

Desenvolvimento do pigmento condutor $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e sua aplicação em vidrados semicondutores

(Development of a $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ conductor pigment and its applications in semiconductor glazes)

R. Aguiar¹, C. A. Paskocimas¹, E. R. Leite¹, E. Longo¹, M. R. D. Maurício²

¹Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos - CMDMC/LIEC

Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP, 13560-905

²Isoladores Santana S.A.

Rua Antônio Pedro, 645, Pedreira, SP, 13920-000

Resumo

Esmaltes semicondutores são utilizados no recobrimento de isoladores elétricos para evitar descargas superficiais nos isoladores, associadas a grandes diferenças de potencial, proporcionando uma melhora no desempenho sob poluição ambiental. Como os vidrados utilizados nas indústrias cerâmicas são isolantes, uma maneira de torná-los semicondutores é adicionando óxidos condutores. Misturou-se ao esmalte porcentagens variadas do pigmento condutor SnO_2 dopado com 5% de Sb_2O_3 . O esmalte foi aplicado sobre peças de porcelana a verde e queimado a 1250 °C. Por microscopia eletrônica de varredura verificou-se que a concentração de pigmento na superfície das amostras é baixa e não influencia a condutividade elétrica. Na fratura, a porcentagem de pigmento ficou próxima de 35%. Assim, a superfície ficou com aspecto visual de ótima qualidade. A resistividade elétrica ocorreu pelo interior do vidrado, obtendo-se valores próximos de 10^4 Ohm.m.

Palavras-chave: pigmento, óxido de estanho, esmalte, semicondutor, isoladores.

Abstract

Semiconductor glazes are employed on electrical insulators to avoid surface discharge under conditions of intense electric fields, providing better performance in polluted environments. Semiconductor enamels are of great interest for electrical insulator coatings to avoid surface discharges, related to large potential differences. This enhances the performance of the insulator under polluted environments. Glazes used in ceramic industries are not conductive. The addition of conductive oxides to the glaze composition results in a semiconductor enamel. Sb_2O_3 -doped SnO_2 was mixed with the enamel in different concentrations. The resulting enamel was applied over green porcelain and fired at 1250 °C. Scanning electron microscopy characterization was performed and it was verified that the pigment concentration on the surface is low and does not affect the electrical conductivity. The pigment concentration on the fracture surface is approximately 35%. The insulator surface presents a high quality visual aspect and low surface roughness. The electrical resistivity is approximately 10^4 Ohm.m and occurs through the bulk of the glaze.

Keywords: pigment, tin oxide, glaze, semiconductor, insulators.

INTRODUÇÃO

Esmaltes semicondutores são aplicados em pisos cerâmicos de instalações onde se manipulam gases inflamáveis e substâncias explosivas. Em situações que requerem condições especiais de segurança na prevenção de faíscas, o esmalte apresenta uma condutividade mínima para evitar a acumulação de cargas eletrostáticas. Mesmo que a segurança da instalação não exija, é conveniente evitar o acúmulo de cargas eletrostáticas em salas com equipamentos elétricos sensíveis, com o objetivo de proporcionar o bem estar das pessoas, como é o caso dos hospitais [1].

Neste trabalho, esmaltes semicondutores foram utilizados em recobrimento de isoladores elétricos para evitar descargas superficiais nos isoladores associadas a grandes diferenças de potencial, proporcionando melhor performance sob poluição ambiental.

Este tipo de isolador recoberto com esmalte semicondutor ainda não é utilizado no Brasil, mas tem um grande potencial de aplicação, pois o território nacional possui mais de 8000 km de litoral. Atualmente, os isoladores dessas regiões requerem lavagens periódicas, o que acarreta elevado custo de manutenção. Isoladores poliméricos com saias de silicone também podem ser utilizados nestes casos. Assim, o que define o tipo de isolador empregado nestes locais é a relação custo

versus desempenho dos produtos.

O esmalte semiconductor não deve apresentar alta rugosidade superficial, pois assim previne-se o acúmulo de poeira sobre estes e, conseqüentemente, a fuga de corrente. O vidro também deve possuir superfície lisa e brilhante, resultando em bom aspecto visual e aceitação de mercado.

Como os vidrados utilizados nas indústrias cerâmicas são intrinsecamente isolantes, uma maneira de torná-los semicondutores é a adição de óxidos condutores. Para se conseguir a condutividade necessária, é preciso que ocorra percolação das partículas do pigmento condutor dentro da matriz vítrea (isolante), mas não se deve ultrapassar uma concentração ótima de pigmento, pois com o aumento da concentração destas partículas o aspecto visual do vidro fica prejudicado.

