

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO SOBRE AS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE PORCELANAS ALUMINOSAS
CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Fe_2O_3

DIÓGENES HONORATO PIVA

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO SOBRE AS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE PORCELANAS ALUMINOSAS
CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Fe_2O_3

DIÓGENES HONORATO PIVA
Bacharel em Engenharia Cerâmica

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS PEREZ BERGAMANN
CO-ORIENTADORA: PROF.^a Dr.^a VANIA CALDAS DE SOUSA

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPG3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Vânia Caldas de Sousa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Prof.^a Dr.^a Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Coordenador do PPGE3M:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

*“O que prevemos
raramente ocorre; o que menos
esperamos geralmente acontece”*

(Benjamin Disraeli)

DEDICATÓRIA

Dedico este Mestrado aos meus pais, Valério e Sueli Honorato Piva, pelo incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e decisões. Em especial ao meu irmão Roger, que sempre esteve ao meu lado e nunca mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. E também, dedico a uma pessoa muito especial em minha vida, a minha namorada Daiana, pela sua compreensão e paciência, que mesmo com toda a distância nunca desistiu de mim. Esta conquista é para vocês!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1. FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE PORCELANAS	
ELÉTRICAS...	20
4.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE MATERIAIS CERÂMICOS	24
4.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DAS PORCELANAS	26
4.4. Comportamento elétrico das porcelanas em função das fases	
presentes	28
4.4.1. Influência da mullita	28
4.4.2. Quartzo e Coríndon	31
4.4.3. Fase vítrea	32
4.4.4. Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	34
4.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	35
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	44
5.1. MATERIAIS	45
5.2. MÉTODOS.....	45
5.2.1. Preparação dos corpos-de-prova	45
5.2.1.1. Formulação	45

5.2.1.2. Conformação	46
5.2.1.3. Queima	47
5.2.2. Caracterização dos corpos-de-prova	48
5.2.2.1. Porosidade e densidade pós queima.....	48
5.2.2.2. Fases cristalinas presentes	49
5.2.2.3. Morfologia	49
5.2.2.4. Propriedades elétricas	49
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
6.1. FASES FORMADAS E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL	53
6.1.1. Efeito do Fe_2O_3 e da atmosfera nas fases formadas.....	53
6.1.2. Efeito da atmosfera na evolução microestrutural das porcelanas	56
6.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS	63
6.2.1. Dependência da resistividade elétrica com a presença de Fe_2O_3	63
6.2.2. Resistividade e espectros de impedância à temperatura ambiente.....	67
6.2.3. Efeito do Fe_2O_3 nas propriedades elétricas das porcelanas em altas temperaturas	69
6.2.3.1. Comportamento elétrico da formulação contendo 0% de Fe_2O_3 para as duas condições de queima.....	69
6.2.3.2. Comportamento elétrico da porcelana contendo 3 %p de Fe_2O_3 para as duas condições de queima.....	75
6.2.3.3. Comportamento elétrico da porcelana contendo 5 %p de Fe_2O_3 para as duas condições de queima.....	79
6.2.3.4. Comportamento elétrico da porcelana contendo 8 %p de Fe_2O_3 para as duas condições de queima.....	81
6.2.3.5. Frequência de relaxação	83
6.2.3.6. Mudança na linearidade do gráfico de Arrhenius ($\log \rho$ vs $1/T$).....	86
7. CONCLUSÕES	88
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1. Imagem obtida por MEV de uma porcelana contendo os três tipos de mullita. Onde; (I) mullita primária, (II) mullita secundária e (III) mullita ternária (LEE *et al.*, 2001)21
- Figura 4.2. Fluxograma da evolução microestrutural das porcelanas durante a queima (IQBAL *et al.*, 2000).....23
- Figura 4.3. Estrutura de bandas de energia de um condutor, semicondutor e isolante. A magnitude a energia do espaçamento entre bandas (E_g) variam de $< 0,1$ eV para um metal. Há valores superiores a 6 eV para um isolante. Os semicondutores apresentam valores intermediários (~ 2 eV) (JILES *et al.*, 1994).....24
- Figura 4.4. Representação do mecanismo de condução em vidros através do movimento de íons devido a um campo elétrico aplicado (MARTIN, 2008).....26
- Figura 4.5. Resposta à densidade de corrente a uma entrada potencial sinusoidal para um sistema. A linha azul representa o potencial de entrada e a linha vermelha a densidade de corrente resultante (MACDONALD *et al.*, 2005)37
- Figura 4.6. Representação da impedância no plano complexo. Parte real (Z') em função da parte imaginária ($-Z''$) (MACDONALD *et al.*, 2005).....39
- Figura 4.7. Modelos ideais de espectros de impedância com seus respectivos circuitos equivalentes.....42
- Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.....44
- Figura 5.1. Representação da “cama de grafite” desenvolvida usando pó de grafite para criar uma condição atmosférica redutora. (a) amostra; (b) pó de grafite; (c) cadinhos de alumina; (d) forno elétrico (CHAND *et al.*, 2011).48
- Figura 5.2. Desenho esquemático do espectrômetro de impedância acoplado ao forno elétrico para as medidas de impedância em alta temperatura.51
- Figura 6.1. Difração de raio-X para as porcelanas contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 . (a) sinterização em ar e (b) sinterização em CO/CO_254

Figura 6.3	Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida das amostras contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 em sua formulação inicial e queimadas em diferentes condições.	58
Figura 6.4	Imagem por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) RP0Fe e (b) OP0Fe.	59
Figura 6.5	Imagem por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) RP3Fe e (b) OP3Fe.	60
Figura 6.6	Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra RP8Fe.	61
Figura 6.7	EDS das amostras contendo 3 e 8 %p. Fe_2O_3 , queimada nas condições oxidante e redutora. A cor vermelha indica a detecção de Fe.	62
Figura 6.9	Dependência da resistividade com a temperatura para as amostras contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 sinterizadas em ar (a) e CO/CO_2 (b).	64
Figura 6.10	Energia de ativação das amostras contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 e sinterizadas em ar e CO/CO_2	66
Figura 6.11	Espectros de impedância a 25 °C para todas as amostras.	68
Figura 6.12	Espectros de impedância em diferentes temperaturas para amostra contendo 0 %p. de Fe_2O_3 . A flecha indica a direção crescente da frequência.	71
Figura 6.13	representação da influencia da fases presentes na porcelana sob os espectros de impedância. Os círculos vermelhos correspondem às regiões de interfaces entre fase vítrea e fases cristalinas.	73
Figura 6.14	Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostra OP0Fe e RP0Fe.	75
Figura 6.15	Espectros de impedância em diferentes temperaturas para amostra contendo 3% p. de Fe_2O_3 sinterizadas nas duas condições.	76
Figura 6.16	Representação esquemática da estrutura da fase vítrea. O esquema ilustra a rede do vidro (a), e a incorporação de Fe_2O_3 em sua estrutura (b) com os íons Fe^{3+} no interior da rede de silicato como unidades tetraédricas FeO_4^- , onde sua carga é compensada pelos cátions K^+ e Na^+ . As maiores esferas representam os íons O^{2-}	77
Figura 6.17	Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostra OP3Fe e RP3Fe.	78

Figura 6.18 Espectros de impedância em diferentes temperaturas para porcelanas contendo 5 %p de Fe_2O_3 queimadas nas duas condições oxidantes e redutoras.	79
Figura 6.19 Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostras OP5Fe e RP5Fe.	80
Figura 6.20 Espectros de impedância em diferentes temperaturas para porcelanas contendo 8 %p Fe_2O_3 sinterizada nas duas condições.	82
Figura 6.21 Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostra OP8Fe e RP8Fe.	83
Figura 6.22 Espectro de perda das amostras de porcelana em diferentes temperaturas, demonstrando as frequência de relaxação para fase vítrea (f_v) e para a interface vidro-cristal (f_{cv}).	85
Figura 6.23 Dependência da resistência elétrica do diferentes arcos com a temperatura para amostras queimadas em atmosfera oxidante onde, (a) OP0Fe, (b) OP3Fe, (c) OP5Fe e (d) OP8Fe. (HF) alta frequência e (LF) baixa frequência.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Propriedades mínimas aceitáveis para um isolador elétrico (BUCHANAN, 1986).....	27
Tabela 4.2. Propriedades dielétricas das porcelanas e das principais fases constituintes em sua microestrutura (BUCHANAN, 1986)	28
Tabela 5.1. Composição química das matérias-primas empregadas e da hematita (PIVA <i>et al.</i> , 2013)	45
Tabela 5.2. Composição química das formulações utilizadas (PIVA <i>et al.</i> , 2013)	46
Tabela 5.3. Parâmetros utilizados durante a queima e os códigos das amostras. ...	48
Tabela 6.1. Resistividade elétrica à temperatura ambiente para queima em ar.	68
Tabela 6.2. Resistividade elétrica à temperatura ambiente para queima em CO/CO ₂ .	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

S	Área	cm^2
l	Espessura	cm
E_g	Energia de espaçamento entre bandas	eV
W	Energia de ativação térmica	eV
ρ	Resistividade elétrica	
	$\Omega \cdot \text{cm}$	
k	Constante de Boltzmann	eV/K
T	Temperatura absoluta	K
ω	Frequência angular	Hz
ϵ_0	Permissividade no vácuo	F/m
ϵ_r	Constante dielétrica	-
Z	Impedância	Ω
Z'	Parte real da impedância	Ω
Z''	Parte imaginária da impedância	Ω
C	Capacitância	F
f	Frequência	Hz
R	Resistência elétrica	Ω
σ	Condutividade elétrica	S/cm
C_v	Capacitância da fase vítrea	F
C_{cv}	Capacitância da interface vidro-cristal	F
σ'	Parte real da condutividade	S/cm
σ_{dc}	Condutividade em corrente contínua	S/cm
σ'_v	Condutividade real da fase vítrea	S/cm
σ'_{cv}	Condutividade real da interface vidro-cristal	S/cm
f_v	Frequência de relaxação da fase vítrea	Hz
f_{cv}	Frequência de relaxação da interface vidro-cristal	Hz
IS	Espectroscopia de Impedância	
DRX	Difração de raio X	
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia	
%p	teor percentual em peso	

RESUMO

Este trabalho investigou a influência da atmosfera de sinterização sobre as propriedades elétricas de porcelanas aluminosas contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 , sinterizadas em condições oxidantes e redutoras. A influência de tais variáveis sob a microestrutura, fases formadas e as propriedades elétricas foram investigadas com o auxílio de técnicas como difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de impedância. Os corpos cerâmicos foram formulados a partir de uma formulação obtida da literatura, considerada aplicável para porcelanas aluminosas de alto desempenho: 30 %p de feldspato, 30 %p de caulim e 40 %p de alumina. As formulações contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 foram divididas em dois grupos. Um primeiro queimado em ar atmosférico para criar a condição oxidante e um segundo queimado em solução gasosa CO/CO_2 para criar uma condição redutora. Para as condições redutoras utilizou-se uma técnica conhecida como “cama de grafite”. As temperaturas de queima praticadas foram 1200, 1250 e 1300 °C. A análise dos corpos cerâmicos após queima indicou que todas as amostras apresentaram mullita e coríndon como fases majoritárias e pequenas frações de quartzo. Hematita e ferro metálico foram observados para as amostras contendo elevada concentração de Fe_2O_3 . Para as condições oxidantes, a adição de Fe_2O_3 provocou uma diminuição na resistividade das amostras. A maior resistividade elétrica apresentada pela amostra contendo 3 %p de Fe_2O_3 foi atribuída à elevada presença de mullita. A presença de hematita para as amostras contendo acima de 3%p de Fe_2O_3 foi considerada como responsável pela diminuição na resistividade elétrica. A adição de Fe_2O_3 resultou em um aumento na resistividade das amostras sinterizadas em atmosfera oxidante. Esse aumento foi atribuída à elevada quantidade de fase vítrea de baixa condutividade e ao elevado número de poros para formulações contendo > 3%p de Fe_2O_3 . Os resultados permitiram concluir que embora a presença de 3 %p de Fe_2O_3 seja vista como a concentração máxima aceitável, maiores teores de Fe_2O_3 podem ser utilizados para a produção de isoladores elétricos de porcelana.

Palavras-Chaves: Porcelana aluminosa, Atmosfera de Sinterização, Resistividade Elétrica, Espectroscopia de Impedância.

ABSTRACT

This study investigates the influence of sintering atmosphere on the electrical properties of aluminous porcelains containing different concentrations of Fe_2O_3 , sintered in oxidizing and reducing conditions. The influence of these variables on the microstructure, phase formation and electrical properties were investigated with the aid of techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. The ceramic bodies were made from a formulation obtained from literature, aluminous porcelains considered applicable to High Performance: feldspar 30 wt%, 30 wt% kaolin and 40 wt% alumina. Formulations containing different concentrations of Fe_2O_3 were divided into two groups. A first burned in the atmospheric air to create the oxidizing condition and a second solution burned gas CO/CO₂ to create a reducing condition. For the reducing conditions employed a technique known as "bed graphite." The firing temperatures were 1200, 1250 and 1300 ° C. The analysis of the ceramic bodies after sintering indicated that all samples showed corundum and mullite as major phases and small fractions of quartz. Hematite and metallic iron were observed for samples containing high concentration of Fe_2O_3 . For oxidizing conditions, the addition of Fe_2O_3 caused a decrease in the resistivity of the samples. The higher electrical resistivity presented by the sample containing 3 wt% Fe_2O_3 was attributed to the high presence of mullite. The presence of hematite for samples containing up to 3 wt% Fe_2O_3 was considered responsible for the decrease in electrical resistivity. The addition of Fe_2O_3 resulted in an improvement in resistivity of the sample sintered in oxidizing atmosphere. This improvement is attributed to the high amount of glassy phase of low conductivity and high number of pores for formulations containing > 3 wt% Fe_2O_3 . The results showed that although the presence of 3 wt% Fe_2O_3 is seen as the maximum acceptable concentration, higher concentrations of Fe_2O_3 can be used for the production of electrical porcelain insulators.

Key-words: Aluminous porcelain, Sintering Atmosphere, Electrical Resistivity, Impedance Spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

Devido às suas excelentes propriedades dielétricas (alta rigidez dielétrica, baixa perda dielétrica, alta resistividade) e capacidade de operação em ambiente severo, como umidade, corrosão e alta temperatura, a porcelana triaxial tem sido amplamente utilizada como isoladores elétricos, tanto para baixa como para alta tensão (BUCHANAN, 1986).

A microestrutura das porcelanas é composta principalmente de partículas cristalinas cercadas por uma fase vítrea (IQBAL *et al.*, 1999). A fase vítrea é uma das principais responsáveis pelas excelentes características de isolamento elétrico. Formada durante o resfriamento a partir da fase líquida, possibilita virtualmente zero (<0,5%) de porosidade aberta e um baixo nível de porosidade fechada (<10%). Em relação à composição, as porcelanas são essencialmente compostas de caulim e/ou argila, feldspato e quartzo (CAM *et al.*, 1997).

Frequentemente, em porcelanas de alta tensão, o quartzo é substituído parcialmente ou totalmente por alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) para aumentar a resistência mecânica do produto final (AMIGÓ *et al.*, 2005). As porcelanas de baixa tensão possuem tolerância menos rígidas em relação à presença de impurezas nas matérias-primas utilizadas (BUCHANAN, 1986). A utilização de matérias-primas com baixo teor de impureza, em porcelanas de alta tensão, favorece a melhora geral das propriedades do produto final. No entanto, o maior entrave para a melhora dessas propriedades se encontra no alto custo dessas matérias-primas, principalmente aquela contendo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O fato das indústrias de porcelana elétrica utilizarem enormes quantidades de matérias-primas, pesquisas sobre a dependência de várias propriedades físicas em relação à composição química e mineralógica é de suma importância. Esta relevância decorre não apenas da necessidade crescente de otimização e desenvolvimento de materiais alternativos sem comprometer a produtividade e

qualidade do produto, mas principalmente devido ao fato de que os isoladores de porcelanas estarem sendo substituídos por isoladores alternativos, tais como: polímeros, vidros e compósitos (MACKEVICH, 1997) (ROWLAND *et al.*, 2010) (PRENLELOUP *et al.*, 2009).

