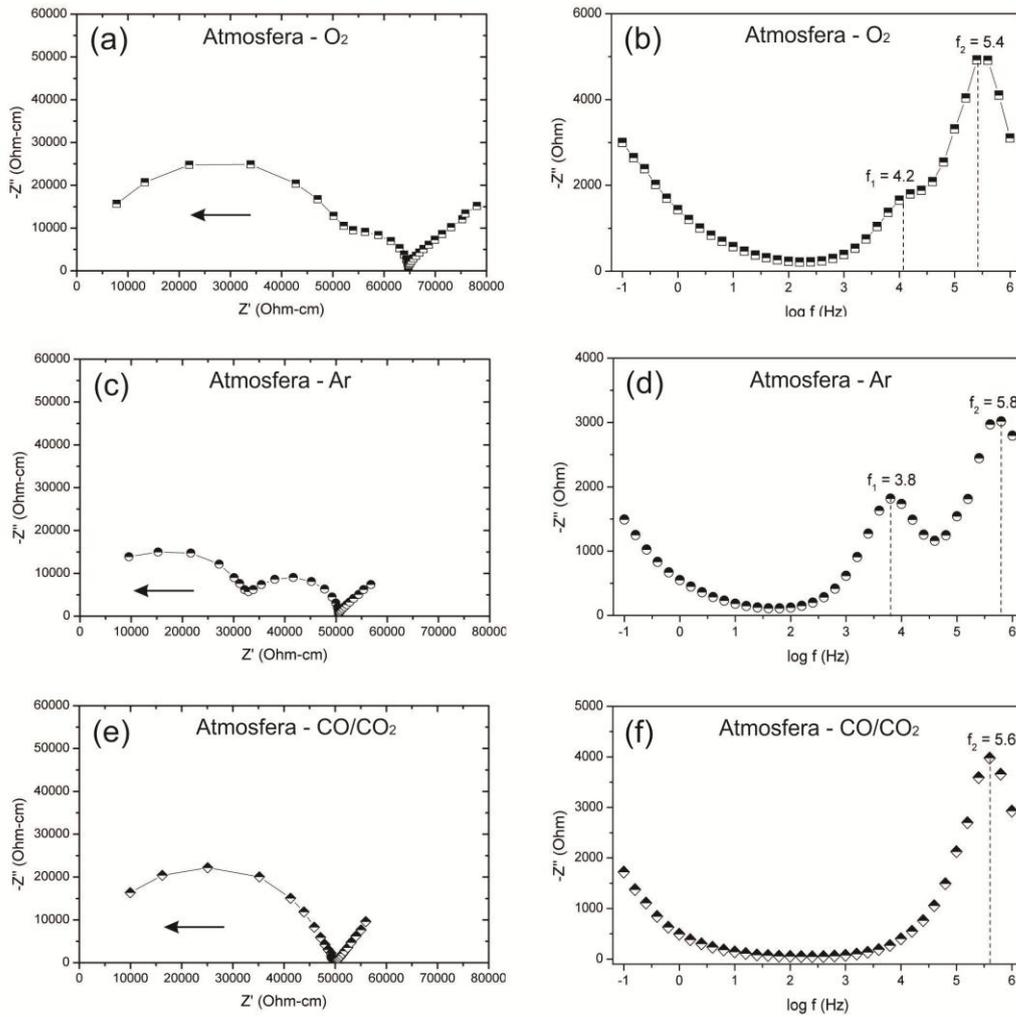


Figura 2. Espectro de impedância a dependência da frequência de relaxação da parte imaginária (Z'') das amostras a 500 °C. Onde f é a frequência para o pico máximo de Z'' .

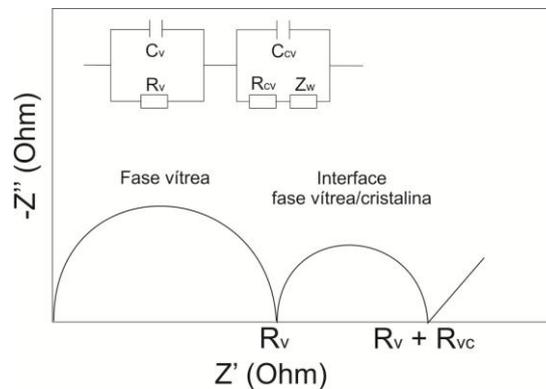


Figura 3. Circuito equivalente e espectro de impedância correspondente para as amostras de porcelana aluminosa. C_v , C_{vc} e C_e correspondem a capacitância da fase vítrea, interface da fase vítrea/cristalina e eletrodo.