O óxido de estanho possui estrutura de rutilo, e é semiconductor com valor de gap de energia de 3,6 eV. Com a introdução de trióxido de antimônio, o valor da condutividade elétrica é aumentado em até cinco ordens de grandeza. Esta melhora da condutividade é atribuída à concentração de portadores de carga [2]. Cálculos de difração de raios X demonstraram que os parâmetros de rede tetragonal do SnO₂ e ortorrômbico do Sb₂O₃ apresentam variações quando é formada a solução sólida [3], em conseqüência da substituição do estanho pelo antimônio no SnO₂ [4]. O limite de solubilidade do trióxido de antimônio no SnO₂ aumenta com a temperatura de calcinação, chegando a 20% a 1000 °C [5].

Estudos mostram que a melhor relação Sb₂O₃/SnO₂ é 5%, pois com a dopagem entre 0 e 10% em peso de Sb₂O₃, os cátions Sb⁵⁺ são dissolvidos no SnO₂ e um elétron por átomo é liberado, resultando num semiconductor tipo n, elevando a condutividade elétrica do sistema [6].

Entre 550 °C e 600 °C, o Sb₂O₃ oxida formando o Sb₂O₅, com a substituição do SnO₂ por Sb₂O₅. criam-se defeitos do tipo Sb[•]_{Sn} e V_{Sn}^{'''}, acarretando no aumento da condutividade do vidro. Assim, o “bulk” de porcelana é isolante e a superfície esmaltada condutora.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pigmento condutor foi preparado, misturando-se em moinho de bolas por 24 h 95% (em massa) de SnO₂ e 5% de Sb₂O₃ em água. Secou-se em estufa a 120 °C em uma bandeja de vidro. O material foi calcinado a 1000 °C durante 4 h com taxa de aquecimento 10 °C/min. O pigmento calcinado foi passado em malha #60 para eliminação de aglomerados.

O esmalte utilizado foi produzido pela empresa Isoladores Santana. Variou-se a relação pigmento/esmalte. O material foi misturado em moinho por 10 min. Os corpos de prova foram imersos nas suspensões produzidas e calcinados a 1250 °C durante 5 min com taxa de aquecimento de 1 °C/min.

Os corpos de prova também foram produzidos pela Isoladores Santana e são tarugos de porcelana a verde com 3 cm de diâmetro.

Técnicas de caracterização utilizadas

Difração de Raios X: O pigmento produzido na forma de pó foi analisado por difração de raios X para verificar as fases

cristalinas formadas, no equipamento Rigaku, modelo DMax 2500 PC K_αCu, monocromador de grafite e ânodo rotatório.

Microscopia eletrônica de varredura: O pigmento e o esmalte, ambos na forma de pó e recobertos com ouro, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura para determinação de tamanho e formato de partículas. Depois de se produzir o vidro semiconductor, aplicá-lo sobre as peças cerâmicas e sinterizá-los, as peças foram cortadas em pequenos pedaços, polidas e com a deposição de ouro foram observadas no microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 940A.

Impedância: As amostras esmaltadas foram submetidas a ensaios de medida de condutividade elétrica no impedancímetro HP 4194 A, na faixa entre 100 Hz e 15 MHz, com tensão de 1 V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No difratograma de raios X do pigmento produzido (Fig. 1) está presente apenas a fase cristalina cassiterita, assim o Sb₂O₃ não atingiu o limite de solubilidade do SnO₂ e está formando uma solução sólida substitucional.

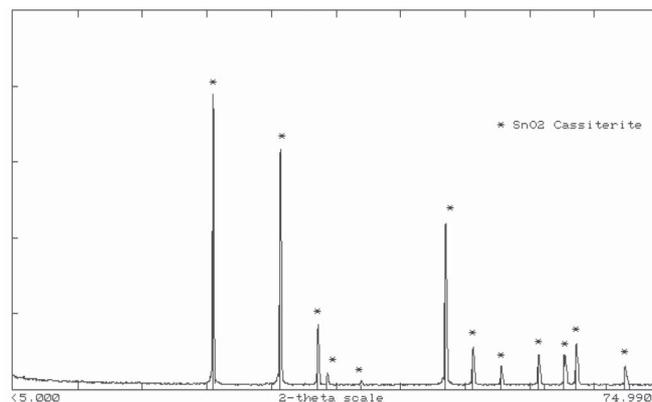


Figura 1: Difratograma de raios X do pigmento SnO₂ dopado com 5% de Sb₂O₃.

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of SnO₂:5%Sb₂O₃ pigment.]