Isoladores de porcelana vêm tornando-se menos atraentes, especialmente devido ao seu elevado custo (SHAH *et al.*, 1995) (ABDERRAZZAQ *et al.*, 2013) (MACKEVICH, 1997). Uma solução precisa ser encontrada para este problema e matérias-primas com maior teor de impureza é a opção futura, que atende não apenas as atuais preocupações econômicas mas também as ambientais.

É do conhecimento geral que a presença de óxidos de metais de transição, conhecidos como impurezas ou óxidos cromóforos, tais como TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 , entre outros, reduzem o preço das matérias-primas. Outro efeito prático devido à presença desses óxidos é uma diminuição da temperatura de queima, o que pode ser convertido em benefícios econômicos (KAMSEU *et al.*, 2007). Além disso, é sabido que a presença dos óxidos acima mencionados muda o comportamento elétrico, provocando principalmente uma redução das propriedades de isolamento das porcelanas elétricas (HUMMEL, 1895).

Nas últimas décadas, várias investigações têm sido realizadas sobre a relação entre a composição química, fases presentes e propriedades elétricas das porcelanas elétricas (CAM *et al.*, 1997) (LIEBERMANN, 2003) (MONTOYA *et al.*, 2010) (CHAUDHURI *et al.*, 1999) (TASZIC, 1993) (CHAUDHUR *et al.*, 2000). No entanto, os estudos sobre as propriedades elétrica de porcelanas em função da presença de Fe_2O_3 são escassos na literatura e, apenas poucos trabalhos sobre esta impureza têm sido relatados (PIVA *et al.*, 2013).

Piva *et al.* (2013) observaram em seu trabalho que o efeito deletério causado pela presença de Fe_2O_3 está vinculado a não solubilização deste nas fases da porcelana. A utilização de matérias-primas com maiores concentrações de Fe_2O_3 do que a atualmente utilizada, não traria grandes alterações nas propriedades de isolamento, porém possibilitaria ganhos econômicos significativos em relação à aquisição de insumos e a etapa de sinterização. Em seu trabalho, as amostras foram queimadas em fornos com ar atmosférico. Uma vez que a atmosfera do forno afeta as reações químicas e o desenvolvimento microestrutural na porcelana

queimada e, conseqüentemente, suas propriedades, o efeito de condições de queima altamente oxidante e redutora poderia reforçar os resultados encontrados pelo autor.

Portanto, devido à ausência de informação sobre o assunto na literatura e a relevância do tema para a compreensão do efeito de uma das impurezas mais indesejáveis presentes nas matérias-primas para a produção de porcelanas elétricas, nesta dissertação pretende-se avaliar a influência do teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) sobre as propriedades elétricas de porcelanas aluminosas sinterizadas em diferentes atmosferas.

Espera-se que esse trabalho possa gerar uma contribuição efetiva para o setor cerâmico de isoladores elétricos.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito de diferentes atmosferas de sinterização sobre as propriedades elétricas (resistividade/condutividade elétrica e energia de ativação) de uma porcelana aluminosa contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 . O intuito é compreender a influência desse óxido, que é considerado um dos mais indesejáveis óxidos presente nas matérias-primas na produção de isoladores de porcelanas, nas propriedades elétricas das porcelanas aluminosas.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos no desenvolvimento desse trabalho são:

- I. Observar o efeito que diferentes condições atmosféricas e a presença de Fe_2O_3 provocam nas fases formadas, microestrutura e propriedades elétricas das porcelanas aluminosas;
- II. Estabelecer relações entre a microestrutura e o comportamento elétrico do material;
- III. Compreender através da espectroscopia de impedância a função que o Fe_2O_3 adicionado exerce no comportamento elétrico da porcelana;
- IV. Sugerir um limite aceitável de Fe_2O_3 presente nas formulações de massas para porcelanas, que não afete de forma negativa as propriedades elétricas de isoladores de porcelana.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

-As porcelanas foram estudadas a partir de formulações no qual o óxido de ferro estava presente como uma matéria-prima adicional (hematita) e não como um contaminante já inerente na matérias-primas naturais (caulim, quartzo, alumina).

-As matérias-primas utilizadas no preparo das massas cerâmicas foram fornecidas por empresas comerciais, sendo a amostragem aleatória.

-Na conformação dos corpos-de-prova em laboratório, foi empregada a prensagem de simples efeito, diferente, portanto ao que é industrialmente empregado para produtos de porcelana elétrica (extrusão).

-A extrapolação para produção industrial deve levar em conta que a curva de queima praticada em laboratório pode diferir significativamente da queima praticada industrialmente, seja pela taxa de aquecimento, pelos patamares de queima, como pelo tipo de equipamento utilizado e forma de aquecimento.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE PORCELANAS ELÉTRICAS

As porcelanas elétricas são formadas a partir da ampla base de composição das porcelanas triaxiais. Tanto as porcelanas para aplicação em isolamento elétrico de baixa quanto as de alta tensão são tipicamente compostas por uma mistura argila/feldspato/quartzo (BUCHANAN, 1986). Frequentemente, em porcelanas de alta tensão, o quartzo é substituído parcialmente ou totalmente por alumina para aumentar a resistência mecânica do produto final (AMIGÓ *et al.*, 2005).

As argilas fornecem plasticidade à massa, permitindo fácil conformação e atuando como um ligante, o que confere resistência mecânica ao produto seco (CAM *et al.*, 1997). Caulim, composto majoritariamente pelo argilomineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), é a principal argila utilizada. Durante a queima, em aproximadamente 550 °C ocorre a desidroxilação do grupo hidroxila da caulinita, formando a metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Entre 950 – 1000 °C, a metacaulinita transforma-se em uma estrutura tipo espinélio e sílica amorfa livre. A sílica amorfa, liberada durante a decomposição da metacaulinita, é altamente reativa e forma eutéticos com K_2O e Na_2O a aproximadamente 990 °C (CAM *et al.*, 1997). Próximo a 1000 °C, as fases resultantes da decomposição da metacaulinita formarão a mullita primária.

Lundin (1954) e Chen *et al.* (2000) reportaram a formação de dois tipos de cristais de mullita em porcelanas, distinguidas pelos seus tamanhos. Pequenos cristais de mullita (< 0,5 μm) formados a partir da decomposição da caulinita são referenciados como mullita primária, enquanto os longos cristais (>10 μm) aciculares em formato de agulhas são denominados mullita secundária (LEE *et al.*, 2001). Ainda, segundo Lee *et al.* (2001), uma terceira forma de mullita tem sido detectada em porcelanas contendo altos teores de alumina, denominada mullita ternária. Os

mesmos autores, usando microscopia eletrônica de varredura e *energy dispersive X-ray spectroscopy* em porcelanas comerciais, mostraram que a razão $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ da mullita primária é próximo a 2:1 (isto é, rico em Al_2O_3), enquanto que nas mullitas secundárias essa razão foi de 3:2.

Chen *et al.*(2004) utilizou microscopia eletrônica de varredura para mostrar que toda a mullita primária transforma-se em mullita secundária em 1400 °C e, devido à dissolução completa do quartzo, a porcelana consiste de fase vítrea, cristais de mullita secundária e em alguns casos, cristobalita. A Figura 4.1 mostra a micrografia de uma porcelana, onde é possível observar a presença dos três tipos de mullitas acima citados, primária, secundária e ternária.

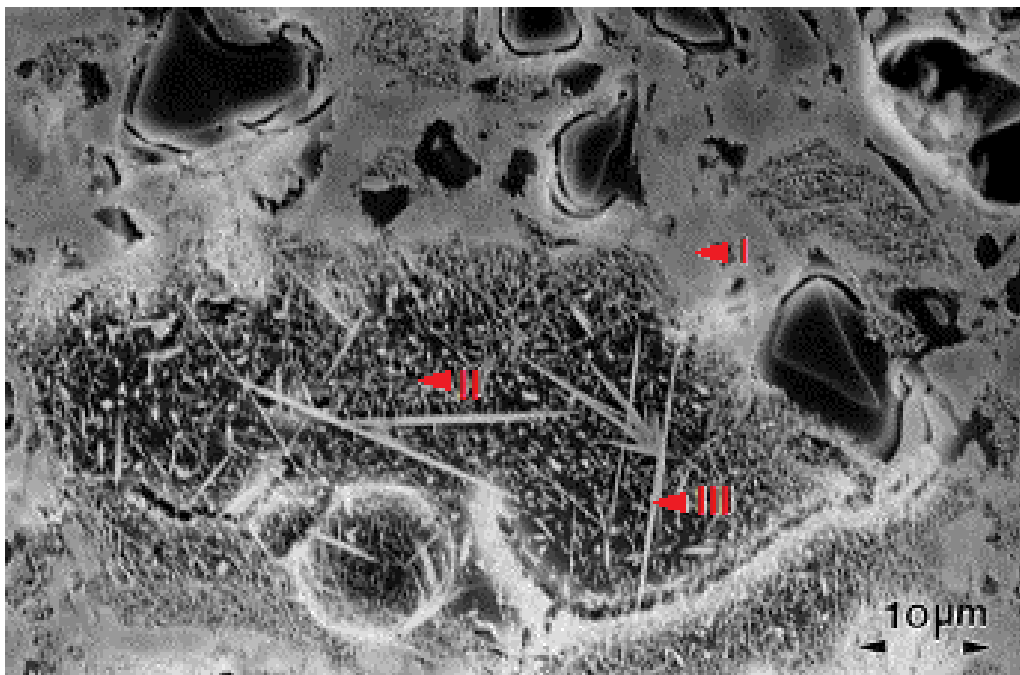


Figura 4.1. Imagem obtida por MEV de uma porcelana contendo os três tipos de mullita. Onde; (I) mullita primária, (II) mullita secundária e (III) mullita ternária (LEE *et al.*, 2001)

Feldspatos são aluminossilicatos alcalinos com baixo ponto de fusão e servem para diminuir a temperatura de formação da fase líquida. A fase líquida reage com os outros constituintes e penetra na microestrutura, levando à densificação do corpo cerâmico. Os principais feldspatos usados são o ortoclásio ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot0,6\text{SiO}_2$), albita ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot0,6\text{SiO}_2$), e anortita ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot0,2\text{SiO}_2$) (CAM *et al.*, 1997).

A sinterização das porcelanas ocorre com uma longa quantidade de fase líquida, a qual controla a densificação e porosidade. A temperatura de vítrificação da porcelana diminui com o aumento do conteúdo de feldspato (DAS *et al.*, 2003). Os feldspatos fundem em ~ 1100 °C, mas já a 985 °C podem fundir através da formação de eutéticos com a sílica amorfa formada a partir da metacaulinita (DUMITRACHE *et al.*, 2006)

As argilas e feldspatos também contêm pequenas quantidades de óxidos, como MgO, TiO₂, ZrO₂ e Fe₂O₃, os quais podem influenciar na cristalização e vítrificação do corpo e na viscosidade da fase vítrea (IQBAL *et al.*, 2000).

Quartzo e coríndon são materiais com alto ponto de fusão e, dependendo do tamanho de seus grãos, são quimicamente estáveis em temperaturas de queima de porcelanas comerciais (< 1300 °C). Eles reduzem a tendência do corpo deformar e retrair durante a queima na presença de uma quantidade significativa de fase líquida de baixa viscosidade (CAMAPATI *et al.*, 1997). A forma do quartzo- α a baixa temperatura inverte para quartzo- β a 573 °C. Abaixo de 1250 °C, o quartzo é considerado relativamente insolúvel (IQBAL *et al.*, 2000).

A dissolução do quartzo acima de 1250°C forma um líquido rico em sílica envolta dos grãos de quartzo. No entanto, a sua dissolução é dependente do tamanho dos seus cristais: i.e., a dissolução de quartzo mais grosseiro é menor do que cristais de grãos menores (IQBAL *et al.*, 2000). Grãos de quartzo com tamanho < 20 μm são completamente dissolvidos próximos a 1350 °C, e em ~ 1400 °C, a porcelana consiste quase inteiramente de mullita e fase vítrea, com pouco quartzo residual. Lundin (1954) reportou que a presença de quartzo em porcelanas queimadas em altas temperaturas só seria possível se houvesse quartzo suficiente para saturar a fase líquida com SiO₂, levando à interrupção da sua dissolução e o quartzo transformando-se parcialmente em cristobalita.

A substituição do quartzo por alumina melhora as propriedades técnicas do produto final. A alumina previne o aparecimento de microtrincas na fase vítrea causada pela inversão do quartzo a 573 °C e incompatibilidade de expansão térmica entre o quartzo e fase vítrea (TASZIC, 1993). A Figura 4.2 apresenta a evolução microestrutural nas porcelanas em um fluxograma. A microestrutura final das porcelanas queimadas constitui basicamente de 10%-25% mullita, com composição

variando a partir de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 5%-25% de quartzo- α , 0%-8% poros e 65%-80% de fase vítrea. Porcelanas com alto percentual de quartzo também podem conter cristobalita (IQBAL *et al.*, 2000). Para porcelanas aluminosas, o coríndon estará presente em média de 44% da sua microestrutura final (TASZIC, 1993).

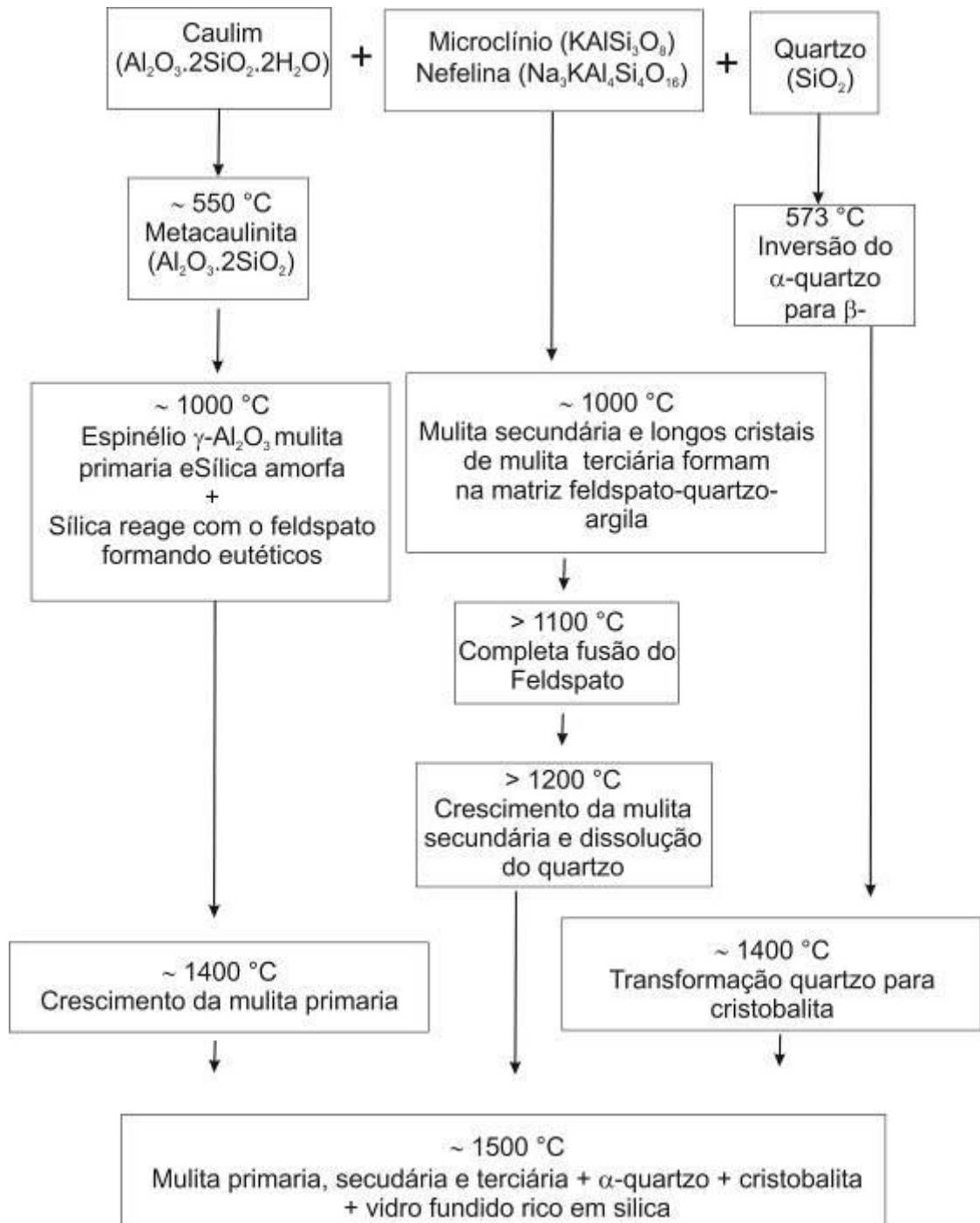


Figura 4.2. Fluxograma da evolução microestrutural das porcelanas durante a queima (IQBAL *et al.*, 2000).