Pode se observar que a resistência foram praticamente a mesma para todas as amostra queimadas R_v e R_{vc} nas diferentes condições. Indicando que as diferentes atmosferas pouco influenciaram na ρ_{tot} . Um comportamento linear é observado para todas as amostras. A diminuição de ρ_{tot} com o aumento da temperatura indica que o mecanismo de condução é termicamente ativado. Esse comportamento é característico de condutores iônicos como vidros¹⁴. A Figura 5 apresenta o espectro de impedância a 700 °C para a amostra queimada em ar atmosférico. A parte mais notável deste espectro é o comportamento inicialmente inclinado a 45° com a parte real (Z'). Esse comportamento é conhecido com difusão de Warburg e ocorre devido ao pronunciado efeito de difusão de portadores de carga na região do eletrodo¹⁵. As amostras queimadas em O_2 e CO/CO_2 apresentaram comportamento semelhante (não mostrado aqui). Na Figura 4. também encontra-se a energia de ativação das amostras calculada a partir da equação 1. Os valores se mostraram muito próximo, corroborando com a semelhança na resistividade de todas as amostras. Os valores de energia de ativação estão em acordo com os valores encontrados em porcelanas¹⁶.

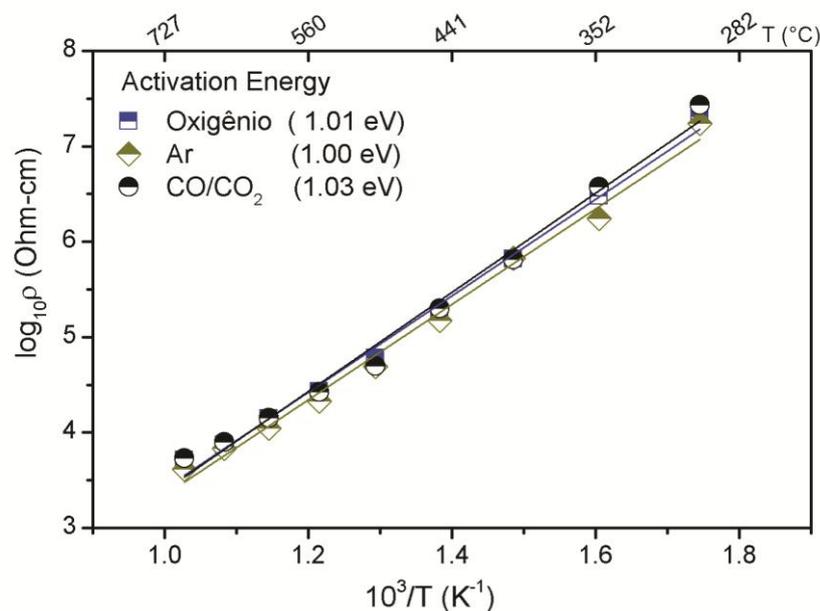


Figura 4. Gráfico de Arrhenius da resistividade obtidos a partir dos dados do espectro de impedância. Energia de ativação calculada a partir da Equação 1. As linhas sólidas representam a regressão linear dos dados experimentais.

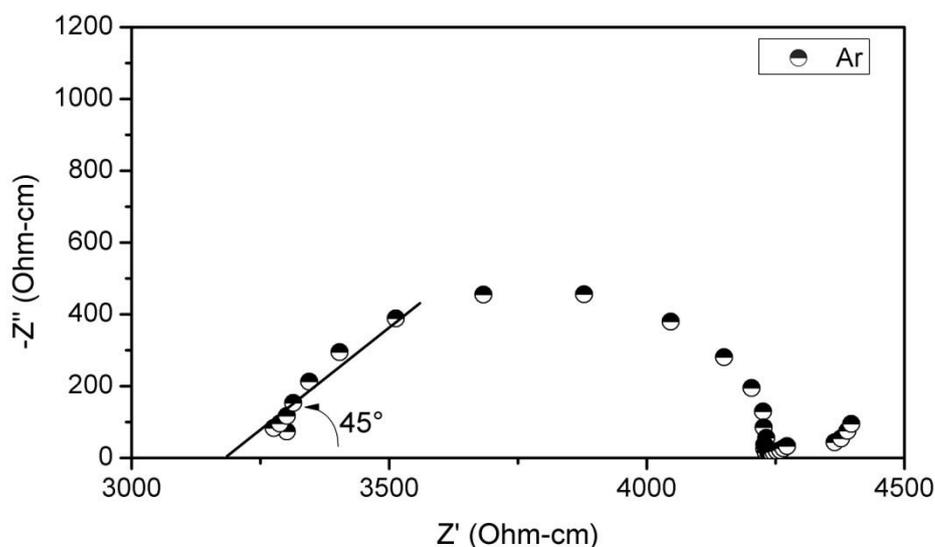


Figura 5. Difusão de Warburg encontrado no espectro de impedância para a amostra queimada em ar atmosférico. Medida realizada a 700 °C.