Na Fig. 2 verifica-se que as partículas do pigmento possuem um tamanho médio de 0,45 µm com desvio padrão de 0,06 µm, determinado pelo método dos interceptos. Os valores de tamanho de partículas máximo e mínimo são de 0,2 µm e 1,7 µm, respectivamente (software LINK ISIS, Oxford Instruments), apresentando formato arredondado. O esmalte apresenta um tamanho um pouco superior ao dos pigmentos produzidos, com tamanho médio de 2,60 µm com desvio padrão de 1,05, medido pelo método dos interceptos, e formato lamelar. Para ocorrer uma melhor interação pigmento/esmalte é necessário que não haja diferença muito grande entre os tamanhos das partículas do pigmento e do vidro.

As amostras foram fraturadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura para observar a distribuição das partículas de pigmento condutor e calcular a sua porcentagem no vidro, pois o microscópio eletrônico está equipado com

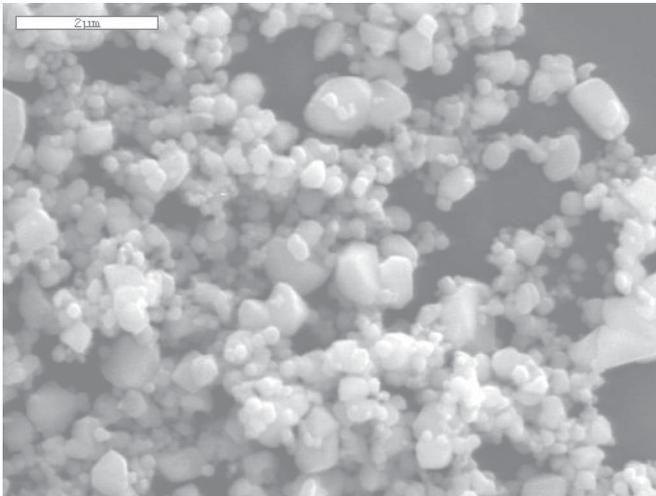


Figura 2: Imagem por MEV do pigmento condutor $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$.
[Figure 2: SEM image of $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ conductor pigment.]

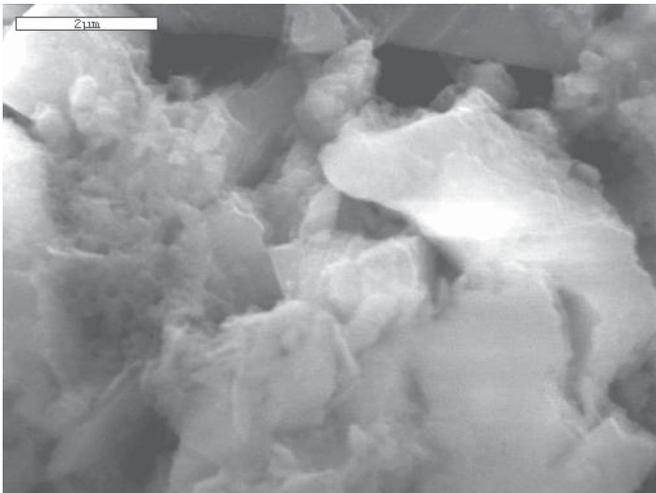


Figura 3: Fotomicrografia por MEV do esmalte.
[Figure 3: SEM photomicrograph of enamel.]

o programa de análise LINK ISIS, que possibilita o cálculo percentual de cada fase presente em uma amostra.

As Figs. 4 e 5 mostram que o vidrado está muito bem aderido à porcelana do isolador. Na Fig. 6 observa-se que pigmento condutor (área mais clara) está quase que disperso homogeneamente na matriz vítrea (área escura) e suas partículas estão percoladas formando o “caminho” para a condução elétrica. O vidrado apresenta alguns poros fechados o que pode causar pequenos erros, aproximadamente 3%, durante o cálculo das porcentagens das fases presentes (esmalte e pigmento).