4.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE MATERIAIS CERÂMICOS

Para um melhor entendimento das seções seguintes, que tratam do comportamento elétrico de porcelanas, uma breve atenção será dada nessa seção para os mecanismos de condução em materiais cerâmicos.

A condutividade elétrica em materiais cerâmicos é, na maioria dos casos, de natureza semicondutora e/ou iônica. A condutividade de um semicondutor pode ser entendida em termos de sua estrutura da banda de energia. Como mostrado na Figura 4.3, a estrutura da banda eletrônica dos semicondutores e isoladores são fundamentalmente diferentes das de um metal. Isto se dá devido à existência de um espaçamento entre bandas situado entre a banda de valência e a banda de condução (JILES *et al.*, 1994). Para os condutores, como os metais, haverá sempre uma concentração finita de elétrons na banda de condução, fazendo-os exibirem alta condutividade elétrica. Para os isolantes, o espaçamento entre bandas é consideravelmente alto; como resultado, os elétrons não adquirem facilmente energia de um campo elétrico para participarem da condução elétrica. Para os semicondutores, um pequeno intervalo entre a banda de valência e a banda de condução é encontrado.

A condutividade elétrica em semicondutores é devido à presença de defeitos pontais doadores e receptores, no qual em temperatura ambiente são completamente ionizados, dando origem a elétrons deslocados na banda de condução (tipo-*n*) e buracos na banda de valência (tipo-*p*) respectivamente (BUCHANAN, 1986).

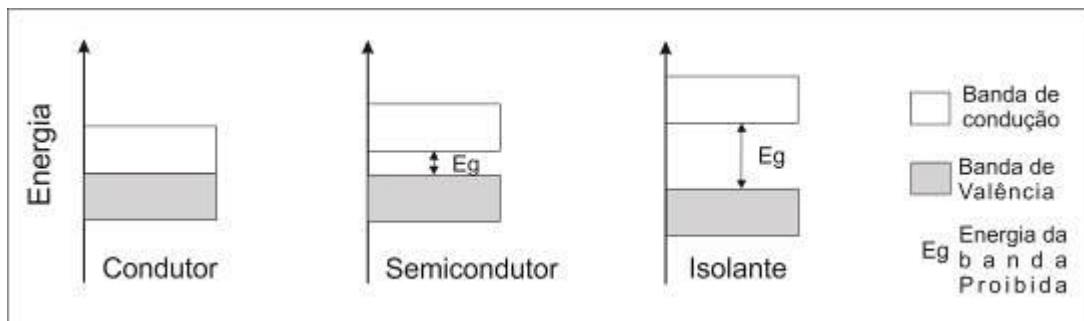


Figura 4.3. Estrutura de bandas de energia de um condutor, semicondutor e isolante. A magnitude a energia do espaçamento entre bandas (E_g) variam de $< 0,1$ eV para um metal. Há valores superiores a 6 eV para um isolante. Os semicondutores apresentam valores intermediários (~ 2 eV) (JILES *et al.*, 1994).

Para materiais cerâmicos que possuem alta resistividade elétrica, mesmo uma pequena variação na composição, presença de impurezas, tratamento térmico, estequiometria e outras variáveis podem ter um efeito significativo sobre a condutividade elétrica. Isto por que átomos de impureza introduzem novos níveis de energia localizados entre a banda de valência e a banda de condução. Se os novos níveis de energia não estão preenchidos e ficam perto de energia do topo da banda de valência, é fácil excitar os elétrons da banda cheia para esses novos níveis (KINGERY *et al.*, 1976).

Outro tipo de portador que está sempre presente e contribui para a condutividade elétrica em materiais cerâmicos são os íons. A condutividade elétrica resultado da migração de íons, é importante em muitos materiais, e se torna mais pronunciada em altas temperaturas (KINGERY *et al.*, 1976). Para um íon mover através da rede cristalina sob a intensidade de um campo elétrico, ele deve ter energia suficiente para romper uma barreira energética que corresponde à posição intermediária dos sítios da rede. Portanto, similarmente ao caso dos semicondutores, a condução iônica como uma função da temperatura pode ser expressa através da Equação 4.1 (KINGERY *et al.*, 1976).

$$\rho = \rho_0 \exp - \frac{W}{kT} \quad (4.1)$$

onde ρ é a resistividade em uma determinada temperatura, ρ_0 é um fator pré-exponencial e W , k e T são energia de ativação, constante Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5}$ eV) e temperatura absoluta, respectivamente.

Deve se ressaltar que para o caso de um material semicondutor, W deve ser substituído por E_g , já que esse representa a energia do espaçamento entre bandas, conhecido como *band gap*, que ocorrem em condutores eletrônicos.

É importante notar que alguns materiais exibem condutividade mista (eletrônica e iônica). Por exemplo, o óxido de cério (CeO_2) é um condutor iônico, mas também exibe excelente condutividade eletrônica (CHIANG *et al.*, 1997). Para o caso de materiais cerâmicos não-cristalinos, como os vidros, cátions monovalente presentes (como Li^+ , Na^+ , K^+ , entre outros) se deslocam através da rede sob a

influência de um campo elétrico externo (BRAUNGER *et al.*, 2012). A Figura 4.4 demonstra como esses cátions carregados positivamente contribuem para a condução dos vidros.

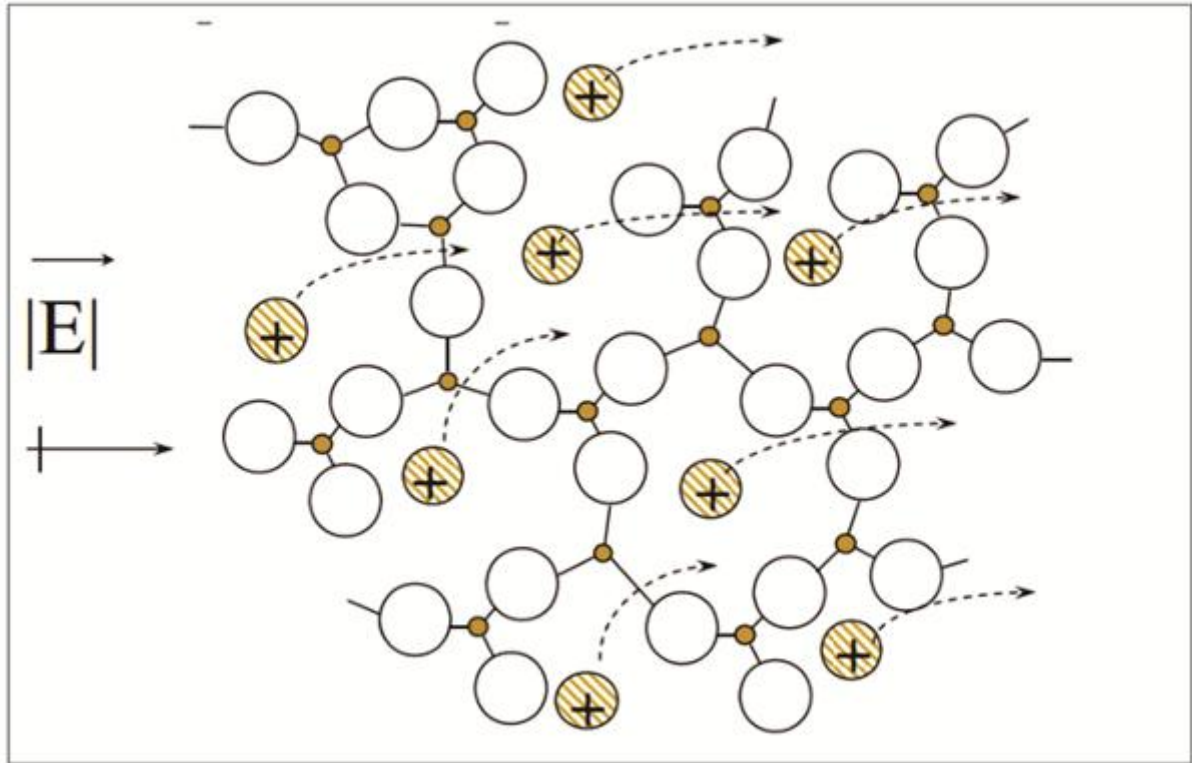


Figura 4.4. Representação do mecanismo de condução em vidros através do movimento de íons devido a um campo elétrico aplicado (MARTIN, 2008).

4.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DAS PORCELANAS

De uma forma geral, a resistividade elétrica (ρ) é simplesmente a medida da resistência (por unidade cúbica) que o material oferece ao fluxo de elétrons em uma corrente contínua (DC). Em corrente alternada (AC), a resistividade elétrica e a constante dielétrica estão relacionadas pela $\tan \delta$, a qual mede a perda de energia por ciclo (na forma de calor) do material. Essa relação é dada pela Equação 4.2:

$$\rho = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta \quad (4.2)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, f = frequência em Hz) e o produto entre tangente de perdas e constante dielétrica ($\epsilon_r \tan \delta$), normalmente é intitulado como fator de perdas dielétricas (BUCHANAN, 1986) e representa o quanto o material irá perder energia elétrica em energia térmica. Quanto maior este produto, maior será o aquecimento do isolador.

A ruptura dielétrica é a máxima tensão elétrica que pode ser aplicada através do material sem degradar suas propriedades de isolamento, ou levar a sua ruptura. Embora essencial para a aplicação em isolamento, a ruptura dielétrica não é uma propriedade verdadeira do material, uma vez que ela é significativamente influenciada pelas condições de medida, tamanho da amostra, e falhas no material.

Como uma questão prática, materiais cerâmicos que satisfazem os critérios apresentados na Tabela 4.1 podem ser classificados como bons isoladores.

Tabela 4.1. Propriedades mínimas aceitáveis para um isolador elétrico (BUCHANAN, 1986).

Constante dielétrica (ϵ_r)	≤ 30
Resistividade elétrica (ρ)	$\geq 10^{12}$ (Ω -cm)
$\tan \delta$	$\leq 0,001$
Ruptura dielétrica	$\geq 5,0$ kV/mm

As porcelanas possuem excelentes propriedades dielétricas e atendem às exigências listadas na Tabela 4.1. Além disso, esse material tem capacidade de operação em ambiente severo, como umidade, corrosão e alta temperatura, o que a torna um atrativo na aplicação como isolador elétrico (BUCHANAN, 1986). A Tabela 4.2 apresenta as propriedades dielétricas das porcelanas e das principais fases presentes em sua microestrutura.

Tabela 4.2. Propriedades dielétricas das porcelanas e das principais fases constituintes em sua microestrutura (BUCHANAN, 1986)

Material	$\tan \delta$	Constante dielétrica	Ruptura dielétrica (kV/mm)	Resistividade a 25 °C (Ω-cm)
Porcelana	0,008 – 0,020	5,0 – 6,5	6,1-13,0	$10^{11} - 10^{14}$
Mullita	0,004 – 0,005	6,2 - 6,8	7,8	10^{14}
Quartzo	0,0002 – 0,018	4,4 – 4,6	6,5	$10^{10} - 10^{14}$
Vidro*	0,0005 – 0,010	4,3 - 8,5	7,8 – 13,2	10^{12}
Coríndon	0,0003 – 0,002	8,2 – 10,2	9,9 – 15,8	10^{16}

*Valor baseado em uma composição típica de um vidro alcalino.

Pela Tabela 4.2, fica evidente que as excelentes propriedades dielétricas apresentadas pelas porcelanas são consequência das excelentes propriedades de seus constituintes.

4.4. Comportamento elétrico das porcelanas em função das fases presentes

Cada fase presente tem sua influência específica sobre as propriedades elétricas da porcelana. Portanto, entender o comportamento elétrico de porcelanas passa pela análise detalhada do comportamento individual das fases constituintes. Pode-se supor um efeito total como uma influência em maior ou menor grau da proporção das fases presentes, agindo em cada fase separadamente, imaginando-as como grandezas físicas aditivas. No entanto, algumas fases podem influenciar determinadas propriedades mais bem decisivamente que outras.

Embora investigações sobre a influência dos principais constituintes da porcelana sobre suas propriedades elétricas são poucas, uma vez que o foco principal desse trabalho trata em investigar a propriedade isolamento (resistividade elétrica), nas próximas seções se apresentará os principais resultados reportados na literatura em relação a essa propriedade.

4.4.1. Influência da mullita

Uma das principais fases presentes nas porcelanas, a mullita possui defeitos estruturais inerentes, que podem ser mais bem entendidos a partir da estrutura da sillimanita. As fases mullita e sillimanita possuem estruturas cristalinas quase idênticas (CHAUDHURI *et al.*, 1999). A estrutura da mullita é formada a partir da

substituição dos íons Si^{4+} por íons Al^{3+} no grupo SiO_4 da sillimanita. Os efeitos da mullita sobre as propriedades elétricas das porcelanas ainda são pouco compreendidos e em até certo ponto controversos.

À temperatura ambiente, a resistividade (ρ) da mullita é alta, aproximadamente 10^{14} ohm.cm, valor este típico do grupo dos isoladores elétricos. Com o aumento da temperatura, a resistividade da mullita cai para 10^4 ohm.cm a 1400°C (MALKI *et al.*, 2014). Foi calculado que a energia do espaçamento entre bandas (E_g) da mullita é 1,43 eV. Os resultados de E_g e ρ sugerem claramente que a altas temperaturas a mullita pertence ao grupo dos semicondutores.

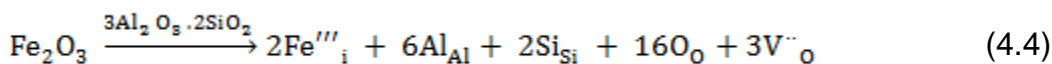
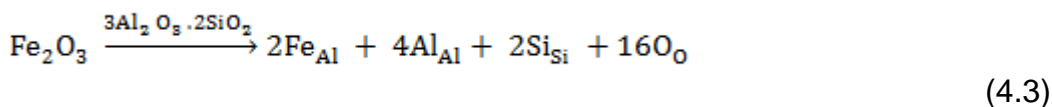
Recentemente, a condutividade elétrica de mullita monocristalina foi estudada com o uso de espectroscopia de impedância (MALKI *et al.*, 2014). Os autores observaram que a mullita apresenta dois intervalos distintos de condutividade: i) região de condutividade de baixa temperatura (LTR) até aproximadamente 900°C ; e ii) região de alta temperatura (HTR) acima de 900°C . Eles interpretaram seus resultados em termos de uma mista, embora predominante condutividade eletrônica a baixa temperatura. E em alta temperatura, o íon oxigênio foi o principal contribuinte para a condutividade da mullita. Como discutido acima, os cristais de mullita possuem uma alta concentração de vacâncias de oxigênio, que oferece um potencial para a difusão de oxigênio e condutividade iônica em altas temperaturas.