CONCLUSÃO

Uma porcelana aluminosa foi sinterizada em diferentes condições atmosféricas (O_2 , ar e CO/CO_2). Espectroscopia de Impedância foi utilizada para verificar suas propriedades elétricas. DRX mostraram que as fases cristalinas foram pouco alteradas para as diferentes condições. A resistividade se mostrou praticamente semelhante para todas as amostras. Foi possível observar através dos espectros de impedância que dois fenômenos contribuem para a condução. Fase vítrea e interface entre fase vítrea/cristalina. Com base nos dados acima é possível afirmar que a porcelana aluminosa apresenta comportamento elétrico bastante estável em relação as condições de queima.

AGRADECIMENTO

Nos gostaríamos de agradecer a PROPESC, CAPES e FAPESP (nº 2013/14189-8) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

(1) Relva C. Buchanan. Ceramic Materials for Electronics. Marcel Dekker, Urbana, Illinois, 1986. p 1-75

- (2) J. M. Amigo, F. J. Serrano, M. A. Kojdecki, J. Bastida, V. Esteve, M. M. Reventos, F. Marti, X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and corundum in porcelain insulators, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1479–1486.
- (3) R. H. Piva, P. Vilarinho, M. R. Morelli, M. A. Fiori, O. R. K. Montedo, Influence of Fe₂O₃ content on the dielectric behavior of aluminous porcelain insulators, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7323–7330.
- (4) J. Liebermann, Avoiding quartz in alumina porcelain for high-voltage insulators. Part I. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (2001) 37–42.
- (5) D. Njova, M. Hajjaji, A. Baçaoui, D. Njopwouo, Microstructural characterization and influence of manufacturing parameters on technological properties of vitreous ceramic materials, *Materials Characterization* 61 (2010) 289-295.
- (6) E. Kamseu, C. Leonelli, D.N. Boccaccini, P. Veronesi, P. Miselli, G. Pellacani, U. C. Melo, Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon, *Ceram. Int.* 33 (2007) 851–857.
- (7) J. Liebermann, About the important correlation between microstructure properties and product quality of strength-stressed high-voltage insulators. *Inter.* 53 (2003) 238-241.
- (8) W.M. Carty, U. Senapati, Porcelain—raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior, *J. Am. Ceram. Soc.* 81(1998) 3–20.
- (9) J. Liebermann, Microstructure properties and product quality of strength stressed highvoltage insulators, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 82 (2003) 39–46.
- (10) S.P. Chaudhuri, P. Sarkar, Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution, *Ceram. Int.* 25 (1999) 91-99.
- (11) Z.D.Tazic, Improving the microstructural and physical properties of alumina electrical porcelain with Cr₂O₃, MnO₂ and ZnO additives, *J. Mat. Sci.* 28 (1993) 5693-5701.
- (12) S.P. Chaudhuri, P. Sarkar, Dielectric behavior of porcelain in relation to constitution, *Ceram. Int.* 26 (2000) 865–875

(13) E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Wiley, New Jersey, 2005, pp. 195–197.

(14) F. M. Ezz Eldin, N.A. El Alaily, Electrical conductivity of some alkali silicate glasses, Materials Chemistry and Physics 52 (1998) 175 – 179.

(15) J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy. Wiley, New York (1987).

(16) R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties, and Applications, Marcel Dekker, New York, 1986.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDY OF ALUMINOUS PORCELAIN SINTERED UNDER DIFFERENT ATMOSPHERE

ABSTRACT

The effect of the sintering atmosphere on the resistivity of aluminous porcelains was investigated by impedance spectroscopy (IS) method. The samples were sintered in different atmospheres (air, O₂ and CO/CO₂). X-ray diffraction showed that the phases present were the same for the three conditions: Mullite, Quartz and Corundum. The resistivity showed very similar values for the three conditions. Two conduction mechanisms (glassy phase and interface between glassy / crystalline phase) were observed. The activation energies presented very close values for samples sintered in air and O₂ (1.00 and 1.01 eV, respectively) and slightly higher for the sample sintered in CO/CO₂ (1.03 eV). Thus, aluminous porcelains exhibit electrical behavior quite stable compared the firing conditions.

Key-words: Aluminous porcelain, sintering atmosphere, Impedance Spectroscopy.