Analisando-se a Fig. 7 é fácil notar que em todas as amostras, com exceção da amostra 7, a porcentagem de pigmento encontrada na fratura é superior à encontrada na superfície do vidrado. Apenas as amostras 6 e 7 não apresentaram a resistividade elétrica esperada. Conclui-se que a porcentagem de pigmento presente na superfície do vidrado não tem influência sobre a sua resistividade elétrica, uma vez que a amostra 7 possui 24,7% de pigmento e não apresentou o valor de resistividade elétrica desejado, enquanto a amostra 5

tem apenas 12,7% de pigmento e possui a resistividade elétrica mínima esperada. Assim, o determinante para o vidrado apresentar a resistividade elétrica ideal (10^4 Ohm.m) é a quantidade de pigmento condutor presente na fratura do vidrado que deve ser no mínimo 25%. Abaixo desse valor, a resistividade elétrica é maior que a ideal, conforme observado

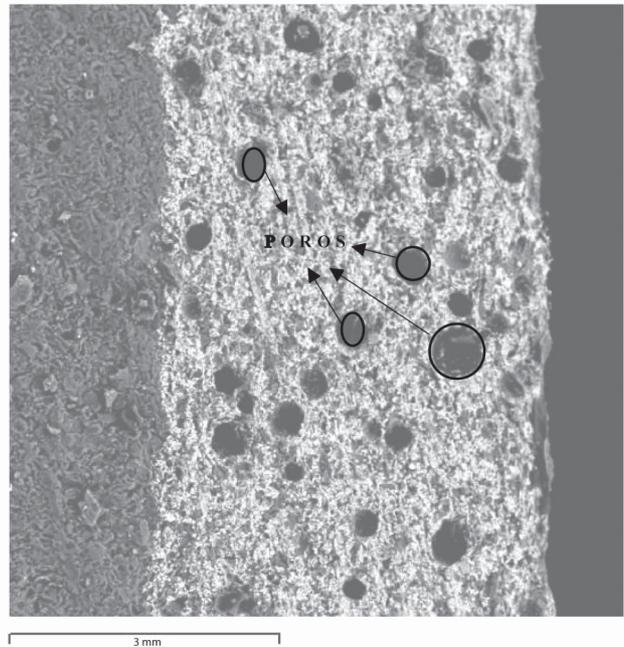


Figura 4: Fotomicrografia da fratura de um isolador elétrico, mostrando a porcelana e o vidrado.
[Figure 4: Photomicrograph of a fracture surface of an electric insulator showing the porcelain and the glaze.]

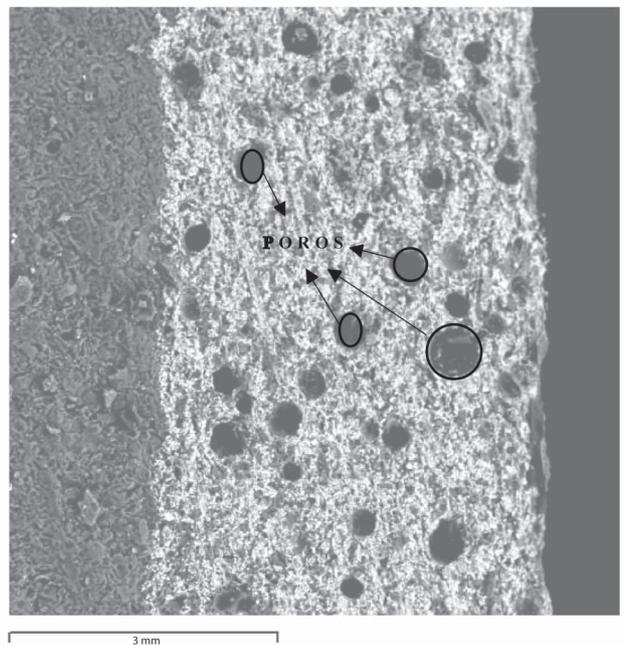


Figura 5: Fotomicrografia da fratura da amostra, mostrando os poros no vidrado.
[Figure 5: Photomicrograph of a fracture surface of the specimen, showing pores in the glaze.]

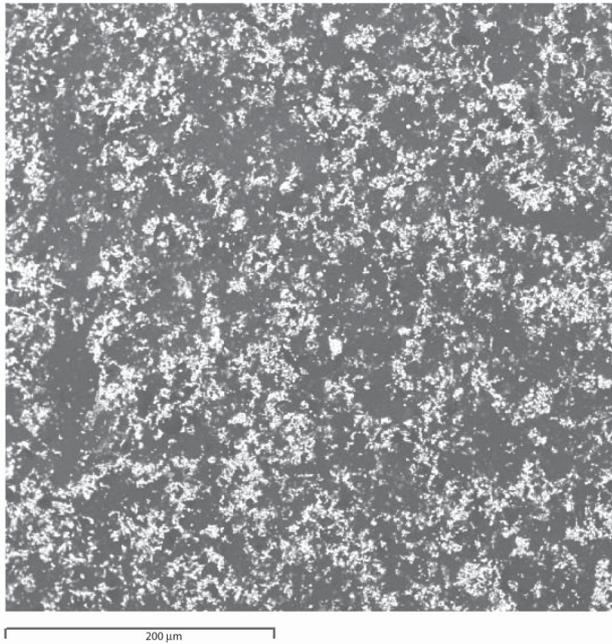


Figura 6: Fotomicrografia da superfície da amostra: pigmento condutor (área clara), matriz vítrea (área escura).