Chaudhuri *et al.* (1999) investigaram a dependência da resistividade elétrica de porcelanas com a presença de mullita, utilizando mineralizadores nas formulações para aumentar a concentração de mullita. Foi observado que o aumento da concentração de mullita provoca uma diminuição da resistividade da porcelana. Esse resultado é consequência da natureza semicondutora dos cristais de mullita, que surgem a partir de seus defeitos estruturais, e incorporação de íons com diferentes valências em sua estrutura. Como discutido acima, os cristais de mullita possuem defeitos inerentes a sua estrutura, como vacâncias de oxigênio. A substituição do íon Al^{3+} nos sítios octaédrais (AlO_6) e tetraédrais (AlO_4) da estrutura da mullita por íons de metais de transição (M^{n+}) pode transformá-la em condutor eletrônico tipo-*n* (se $n > 3$) ou tipo-*p* (se $n < 3$).

Com objetivo de analisar a influência da substituição catiônica de metais de transição na mullita, óxidos metálicos (MnO , Cr_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3) foram adicionados

em uma composição que se aproximasse da estequiométrica ($3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$) (CHAUDHURI *et al.*, 1999). Os íons metálicos Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} irão preferencialmente acomodar-se nas posições octaédricas da estrutura cristalina da mullita, substituindo o íon de Al^{3+} (SCHNEIDER *et al.*, 2008). Os resultados mostraram que o íon de Ti^{4+} foi o principal agente redutor da resistividade, seguido pelo Mn^{2+} . Os menos efetivos foram Cr^{3+} e Fe^{3+} . Baseando-se nesse trabalho, pode-se concluir que a presença de íons de metais de transição só terá grande influência nas propriedades elétricas da mullita se estiverem incorporados em posições intersticiais.

Quando ferro (Fe^{3+}) substitui o alumínio (Al^{3+}), conforme se observa na Equação 4.3 em notação Köger-Vink, ocorre uma substituição homovalente, onde há troca de íons de mesma carga. Neste processo, nenhum tipo de defeito adicional será introduzido pela dopagem devido à igualdade de valência. Quando o mesmo íon Fe^{3+} é incorporado em posição intersticial, a neutralidade pode ser garantida pelo consumo de vacâncias de oxigênio relacionadas à substituição catiônica de formação da mullita. A Equação 4.4 apresenta notação Köger-Vink uma demonstração resultante. Mesmo havendo consumo de vacâncias de oxigênio, o efeito da dopagem é mais significativo no aumento da condutividade, pelo fato dos elétrons adicionados pelos íons de ferro ocuparem estados menos energéticos. Sob essas circunstâncias, a resistividade da mullita diminui por várias ordens de magnitude em elevada temperatura (CHAUDHURI *et al.*, 1999).



As demonstrações permitem supor que a resistividade elétrica da porcelana é reduzida com o aumento do teor de cristais de mullita contendo impurezas, além de ser menor para substituições de cátions com carga diferente da do Al^{3+} (CHAUDHURI *et al.*, 1999). No entanto, Ribeiro *et al.* (2004), em seu estudo sobre as propriedades elétricas de materiais cerâmicos à base de lodo de anordização rico em Al, concluiu que a presença de maiores concentrações de mullita

estequiométrica foi o principal fator para a diminuição da condutividade elétrica do corpo final. Uma vez que a mullita é uma fase mais resistiva, quando comparada com a fase vítrea, os caminhos de percolação para o transporte de carga tendem a diminuir com o aumento de sua concentração, provocando um aumento na resistividade global da amostra. Assim, presume-se que a mullita tenha o mesmo efeito nas porcelanas.

4.4.2. Quartzo e Coríndon

Quartzo e coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) são excelentes isolantes elétricos, caracterizados por suas ligações mistas iônica e covalente e devido as suas altas energia de banda entre o nível de Fermi e a banda de valência, $\sim 9,2$ eV e 8,8 eV, respectivamente (BAGDASSAROV *et al.*, 2004) (FRENCH, 1990). A resistividade desses materiais à temperatura ambiente são extremamente altas, como pode ser observado na Tabela 4.2. Em altas temperaturas, ambos os materiais apresentam condutividade elétrica com fortes características iônicas.

Para o quartzo, as vacâncias de oxigênio desempenham um pequeno papel no transporte elétrico, devido a sua alta energia de formação (6,79 eV) (BAGDASSAROV *et al.*, 2004). O mecanismo de condução no quartzo é influenciado pela presença de impurezas de diferentes valências. Entre as possíveis impurezas que podem estar presentes, uma notável atenção é dada a Al^{3+} que substitui o Si^{4+} criando centros de defeitos. Essa deficiência de carga provocada pelo Al^{3+} é compensada por cátions monovalentes, como Na^+ , Li^+ , K^+ , entre outros (BAGDASSAROV *et al.*, 2004).

A condução no óxido de alumínio não ocorre por nenhum processo simples e definitivo, mas sim influenciado principalmente pela pressão parcial de oxigênio e pela presença de impurezas, como no caso do quartzo. A condutividade elétrica do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é aumentada por várias ordens de grandeza quando íons, como o Mg^{2+} , são introduzidos em sua estrutura. Esse aumento é atribuído aos defeitos estruturais como vacância de oxigênio e centros de carga, criado pela presença das impurezas (TARDÍO *et al.*, 2010).

Em porcelanas elétricas aluminosas, existirá $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como uma fase constituinte, assim como o quartzo. As duas fases melhoram a resistividade quando presentes nas porcelanas.

4.4.3. Fase vítrea

Os óxidos que compõem a fase vítrea em porcelanas aluminosas são constituídos principalmente por sílica (SiO_2), como principal formador de rede, óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O), como óxidos modificadores de retículo, e óxido de alumínio (Al_2O_3) atuando como um óxido intermediário ou de caráter estabilizador. Para esses três óxidos, o tipo e a concentração de óxidos alcalinos nos feldspatos será fator determinante das características da fase vítrea nas porcelanas.

Nos vidros, devido a sua estrutura desordenada, existe mais de uma posição possível para acomodação de um íon. Para estruturas vítreas, íons podem ser deslocados de suas posições de origem para estas posições vizinhas disponíveis na presença de um campo elétrico, por um processo chamado de polarização por salto iônico (KINGERY, 1960). Os íons suscetíveis a este fenômeno de deslocamento, saltando de sua posição de equilíbrio e deslocando-se para outra, são em maioria os oriundos de óxidos alcalinos modificadores de rede. Este processo causa o aumento da constante dielétrica em vidros com teores elevados de óxidos alcalinos. O efeito do aumento da constante dielétrica em relação ao íon alcalino aumenta com redução do raio iônico, sendo que o Li^+ será mais prejudicial do que Na^+ e este do que K^+ (KINGERY, 1960). Nestes casos, isso ocorrerá pelo aumento da probabilidade de uma região vizinha conter um volume suficiente para acomodar um íon de menor tamanho.

Temperatura e frequência são fatores que influenciam de maneira significativa a constante dielétrica de vidros. Para altas temperaturas, existe um aumento da constante dielétrica resultado do aumento da mobilidade iônica e imperfeições que surgem na estrutura. Em temperaturas elevadas, o vidro apresenta maior dependência da constante dielétrica com a frequência. Neste caso, com o aumento da temperatura, a constante dielétrica aumenta para elevadas frequências, resultado dos efeitos de polarização por salto iônico e aumento da concentração de cargas espaciais (KINGERY, 1960).

Em vidros, a tangente de perdas, em geral, ocorre pelo mecanismo de saltos iônicos em posições equivalentes da rede. Basicamente, as perdas serão maiores

sobre frequências no nível de relaxação para um íon específico, ou seja, o inverso do tempo requerido para que este íon suplante uma barreira energética de ativação e mova-se para uma posição vizinha. Nestes casos, a tangente de perdas irá aumentar com a temperatura.

Com a adição de óxidos modificadores, ocorrerão interrupções na rede, nas ligações entre o silício e o oxigênio, dando baixa rigidez a estrutura, expandindo-a. Em geral, esta ficará mais aberta, levando a um número maior de posições intersticiais, o que resulta em maior facilidade para deslocamento de íons na rede. Estes vidros de estrutura mais volumosa têm características de isolamento inferiores que um mesmo vidro de estrutura mais compacta. Adicionalmente à estrutura, a tangente de perdas aumentará em vidros que possuem modificadores com menor raio iônico (KINGERY, 1960).

A investigação feita por Chaudhuri *et al.* (2000) provou como a concentração de fase vítrea em uma porcelana pode afetar as propriedades de isolamento. A constante dielétrica apresenta um perfil parabólico, passando por um mínimo e depois aumentando com o aumento da concentração de fase vítrea.

Em vidros, a condutividade é principalmente atribuída à migração de íons móveis, tais como o Li^+ , Na^+ , K^+ , OH^- e H^+ sob a influência de um campo elétrico (BUCHANAN, 1986). A facilidade destes portadores de carga se movimentarem pela rede aumenta com a temperatura e com aumento do campo aplicado.

A condutividade, assim como as propriedades dielétricas citadas anteriormente, aumentará se houver existência de alguns óxidos modificadores. No entanto, a presença de íons alcalinos juntamente com modificadores alcalinos terrosos (CaO , MgO) minimiza o efeito da condutividade no vidro. Isto se deve ao fato de que o elevado tamanho destes impede o movimento dos íons menores, reduzindo os caminhos disponíveis através da estrutura (KINGERY, 1960).

O tipo de óxido alcalino adicionado pelo feldspato irá, portanto, desempenhar um papel significativo na redução das características de isolamento. A resistividade será menor para formulações que contenham feldspato com o óxido alcalino Li_2O e maior para o Na_2O e K_2O , respectivamente (KINGERY, 1960). Em formulações de porcelana, o feldspato utilizado é composto em sua grande maioria de óxido de

potássio ou sódio e, em alguns casos, existe a presença destes dois alcalinos simultaneamente.

Em sua pesquisa, Chaudhuri *et al.* (1999) prepararam diferentes composições de massas porcelânicas para determinar se haveria uma relação entre quantidade de fase vítrea desenvolvida e resistividade em três diferentes temperaturas: 25, 1000 e 1200 °C. Quantitativamente, obtiveram que a resistividade das porcelanas aumenta com a fração de fase vítrea, obtendo um máximo de 10^{14} ohm.cm para uma fração em massa de vidro de 63% no material, a temperatura ambiente. A resistividade é menor para temperaturas mais elevadas, 10^5 ohm.cm, para mesma fração citada, porém agora medida a 1200 °C.

Com os resultados de Chaudhuri *et al.* (1999), primeiro: os fenômenos de condução em vidros que compõem porcelanas podem ser negligenciados para porcelanas utilizadas em temperatura ambiente e o aumento de sua concentração é desejável para isoladores de alto desempenho; segundo: as fases cristalinas formadas são as principais 'candidatas' redutoras da resistividade nestes isoladores, pela semicondução intrínseca destas e suscetibilidade envolvendo incorporação de cátions aliovalentes.

4.4.4. Óxido de Ferro (Fe_2O_3)

Os óxidos de ferro são materiais abundantes em toda crosta terrestre. Sua importância é uma dependência da característica que ele irá provocar no material presente. Óxidos de ferro podem ser vistos como um constituinte essencial, como no caso de alguns vidros condutores como de silicato de lítio (RAMES *et al.*, 2012), fosfato de sódio (MOGU *et al.*, 2001) entre outros, ou uma impureza indesejável, como nos casos de vidros óticos (BINGHAM *et al.*, 1999).

Devido à existência de dois estados de valência, Fe^{3+} e Fe^{2+} , o óxido de ferro é encontrado em três formas diferentes na natureza: hematita, magnetita e wustita. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é formada por cátions de ferro no estado Fe^{3+} , arranjados em uma célula cúbica hexagonal (KINGERY, 1960). A magnetita (Fe_3O_4) é composta por cátions de ferro bivalentes e trivalentes. Sua estrutura cristalina é inversa à do espinélio, na qual os cátions de cargas diferentes encontram-se coordenados em sítios tetraédricos e octaédricos. Na wustita (FeO), todos os íons ferro se encontram

no estado Fe^{2+} , coordenados octaedricamente por ânions de oxigênio em configurações CFC para ambos (CALLISTER, 2007).

Estes óxidos intrinsecamente já apresentam condução eletrônica localizada, no qual a condução elétrica baseia-se em níveis eletrônicos espacialmente localizados pela baixa energia requerida na promoção dos elétrons que habitam o orbital $3d$ do metal de transição, deixando-os com características semicondutoras (BUCHANAN, 1986).

O Fe_2O_3 é um semicondutor tipo n , no qual vacâncias de oxigênio são formadas juntamente com elétrons em um processo de perda de oxigênio, equivalente à formação de Fe^{2+} . Na magnetita, toda condução também é devido a elétrons, pela transferência destes nos cátions de ferro em diferentes estados de oxidação, porém ocupando idênticas posições na estrutura (KINGERY, 1960).

Quando presente nos vidros em determinadas concentrações, devido à existência de íons de ferro com diferentes estados de valência, o óxido de ferro torna o vidro um condutor misto (iônico e eletrônico) (MOGU *et al.*, 2001). A condução iônica ocorre devido ao movimento de íons, enquanto o mecanismo de condução eletrônica, nesse caso, conhecido como “*small polaron hopping*” (MOGUS *et al.*, 2000). A condução eletrônica ocorre pelo salto de elétrons dos íons Fe^{2+} para íons Fe^{3+} e fortemente depende da concentração de Fe_2O_3 , da razão redox, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, e da distância média entre os íons de ferro (MANSOUR *et al.*, 2001).

4.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Espectroscopia de impedância (IS, do inglês *Impedance Spectroscopy*) é uma técnica simples e não destrutiva utilizada para estudar processos elétricos e mecanismos de condução em materiais. IS permite também observar a contribuição de diferentes partes do material em estudo; em outras palavras, verificar a influência do grão, contorno de grão e polarização do eletrodo sob o comportamento elétrico global da amostra (BARSOUKOV *et al.*, 2005).

Uma vez que toda a parte de caracterização elétrica das porcelanas será realizada através dos estudos de impedância, é imprescindível descrever um pouco mais dessa técnica para o entendimento dos resultados adiante.

Há duas categorias principais de espectroscopia de impedância. Uma primeira conhecida como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), que envolve a medida e análise de materiais no qual a condução iônica é fortemente predominante, como eletrólitos líquidos e sólidos, células a combustível, corrosão entre outros. A segunda categoria, conhecida apenas como Espectroscopia de Impedância, lida com materiais dielétricos, maus condutores, como vidros, polímeros e monocristais. Vale ressaltar que IS é recomendada em situações mais complicadas, por exemplo, materiais que apresentam condutividade mista (iônica e eletrônica) (BARSOUKOV *et al.*, 2005).

É interessante notar que, apesar de EIS ser o mais rápido crescimento ramo da IS, as medições por IS ainda são de grande valor e importância, para todas as áreas anteriormente mencionadas. O conceito de impedância foi primeiramente introduzido por Oliver Heaviside em 1880 e foi mais tarde desenvolvido em termos de diagramas de vetores e representação complexa por A. E. Kennelly. A impedância é um conceito mais geral do que a resistência, porque leva em conta as diferenças de fase (MACDONALD *et al.*, 2005).

De modo a entender a base da IS, é necessário apresentar o conceito de impedância. Nos circuitos de corrente contínua, define-se como a resistência de um componente, a relação entre a tensão e a corrente. Para os circuitos de corrente alternada, a relação entre a tensão e corrente é chamada impedância (Z) do componente, como descrita na Equação 4.5.

$$Z_t = \frac{E_t}{I_t} \quad (4.5)$$

onde E_t e I_t são a tensão e a corrente em função do tempo, obtidas pela Equações 4.6 e 4.7:

$$E_t = E_0 \cos(\omega t) \quad (4.6)$$

$$I_t = I_0 \cos(\omega t - \Phi) \quad (4.7)$$

onde E_0 e I_0 são, respectivamente, a amplitude da tensão e da corrente alternada, também chamado de valor de pico; Φ é a mudança de fase ou ângulo de defasagem e ω é a frequência angular (expressa em radianos/segundo), e é relacionada com a frequência (f , expressa em Hertz).

Quando se aplica as Equações 4.6 e 4.7 na Equação 4.5, resulta na Equação 4.9:

$$Z_\omega = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \Phi)} \quad (4.9)$$

A representação gráfica das Equações 4.6 e 4.7 é dada na Figura 4.5. Dessa forma, pode-se perceber a resposta da corrente a partir de uma tensão aplicada a um sistema. A diferença de fase será sempre entre 0-90°.

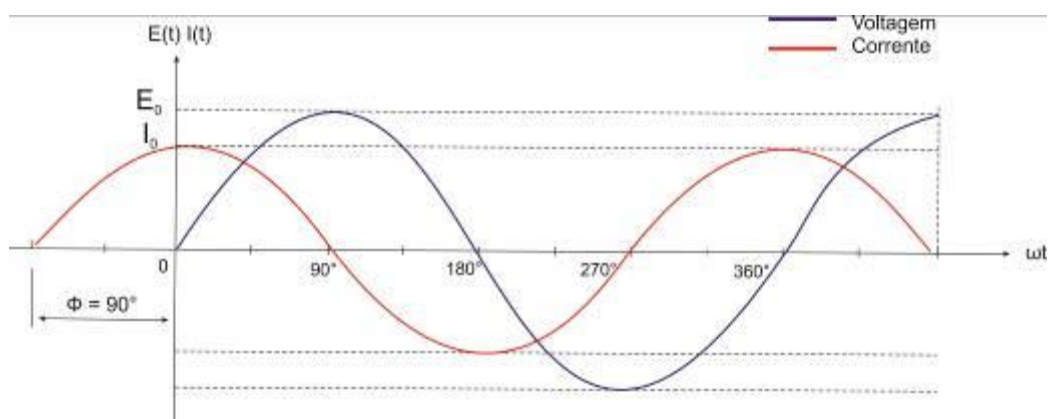


Figura 4.5. Resposta à densidade de corrente a uma entrada potencial sinusoidal para um sistema. A linha azul representa o potencial de entrada e a linha vermelha a densidade de corrente resultante (MACDONALD *et al.*, 2005).

Uma vez que o sinal de entrada é periódico, o sinal de saída também será. Com isso a impedância pode ser transformada na Equação 4.10:

$$Z_{\omega} = |Z|e^{j\Phi} \quad (4.10)$$

onde $|Z|$ é igual a Z_0 e $j = \sqrt{-1}$.

Utilizando a Equação de Euler dada pela Equação 4.11, a impedância pode ser escrita como uma função complexa com uma parte real e outra imaginária, conforme descrito pelas Equações 4.12 e/ou 4.13.

$$e^{j\Phi} = \cos \Phi + j\text{sen}\Phi \quad (4.11)$$

$$Z_{\omega} = |Z| (\cos \Phi + j\text{sen}\Phi) \quad (4.12)$$

ou

$$Z_{\omega} = |Z| \cos \Phi + |Z|j\text{sen}\Phi \quad (4.13)$$

Outra forma de representar a impedância é através de um vetor no plano complexo. Assim como a Equação 4.13 apresenta a fórmula da impedância em coordenadas polares, a Equação 4.14 descreve a impedância em coordenadas retangulares:

$$Z_{\omega} = Z' + jZ'' \quad (4.14)$$

em que Z' é o componente dentro da fase ou parte real do complexo, Z'' é o componente para fora da fase ou parte imaginária do complexo. A partir disso, em um gráfico, a parte real encontra-se sobre o eixo X e a parte imaginária sobre o eixo Y, obtém-se uma representação conhecida como diagrama de Nyquist ou espectro de impedância, conforme representado pela Figura 4.6.

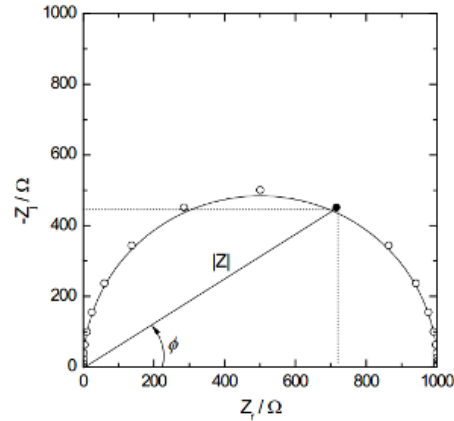


Figura 4.6. Representação da impedância no plano complexo. Parte real (Z') em função da parte imaginária ($-Z''$) (MACDONALD *et al.*, 2005).

Na representação da Figura 4.6, o eixo das abscissas corresponde à componente resistiva do sistema, enquanto que o eixo das ordenadas representa a componente capacitiva ou indutiva. Cada ponto no gráfico representa a impedância em uma única frequência. O grande problema associado com IS surge durante a interpretação dos dados coletados. O resultado apresentado define somente a relação entre a voltagem aplicada e a corrente resultante, através do sistema em estudo, como uma função da frequência. A natureza física do sistema, isto é, monocristal, policristais, interfaces e contornos de grãos bloqueantes e não bloqueantes, e suas propriedades elétricas, isto é, condutores iônicos, eletrônicos ou mistos, devem ser considerados.

Parte da dificuldade em interpretar os dados coletados durante as medidas de IS surge devido às diferentes respostas dos componentes resistivos e capacitivos apresentados pelo sistema em estudo. A alternativa empregada é admitir que a impedância medida pode ser bem aproximada pela impedância de circuitos equivalentes de resistores e capacitores ideais, podendo utilizar também indutâncias, e possivelmente alguns elementos de circuitos distribuídos (LASIA, 1999).

Analogamente, capacitância e indutância são usualmente associadas a regiões de polarização de cargas espaciais e a processos específicos de adsorção em eletrodos. Vale salientar que elementos de circuito ordinário, como resistores e capacitores, são sempre considerados constantes fixadas que envolvem propriedades ideais. Entretanto, todos os resistores reais são de tamanho finito e

assim estão distribuídos no espaço, conseqüentemente sempre apresentam fenômenos de indutância, capacitância e atraso no tempo de resposta. A Figura 4.7 apresenta alguns espectros de impedância para os elementos capacitivos e resistivos individuais e combinados.

A impedância é por definição uma grandeza complexa, sendo real quando a defasagem é nula e, assim, $Z = Z'$, assumindo um comportamento puramente resistivo. Para esse caso, o espectro de impedância característico é um ponto no eixo real, como pode ser observado na Figura 4.7 (a), uma vez que a impedância para um resistor não varia com a frequência.

Para um capacitor, a impedância é dada pela Equação 4.15:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.15)$$

neste caso, nota-se que a impedância varia com a frequência. Por essa razão o espectro de impedância de um capacitor é uma série de pontos no eixo imaginário, como pode ser observado na Figura 4.7 (b).

O resultado da combinação destes dois componentes básicos de um circuito pode ser expresso como um circuito RC em série ou em paralelo. No caso de um circuito em série, a impedância total é igual à soma das impedâncias de cada elemento, como mostra a Equação 4.16:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (4.16)$$

neste caso, o espectro de impedância é uma linha reta paralela ao eixo imaginário, cortando o eixo real no valor R , como pode ser observado na Figura 4.7 (c).

Para o caso de um circuito RC em paralelo, como mostrado na Figura 4.7 (d), a impedância é dada pela Equação 4.17.

$$Z = \frac{R}{1 + Rj\omega C} \quad (4.17)$$

Vale ressaltar que em baixas frequências a impedância é puramente resistiva, devido à reatância do capacitor ser muito grande.

O último circuito pode ser observado na Figura 4.7 (e), onde aparece uma resistência em série a um circuito paralelo RC . Esta situação tem o efeito de deslocar o semicírculo para valores no eixo da impedância real (Z').

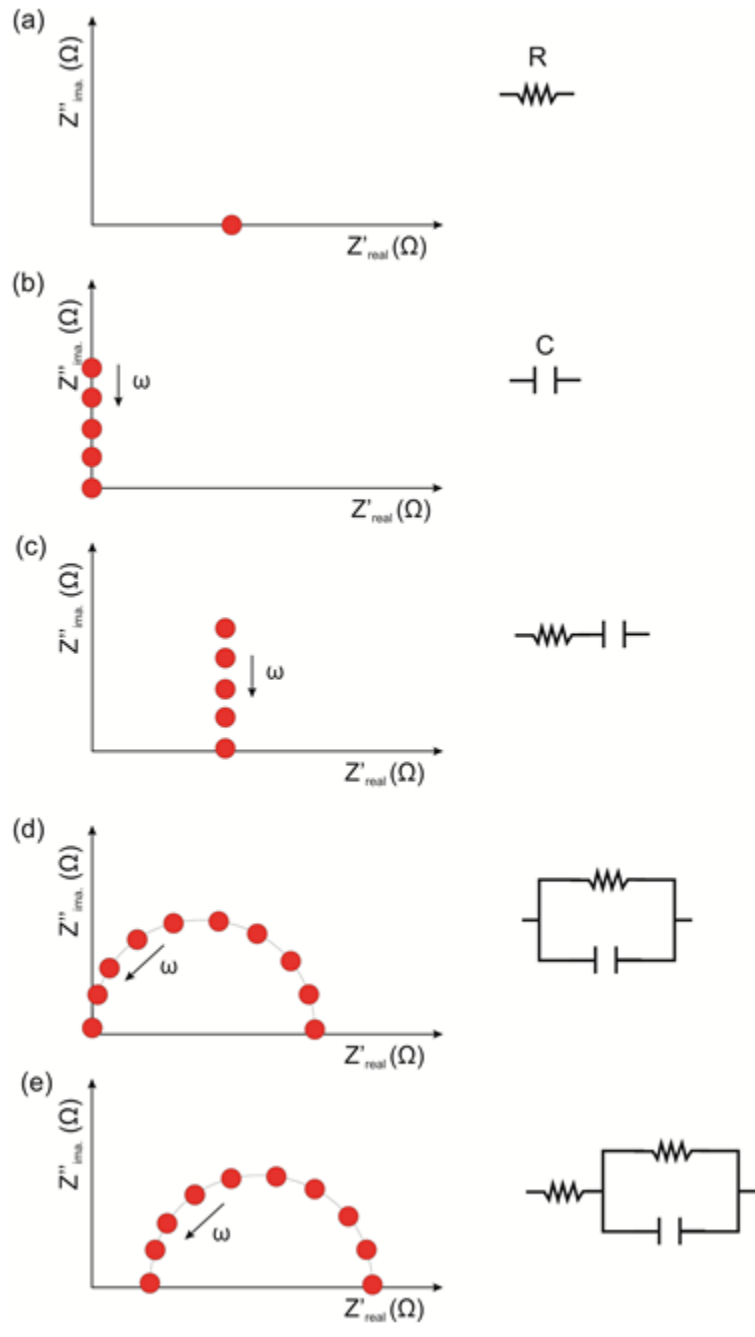


Figura 4.7. Modelos ideais de espectros de impedância com seus respectivos circuitos equivalentes.

Muitas vezes, em medidas reais de sistemas elétricos, estes semicírculos não aparecem de maneira clara. Na maioria das vezes, eles estão sobrepostos e o espectro precisa ser analisado em um programa específico, para que possam ser obtidos os valores dos elementos que constituem o circuito equivalente. Durante a análise de sistemas reais, é possível notar que o comportamento não corresponde à de uma capacitância pura, havendo certo desvio do comportamento. Como

correção, utiliza-se o elemento de fases constante (CPE) que possui uma impedância de forma, segundo a Equação 4.18.

$$Z = \frac{Z_0}{(j\omega)^n}$$

(4.18)

Quando n é igual a um, $Z_0 = 1/C$, este elemento se comporta como um capacitor ideal e, quando n é igual a zero, $Z_0 = R$, ele se comporta como um resistor. Para a maioria dos sólidos, o número n encontra-se entre $0,9 < n < 1$, isto é, o comportamento do CPE se assemelha a um capacitor, mas com certo desvio.

5. PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma da parte experimental executada neste trabalho.

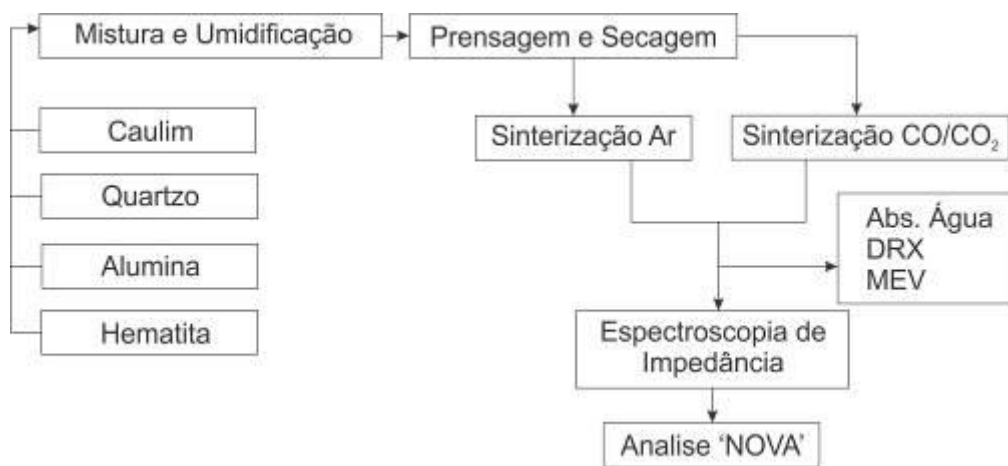


Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.

Para atingir os objetivos propostos, o trabalho foi dividido em três etapas. De maneira geral, a primeira etapa correspondeu à obtenção dos corpos cerâmicos a partir de diferentes formulações. Para esse estudo, foram utilizadas composições desenvolvidas no trabalho de Piva *et al.* (2013). Na segunda etapa, os corpos-de-prova foram sinterizados em diferentes condições atmosféricas (ar e CO/CO₂). E por fim, a terceira etapa constituiu na caracterização microestrutural e de propriedades elétrica dos corpos cerâmicos obtidos.

5.1. MATERIAIS

A Tabela 5.1 apresenta as composições químicas das matérias-primas e do óxido de ferro utilizados neste trabalho. A análise química foi realizada por fluorescência de raios x (Philips PW 2400). As matérias-primas naturais utilizadas na formulação P0Fe foram fornecidas pela Universidade de Aveiro e possuíam baixo teor de Fe_2O_3 . O óxido de ferro utilizado foi fornecido pela empresa Sigma-Aldrich.

Tabela 5.1. Composição química das matérias-primas empregadas e da hematita (PIVA *et al.*, 2013)

Matérias-primas	Concentração (%p)											P.F.
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	MgO	TiO_2	P_2O_5	Outros	
Feldspato	7,32	1,32	0,20	0,60	5,50	3,50	0,02	0,03	0,01	0,50	0,00	1,00
Caulim	33,93	53,16	0,73	0,22	0,03	0,36	0,00	0,06	0,25	0,05	0,07	11,15
Alumina	99,59	0,07	0,02	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,26
Hematita	0,00	0,00	99,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Preparação dos corpos-de-prova

5.2.1.1. Formulação

A composição inicial para este estudo, denominada P0Fe, foi baseada em uma formulação encontrada na literatura, considerada aplicável para porcelanas aluminosas de alto desempenho: 30 %p de feldspato, 30 %p de caulim e 40 %p de alumina (CHINELATTO *et al.*, 2004). Todas as matérias-primas utilizadas na formulação P0Fe possuíam baixo teor de Fe_2O_3 .

Tendo como um dos objetivos investigar o efeito do Fe_2O_3 sobre as propriedades elétricas das porcelanas, três massas porcelânicas foram elaboradas a partir da formulação P0Fe, com adição progressiva de óxido de ferro nos teores de 3, 5 e 8 %p de Fe_2O_3 (denominados P3Fe, P5Fe e P8Fe respectivamente).

A adição de óxido de ferro foi realizada pela substituição de cada constituinte relativo à sua concentração na formulação inicial (P0Fe) de modo a reduzir qualquer interpretação equivocada que possa estar associada à redução de um dos constituintes. A razão mássica entre sílica e alumina foi mantida constante ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,67$). A Tabela 5.2 apresenta as composições químicas e os códigos utilizados para cada formulação.