[Figure 6: Photomicrograph of the specimen surface: conductor pigment (bright area), glassy matrix (dark area).]

nas amostras 5 e 6. Este é um resultado muito importante, uma vez que a superfície do esmalte semiconductor deve ser lisa e brilhante e estas características só são alcançadas adicionando-se pequenas quantidades de pigmento condutor. Já o interior do esmalte pode conter mais pigmento, assim, a corrente elétrica é transportada pelo interior do vidro. A superfície torna-se isolante, deixando o vidro com ótimo aspecto visual e com a condutividade elétrica desejada.

A partir das análises de EDS (Tabela I) observa-se que no esmalte verificou-se a ocorrência de Ca, O, Na, Al, Mg, Si e Sn; com exceção do Sn, todos os outros elementos são tipicamente utilizados na produção de vidrados em indústrias cerâmicas. A análise EDS do pigmento apresentou valores altos dos elementos estanho e antimônio, o que era esperado, pois o pigmento condutor foi produzido a partir dos óxidos destes elementos.

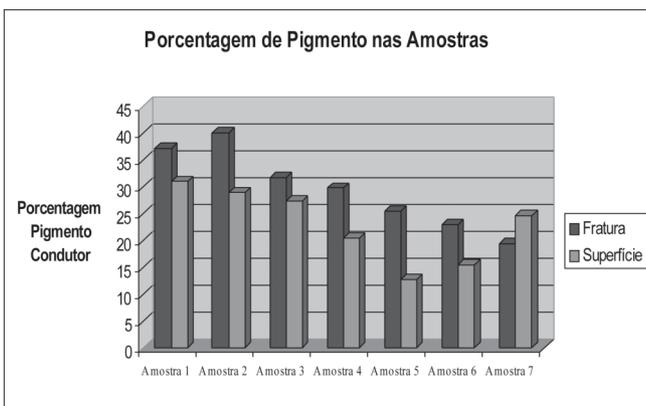


Figura 7: Porcentagem de pigmento condutor presente nas amostras. [Figure 7: Fraction of the conductor pigment in the samples.]

Tabela I - Elementos presentes no esmalte e no pigmento de um vidro semiconductor, resultados obtidos por EDS.

[Table I - Elements detected by EDS analysis in the enamel and in the pigment of a semiconductor glaze.]

ESMALTE	PIGMENTO
Ca	Ca
O	O
Na	Na
Mg	Mg
Al	Al
Si	Si
Sn	Sn
-	Sb

CONCLUSÕES

A partir da mistura dos óxidos SnO_2 - Sb_2O_3 foi possível produzir um pigmento condutor com estrutura de solução sólida. Misturando-se o pigmento desenvolvido ao esmalte normalmente produzido pelas indústrias cerâmicas conseguiu-se fazer um vidro semiconductor. Por análises de microscopia eletrônica de varredura observou-se que as partículas do pigmento condutor estão percoladas e dispersas homogeneamente na matriz vítrea. Verificou-se que a quantidade ideal de pigmento na fratura do vidro é de aproximadamente 25% para se obter uma resistividade elétrica de 10^4 Ohm.m. Já o valor da porcentagem de pigmento presente na superfície do vidro não influencia a condutividade elétrica. Como o vidro apresentou baixa concentração de pigmento na superfície, ele ficou com ótimo aspecto visual.

AGRADECIMENTOS

À empresa Isoladores Santana, FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] J. J. Gomes, J. B. Carda, A. Nebot, J. V. Carceller, M. A. Jovani, A. Soler, Cerâmica Información **250** (1999).
 - [2] P. H. Duvineaud, D. Reinhard, Sci. Ceram. **12** (1984) 287.
 - [3] L. V. Azaroff, Elements of X-ray crystallography, McGraw-Hill, New York (1968) 483.
 - [4] M. R. Sahar, M. Hasbullah, J. Mater. Sci. **30** (1995) 5304-5306.
 - [5] M. Zaharescu, S. Mihaiu, S. Zuca, K. Matiasovsky, J. Mater. Sci. **26** (1991) 1666-1672.
 - [6] A. Ovenston, D. Sprinceanã, J. R. Walls, M. Căldăraru, J. Mater. Sci. **29** (1994) 4946-4952.
- (Rec. 20/08/03, Rev. 12/01/04, Ac. 20/02/04)