Tabela 5.2. Composição química das formulações utilizadas (PIVA *et al.*, 2013)

Formulações	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
P0Fe	57,38	38,84	0,29	0,26	1,74	1,20	0,01	0,03	0,08	0,17
P3Fe	55,60	37,63	3,39	0,26	1,68	1,17	0,01	0,03	0,08	0,17
P5Fe	54,41	36,83	5,44	0,25	1,65	1,14	0,01	0,03	0,08	0,16
P8Fe	52,64	35,63	8,52	0,24	1,59	1,11	0,01	0,03	0,07	0,16

Uma vez que todas as matérias-primas eram industrialmente beneficiadas, as formulações foram misturadas via úmida em um moinho planetário por um período de 20 min, apenas com a finalidade de homogeneizá-las.

5.2.1.2. Conformação

Após secar as suspensões a 110 °C até completa remoção da água e desaglomerá-los, os pós foram umidificados com 7 %p de água e prensados em uma prensa hidráulica laboratorial, aplicando uma pressão uniaxial de compactação de 125 MPa. O molde utilizado possuía um formato cilíndrico com diâmetro de 10 mm. Por fim, as amostras, com as seguintes dimensões, 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, foram secas em uma estufa a 110 °C até peso constante.

5.2.1.3. Queima

Os corpos cerâmicos durante a queima estão sujeitos ao contato direto com vapor da água, dióxido de carbono e gases sulfúricos oriundos do próprio corpo e do combustível utilizado, junto com oxigênio e nitrogênio fornecidos pelo ar e, sob condições redutoras, monóxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio. (BADGER, 1932). Uma vez que o entendimento da influência de cada um dos gases acima mencionados sobre as propriedades elétrica das porcelanas está além do escopo desse trabalho, algumas limitações foram aplicadas no estudo aqui proposto. Duas condições atmosféricas durante a queima de materiais cerâmicos são habitualmente citadas na literatura, oxidante e redutora. A diferença entre ambas encontra-se na concentração de oxigênio, rico no primeiro e pobre para o segundo. Condições redutoras também surgem como resultado da presença de monóxido de carbono e outros gases inertes (hidrogênio, nitrogênio). Com base nisso, estas duas condições atmosféricas de queima foram selecionadas para o propósito desse estudo.

As formulações contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 foram divididas em dois grupos. Um primeiro queimado em ar atmosférico para criar a condição oxidante e um segundo queimado em solução gasosa CO/CO_2 para criar uma condição redutora. Para as condições redutoras, foi empregada uma técnica conhecida como “cama de grafite” conforme utilizado por (CHAND *et al.*, 2011). As amostras foram postas dentro de um pequeno cadinho de alumina fechado. Este pequeno cadinho foi então posto no interior de um cadinho maior e completamente coberto com pó de grafite, como representado na Figura 5.1. O conjunto de cadinhos foi então aquecido à temperatura desejada no qual o oxigênio presente no interior do menor cadinho reagiu com o grafite formando CO/CO_2 e criando assim baixa pressão parcial de oxigênio.

Vale ressaltar que a temperatura máxima de queima para as formulações queimadas em ar atmosférico foram definidas com base em trabalho anterior (Piva *et al.*, 2013). Buscou-se manter as mesmas condições para as amostras queimadas em CO/CO_2 para que durante a queima a única variável fosse a atmosfera.

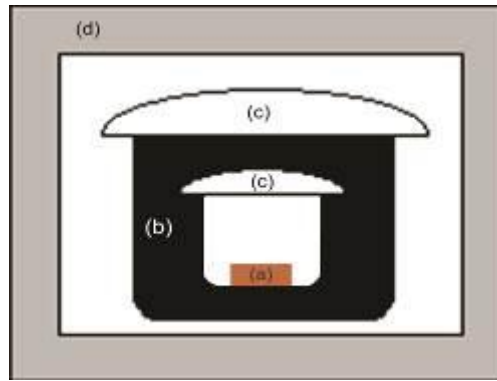


Figura 5.1. Representação da “cama de grafite” desenvolvida usando pó de grafite para criar uma condição atmosférica redutora. (a) amostra; (b) pó de grafite; (c) cadinhos de alumina; (d) forno elétrico (CHAND *et al.*, 2011).

A Tabela 5.3 apresenta as condições utilizadas para a sinterização dos corpos-de-prova, com seus respectivos códigos.

Tabela 5.3. Parâmetros utilizados durante a queima e os códigos das amostras.

Formulações	P0Fe	P3Fe	P5Fe	P8Fe
Código para as amostras queimadas em condição oxidante	OP0Fe	OP3Fe	OP5Fe	OP8Fe
Código para as amostras queimadas em condição redutora	RP0Fe	RP3Fe	RP5Fe	RP8Fe
Temperatura máxima de queima (°C)	1300	1250	1200	1200
Taxa de aquecimento (°C/min.)	10	10	10	10
Patamar (min.)	120	120	120	120

5.2.2. Caracterização dos corpos-de-prova

5.2.2.1. Porosidade e densidade pós queima

A absorção de água das amostras foi determinada através do método de imersão. Para isto, utilizou-se uma balança analítica (resolução de 0,001g). As amostras foram pesadas, obtendo-se o peso seco (P_s), então foram imersas em um recipiente com água fervente por 2 h. Após esse período, as amostras resfriaram

naturalmente até temperatura ambiente no interior de um recipiente com água e se pesou novamente, obtendo-se seu peso úmido (P_u). Estes valores permitiram calcular a absorção de água (AA) através da Equação 5.1.

$$AA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

5.2.2.2. *Fases cristalinas presentes*

A técnica de difração de raios x foi utilizada para identificar as fases cristalinas formadas nas porcelanas, contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 e queimadas em diferentes atmosferas. Para a caracterização por difratometria de raios x, as amostras tiveram sua superfície polida com uma lixa d'água de SiC (grão 1200). A análise foi realizada por meio de um difratômetro Philips Modelo X'Pert MPD, utilizando uma fonte de radiação $Cu-K\alpha$ (1,5406 Å), operando em 40 kV e 40 mA. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 90° com um passo de $0,05^\circ$. As fases foram identificadas utilizando o Software X-Pert plus.

5.2.2.3. *Morfologia*

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para se avaliar a morfologia pela distribuição de fases, incluindo-se a porosidade, da microestrutura. As amostras foram atacadas com uma solução de ácido fluorídrico (10%) durante 1 min, imersas em água corrente para a retirada do ácido fluorídrico remanescente e secas por 24h a $110^\circ C$. As amostras então foram fixadas em um porta-amostra com uma fita de carbono e recobertas por *sputtering* com uma fina camada de ouro. Para esta análise foi utilizado um microscópio modelo JEOL JEM 2010 com uma tensão de aceleração de 20 kV com EDS acoplado.

5.2.2.4. *Propriedades elétricas*

Espectroscopia de impedância (IS) foi utilizada para observar os efeitos de Fe_2O_3 e da atmosfera de sinterização sobre as propriedades elétricas dos corpos cerâmicos produzidos. A escolha da técnica de espectroscopia de impedância deve-

se a sua capacidade de separar a contribuição de diferentes regiões eletroativas presentes no material com diferentes tempos de relaxação.

A dificuldade de encontrar na literatura trabalhos que utilizaram *IS* para caracterizar porcelanas elétricas conduziu este trabalho a basear-se em estudos de impedância em vitrocerâmicas, onde a aplicação de *IS* é mais comum. Um material vitrocerâmico é composto por fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea (GLASWERKE, 1997). Esta microestrutura é muito semelhante à apresentada pelas porcelanas, que possuem fases cristalinas (mullita, quartzo, coríndon, etc.) envolvidas por uma fase vítrea.

As medidas elétricas foram realizadas em ar atmosférico em um intervalo de temperatura de 25 a 700 °C com uma medida a cada 50 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi 10 °C/min e estabeleceu-se um patamar de 10 min antes de cada medida com o objetivo de homogeneizar a temperatura da amostra.

Uma vez que as porcelanas são maus condutores de eletricidade, é extremamente difícil criar um contato entre os eletrodos do equipamento e o corpo-de-prova. Para criar otimizar esse contato, uma camada condutiva deve ser aplicada na superfície das amostras para realização das medidas elétricas. Essa camada também é aqui denominada como eletrodo. Para esse propósito, pasta de prata foi aplicada sob ambas as superfícies da amostra. Após, a amostra era submetida a um tratamento térmico a 400 °C por 15 min para melhorar a aderência da prata na superfície da amostra.

As medidas de *IS* foram realizadas em modo potencioestático, usando um analisador de frequência Metrohn Autolab PGSTAT30 com um analisador de resposta de frequência FRA32M. O range de frequência de varredura foi de 0,1 Hz a 1 MHz com uma voltagem de 0,5 volts. Os espectros de impedância obtidos foram analisados utilizando-se o *software* Autolab NOVA. O espectrômetro de impedância foi acoplado a um forno tubular para as medidas de impedância em temperaturas elevadas, conforme demonstrado na Figura 5.2.

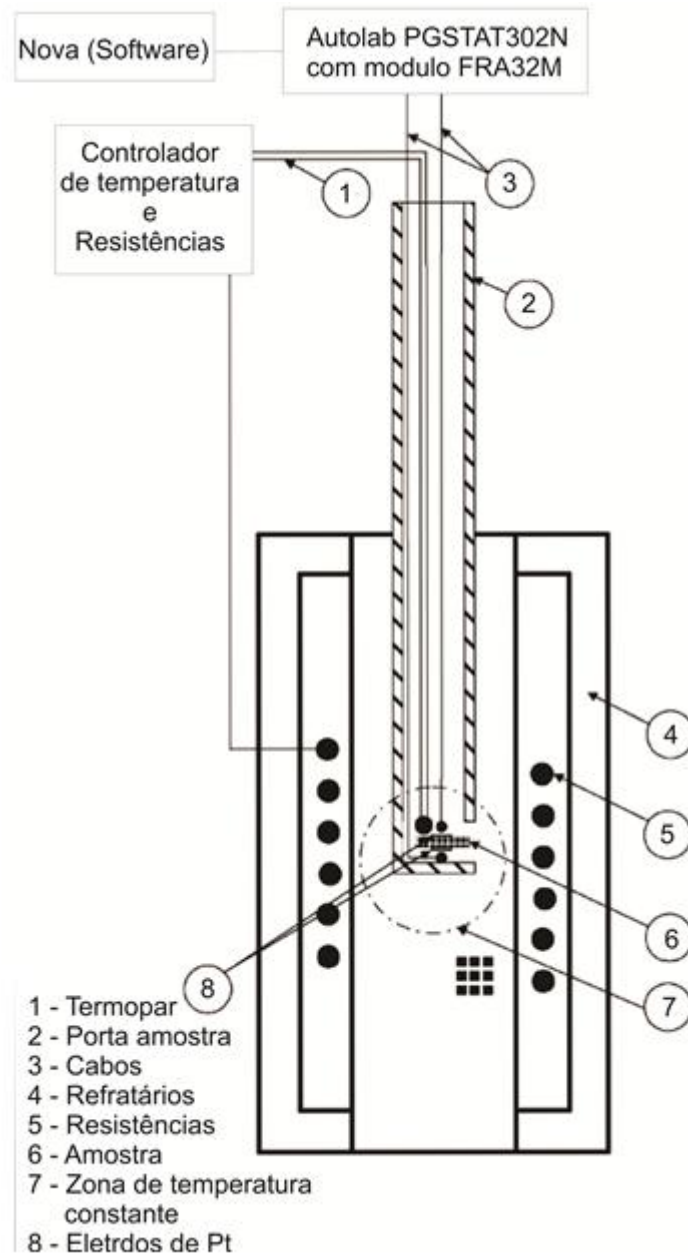


Figura 5.2. Desenho esquemático do espectrômetro de impedância acoplado ao forno elétrico para as medidas de impedância em alta temperatura.

A resistividade elétrica para cada temperatura foi obtida através da Equação 5.2, como segue:

$$\rho = \frac{A \cdot Z'}{l} \quad (5.2)$$

onde A e l são, respectivamente, a área e a espessura da amostra e Z' é a interseção final do arco de impedância com o eixo real do espectro de impedância ($-Z'' \times Z'$), ou em outras palavras a resistência da amostra.

A Equação 5.3 expressa a condutividade elétrica em relação à concentração de portadores de carga (n_e), carga elétrica dos portadores (e) e a mobilidade dos portadores (μ)

$$\sigma = n_e e \mu \quad (5.3)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. FASES FORMADAS E EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

6.1.1. Efeito do Fe_2O_3 e da atmosfera nas fases formadas

As fases cristalinas das porcelanas contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 e sinterizadas em diferentes atmosferas podem ser observadas nas difrações de raios X apresentadas na Figura 6.1.

Para as amostras sinterizadas em condição oxidante (Figura 6.1(a)), as fases coríndon (α -alumina) e mullita apresentaram-se como fases majoritárias, estando presentes em todas as amostras. Durante o processo de sinterização de porcelanas aluminosas, o coríndon não funde, uma vez que as temperaturas praticadas (1200 – 1300 °C) são muito inferiores à temperatura de fusão do coríndon (aproximadamente 2050 °C) (MENG *et al.*, 2014). O quartzo também esteve presente em todas as amostras como fase residual. A fase hematita foi observada para as amostras OP5Fe e OP8Fe, enquanto nenhum pico foi observado na amostra OP3Fe, indicando que todo o Fe_2O_3 foi dissolvido na fase vítrea e formando uma solução sólida com a fase mullita. Isto explicaria o aumento na intensidade dos picos de mullita para a amostra OP3Fe.

Estudos em vidros de silicatos demonstram que, em condições oxidantes, Fe_2O_3 dissolve-se na estrutura do vidro fornecendo íons Fe^{3+} (DUNAEVA *et al.*, 2012) (DUFFY, 1996). Alguns íons de metais de transição, como o Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , e Ti^{4+} são conhecidos como mineralizadores (CHAUDHURI *et al.*, 1999). Pela Equação 4.3, o Fe^{3+} pode substituir o Al^{3+} em sua posição octaédrica na estrutura da mullita. Dessa forma, a completa dissolução do Fe_2O_3 na fase vítrea fornece grandes quantidades de íons de ferro, favorecendo a cristalização da mullita. Segundo Ilic *et al.* (2014), a mullita pode chegar a formar uma solução sólida, contendo entre 11 a 13 %p. de Fe_2O_3 em elevadas temperaturas.

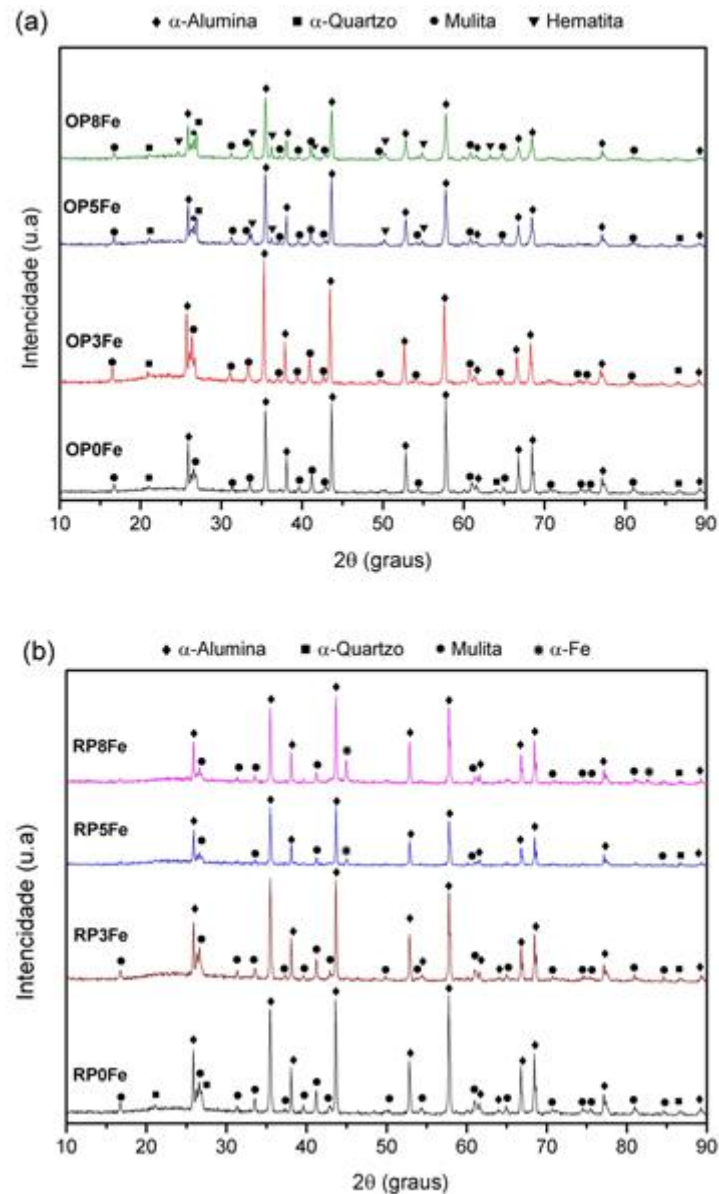
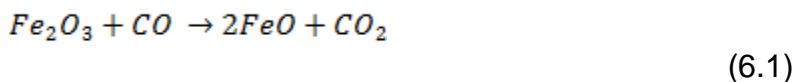


Figura 6.1. Difração de raio-X para as porcelanas contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 . (a) sinterização em ar e (b) sinterização em CO/CO_2 .

Nas amostras OP5Fe e OP8Fe, é possível observar que um aumento no acréscimo de Fe_2O_3 nas porcelanas não levou a uma maior presença de mullita, havendo sim, um efeito inverso, uma diminuição na intensidade dos picos de mullita, como pode ser observado na Figura 6.1 (a). Duas hipóteses poderiam ser consideradas na análise desse resultado. Primeira: a mullitização é um fenômeno dependente da temperatura. Quanto maior a temperatura menor a viscosidade da fase vítrea, o que permite maior difusão dos íons envolvidos e elevada cinética para

nucleação e crescimento dos cristais de mullita (VIEIRA *et al.*, 2007). Com temperaturas mais baixas, a solubilidade do Fe_2O_3 na fase vítrea diminui, assim menos íons Fe^{3+} estarão presentes no líquido, diminuindo a taxa de mullitização. As amostras OP5Fe e OP8Fe foram sinterizadas a 1200 °C, 50 °C abaixo que a amostra OP3Fe, o que explica elas terem apresentado menor teor de mullita.

A Figura 6.1 (b) apresenta as fases presentes nas amostras queimadas em atmosfera redutora. A amostra RP0Fe apresentou as mesmas fases encontradas na amostra OP0Fe: mullita, quartzo e coríndon. Para a amostra RP3Fe, todo o óxido de ferro se dissolveu na fase vítrea e houve um aumento na intensidade de difração dos picos relativo à fase mullita. No entanto, algumas mudanças na formação das fases são observadas para as amostras contendo mais que 3 %p. de Fe_2O_3 . É possível observar na Figura 6.1 (b) que, para as amostras RP5Fe e RP8Fe, houve uma redução na intensidade de difração nos picos da fase mullita e quartzo, enquanto os picos da fase coríndon mantiveram-se praticamente inalterados. Uma quarta fase, $\alpha\text{-Fe}$ (ferro metálico), foi encontrada para essas duas amostras. A reação de redução do Fe_2O_3 é dada por:



Se as condições redutoras persistir, a seguinte reação poderá ocorrer:



onde toda a wustita (FeO) é reduzida a ferro metálico.

Assim, para a amostra RP3Fe, todo o Fe_2O_3 foi reduzindo a FeO. O FeO reage com a sílica formando faialita ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Entretanto, a aproximadamente 1170 °C, a faialita irá formar eutéticos como o quartzo e com o FeO, produzindo grandes quantidade de fase líquida (LIEBERMANN, 2008). Uma vez dissolvido na fase líquida, o FeO fornece íons Fe^{2+} que atuam como modificadores de rede (DU *et al.*, 1988). O Fe^{2+} provoca uma diminuição da viscosidade da fase líquida, atacando agressivamente pequenos grãos de quartzo. Isto explicaria a ausência de quartzo nas amostras contendo inicialmente Fe_2O_3 , queimadas em atmosfera redutora.

Quando o limite de solubilidade de FeO na fase vítrea foi alcançado, o FeO restante se manterá inalterado na sua fase (wustita). Devido às fortes condições redutoras criadas, toda a wustita foi reduzida a ferro metálico nas amostras RP5FE e RP8Fe. A presença de ferro metálico indica condições redutoras extremamente fortes dentro do corpo da porcelana, na ordem de 10^{-8} Pa de oxigênio (MUAN, 1957). Resultados semelhantes foram encontrados por Souza *et al.* (2006), onde o autor observou a presença de α -Fe em massas de louça sanitária queimadas em condições redutoras.

Todas as amostras apresentam um “background” para 2θ entre os ângulos 20 - 30°, característico de fases amorfas, indicando a presença de fase vítrea (OLUPOT *et al.*, 2010).

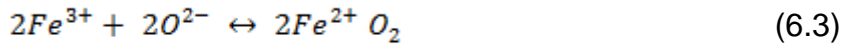
6.1.2. Efeito da atmosfera na evolução microestrutural das porcelanas

A Figura 6.2 apresenta os resultados de absorção de água para todas as amostras estudadas. As amostras sinterizadas em condições oxidantes apresentaram absorção de água próxima a zero, indicando quase completa densificação. No entanto, para as amostras queimadas em condições redutoras, somente as amostras contendo 0% Fe₂O₃ apresentaram absorção < 0,1%. A crescente adição de Fe₂O₃ acarretou em um aumento crescente na absorção de água.

A Figura 6.3 mostra a micrografia da superfície polida e atacada com HF das amostras, contendo 0, 3 e 8 %p Fe₂O₃, sinterizadas em atmosfera redutora e atmosfera oxidante. Nota-se que a porosidade superficial das amostras OP0FE (Figura 6.3 (a)) é levemente superior que a amostra RP0FE (Figura 6.3 (d)), indicando que para essa amostra houve uma maior densificação.

Um aumento na porosidade foi observado para a amostra sinterizada em condições oxidantes contendo 8 %p Fe₂O₃. Provavelmente, esse aumento da porosidade, associado a uma absorção de água próxima a zero, indica uma temperatura de queima acima da necessária (sobrequeima).

A presença de oxigênio fisicamente dissolvido em vidros pode provocar a reação da Equação 6.3 a elevadas temperaturas, liberando oxigênio no interior do corpo cerâmico, como sugerido por Russel *et al.* (2004).



Esses gases podem ficar aprisionados devido à alta densificação que se encontra o material, criando conseqüentemente poros.

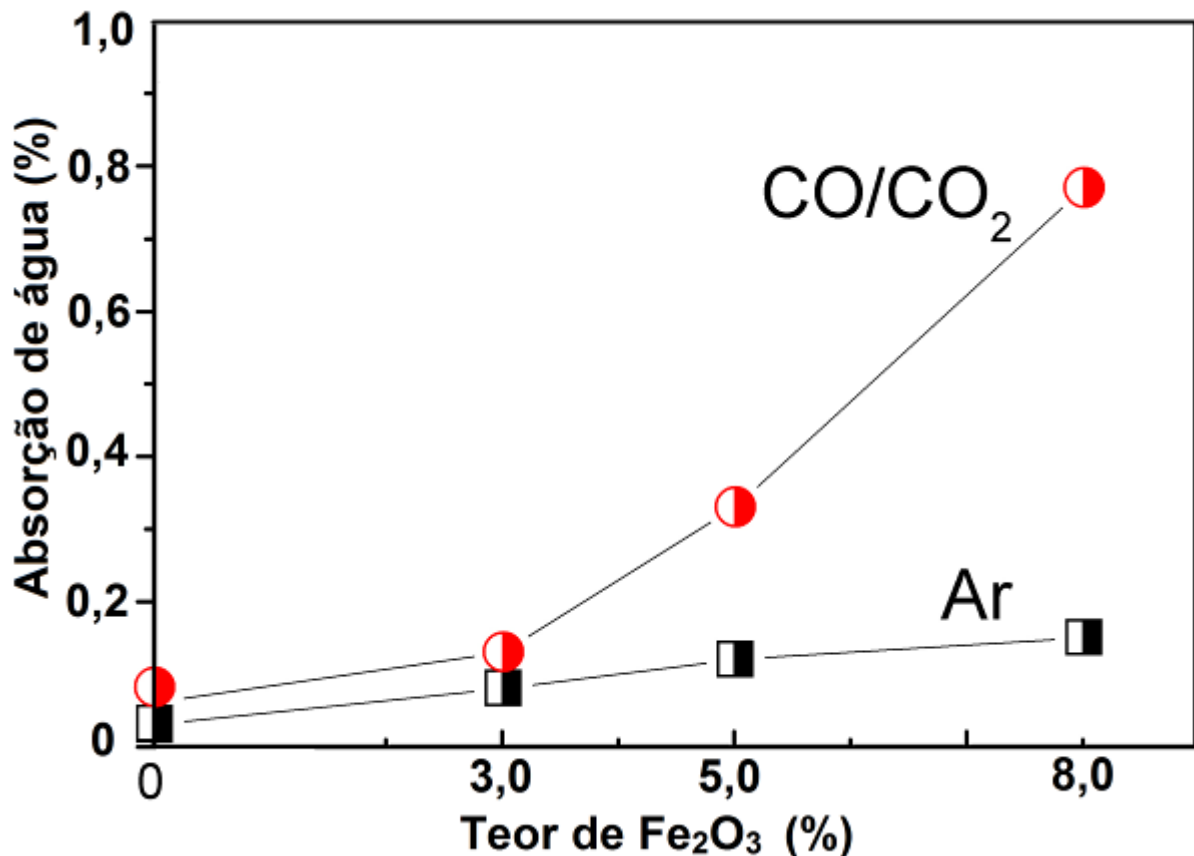


Figura 6.2. Efeito da atmosfera de sinterização na absorção da água para as amostras contendo diferente concentração de Fe₂O₃.

Na Figura 6.3 (e) e (f) fica evidente o efeito do Fe₂O₃ sob as porcelanas queimadas em condições redutoras. A porosidade superficial aumentou com a concentração de Fe₂O₃, seguindo a sequência de absorção de água RP0Fe < RP3Fe < RP5Fe < RP8Fe. Este aumento na porosidade para as amostras queimadas em condições redutoras pode ser explicado pela presença de CO₂

liberados pela redução do Fe_2O_3 , de acordo com as reações das Equações 6.1 e 6.2.

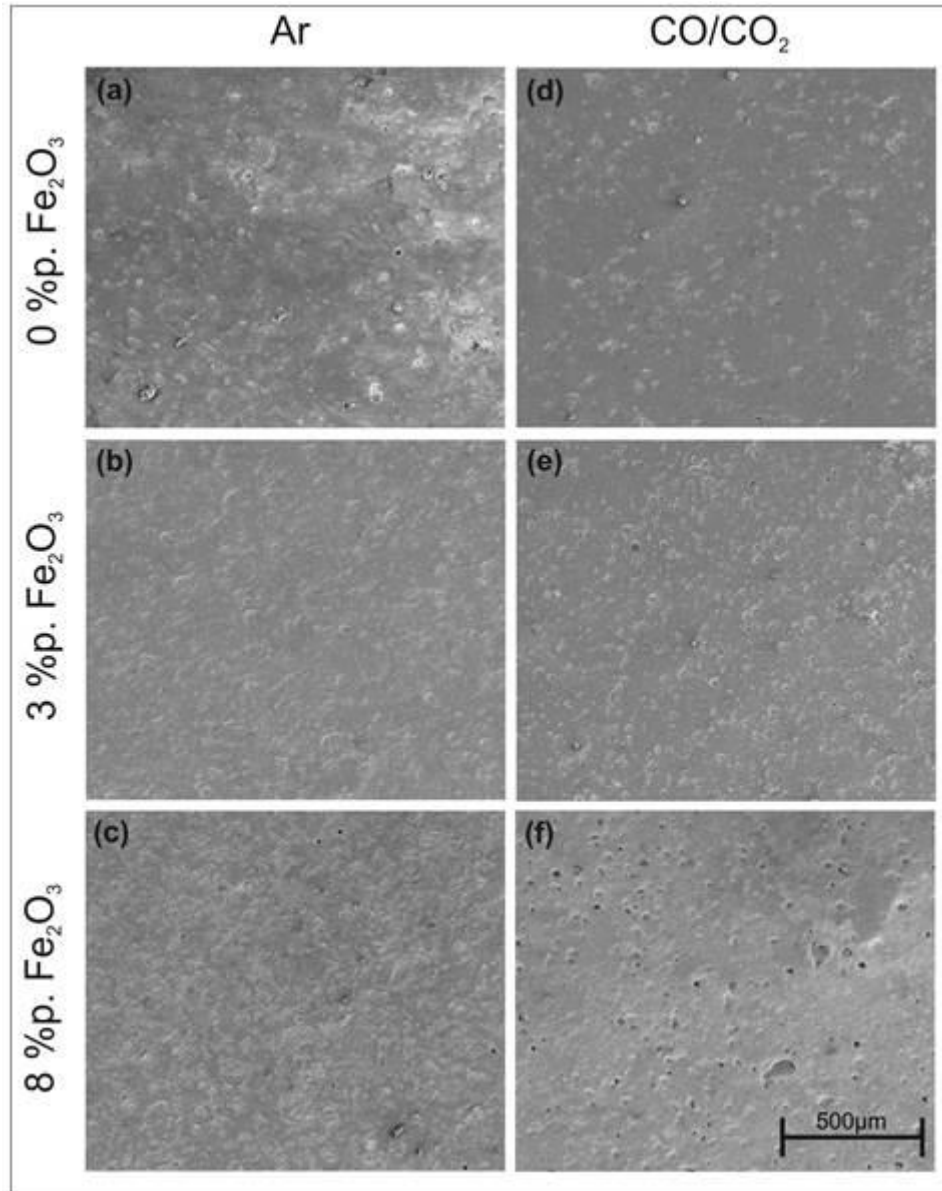


Figura 6.3 Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida das amostras contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 em sua formulação inicial e queimadas em diferentes condições.

As Figuras 6.4 e 6.5 exibem imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras contendo 0 e 3 %p de Fe_2O_3 . Estas amostras apresentam grandes quantidades da fase mullita secundária, envolvidas por uma fase vítrea. Na Figura 6.4, a amostra RP0FE apresenta visualmente menor quantidade de mullita quando comparada à amostra OP0Fe, porém seus cristais são

mais alongados. O mesmo pode ser observado na amostra RP3Fe (Figura 6.5 (a)) quando comparada à amostra OP3Fe (Figura 6.5 (b)). Embora para essa formulação as quantidades de cristais de mullita sejam aparentemente próximas, os cristais da amostra RP3Fe são mais uniformes e alongados.

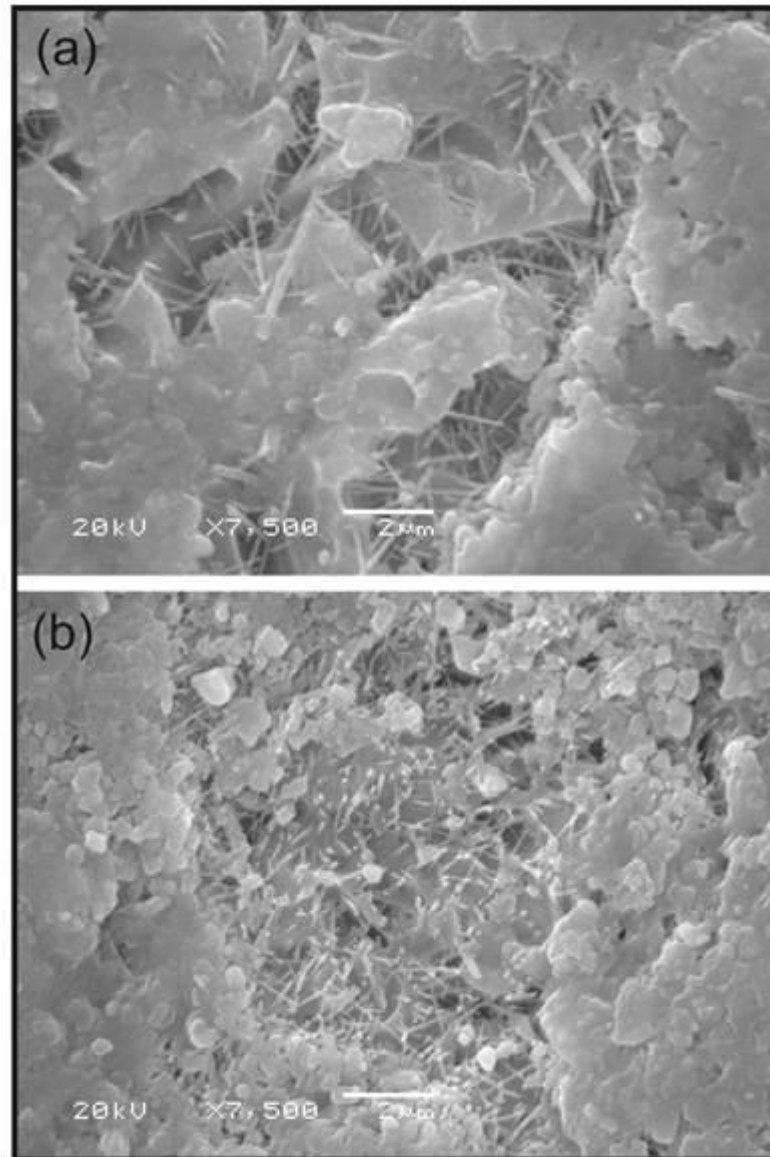


Figura 6.4 Imagem por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) RP0Fe e (b) OP0Fe.

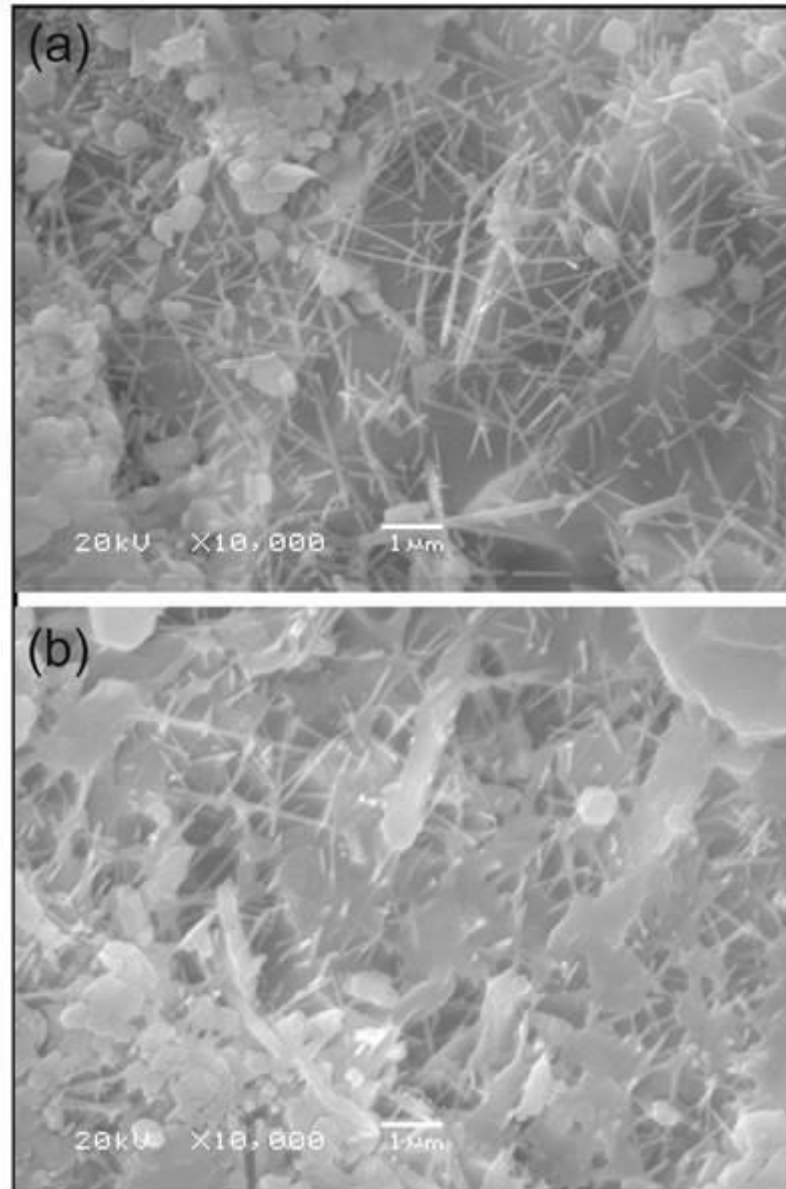


Figura 6.5 Imagem por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) RP3Fe e (b) OP3Fe.

Esta diferença pode ser atribuída ao crescimento de cristais de mullita pelo processo de precipitação a partir da fase líquida. A superfície dos cristais de mullita pode ter contato direto com a fase líquida; portanto, o crescimento dos cristais de mullita pode ocorrer durante o processo de sinterização. Uma vez que Fe^{2+} e Fe^{3+} diminuem a viscosidade da fase vítrea, a difusão pode ocorrer mais rapidamente e, conseqüentemente atenuando o crescimento da mullita.

Para a amostra RP0Fe, sugere-se o crescimento dos cristais de mullita devido à baixa viscosidade da fase líquida que a condição redutora provocou. A

menor porosidade da amostra RP0Fe quando comparada à da amostra OP0Fe reforça essa hipótese (Figura 6.3 (a) e (d)).

Vale ressaltar que a quantidade de cristais de mullita para as amostras contendo 3 %p Fe_2O_3 (Figura 6.5 (a) e (b)) é muito maior quando comparado com a da amostra contendo 0 %p de Fe_2O_3 (Figura 6.4 (a) e (b)), o que está em conformidade com os resultados de DRX apresentados na Figura 6.1 (a) e (b). Este fato evidencia o efeito do Fe^{3+} como um mineralizador para as amostras queimadas em condição oxidante e a ação do Fe^{2+} como um modificador de rede, diminuindo a viscosidade da fase vítrea, melhorando assim a difusão das espécies envolvidas na formação da mullita.

A Figura 6.6 exibe imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra RP8Fe. É possível observar poucos cristais de mullita como previsto no DRX (Figura 6.1 (b)). No entanto, é possível observar que esses cristais são de destacado tamanho, crescido devido à baixa viscosidade da fase líquida.

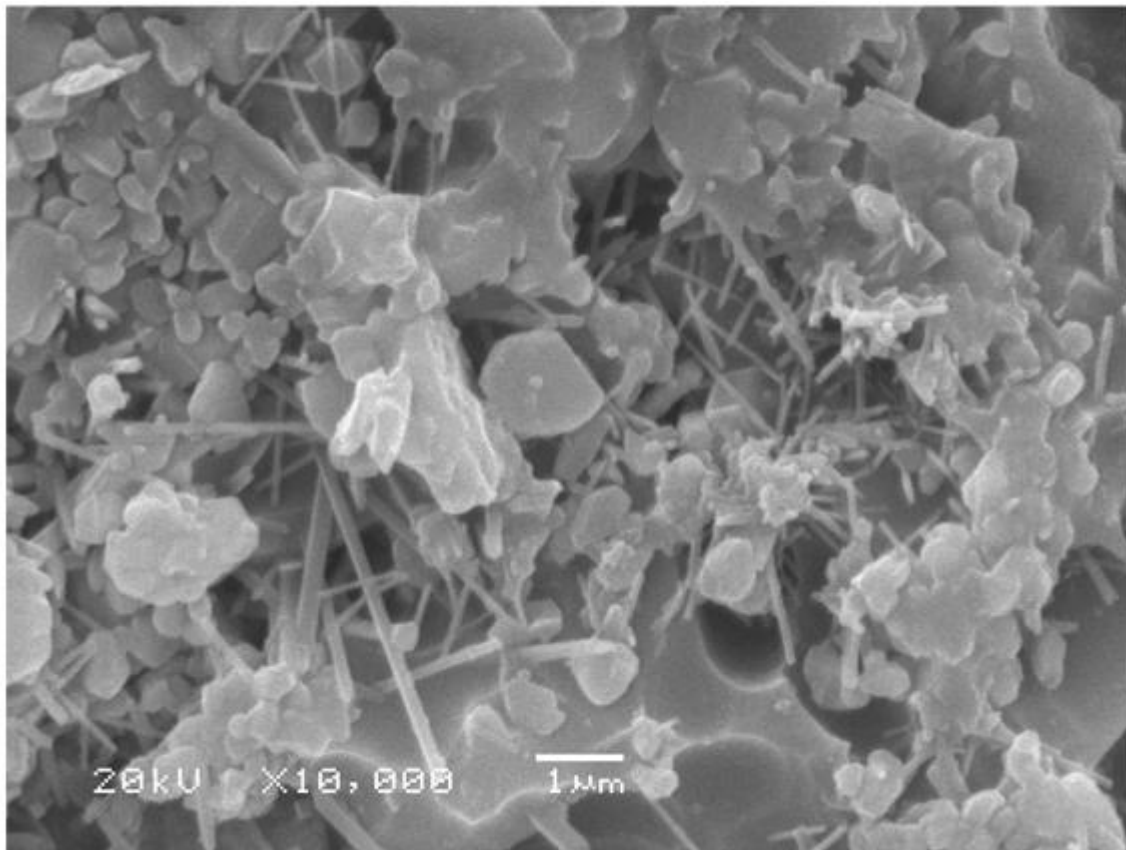


Figura 6.6 Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra RP8Fe.

A Figura 6.7 apresenta imagens do mapeamento do átomo de ferro por espectroscopia por dispersão de energia (*EDS*) das amostras contendo 3 e 8 %p de Fe_2O_3 nas duas condições (oxidante e redutora). Quando excedido o limite de solubilidade na fase líquida, o óxido de ferro se manterá na sua fase mais estável. As “ilhas” em vermelho demonstram regiões ricas em Fe, sendo hematita para as condições oxidantes e ferro metálico para as condições redutoras. No caso das amostras contendo 3 %p de Fe_2O_3 , pequenos pontos são observados, mostrando que todo o ferro está dissolvido nas outras fases (vítrea e mullita).

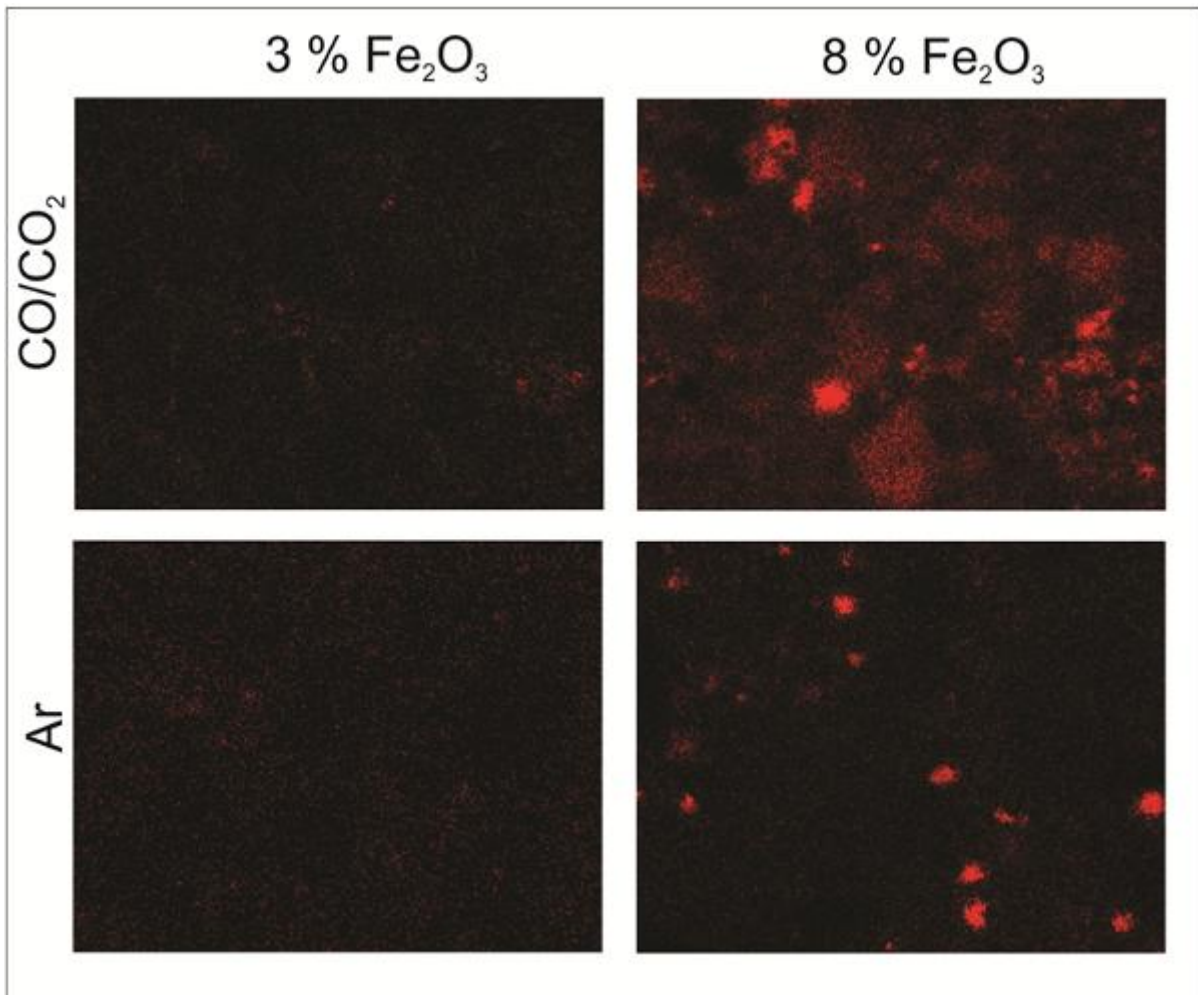


Figura 6.7 *EDS* das amostras contendo 3 e 8 %p. Fe_2O_3 , queimada nas condições oxidante e redutora. A cor vermelha indica a detecção de Fe.

6.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

6.2.1. Dependência da resistividade elétrica com a presença de Fe_2O_3

A dependência da resistividade (ρ) com a temperatura das amostras contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 e queimadas em atmosfera redutora e oxidante está representada na Figura 6.9 em um gráfico tipo Arrhenius ($\log_{10}\rho$ versus $1/T$). A Figura 6.9 (a) apresenta os gráficos das amostras sinterizadas em ar e a Figura 6.9 (b) os gráficos das amostras sinterizadas em CO/CO_2 .

Fica evidente nos gráficos a redução da resistividade elétrica com o aumento da temperatura para todas as amostras, chegando a cair ~ 4 ordens de magnitude em um intervalo de 400 °C (350 – 750 °C). Esta diminuição é característica em materiais cerâmicos e está em acordo com outros estudos de porcelanas elétricas (CHAUDHUR *et al.*, 1999) (DEMIRKIRAN *et al.*, 2010).

Em materiais cerâmicos, os íons são considerados os principais portadores de carga e oferecem condução elétrica quando um campo externo é aplicado. O grau de condutividade é largamente dependente da barreira energética, que deve ser superada para que os íons se desloquem de uma posição para outra na estrutura. Essa dificuldade de deslocamento em baixa temperatura é um dos principais motivos pela baixa condutividade. No entanto, com o aumento da temperatura, energia suficiente para ultrapassar a barreira potencial é fornecida ao material, facilitando a difusão dos íons pela estrutura e aumento de condutividade. A existência de defeitos na rede, como vacâncias e interstícios também auxiliam na condução (BUCHANAN, 1986).

Pela Equação 5.3, a condutividade elétrica é expressa em função da concentração de portadores de carga (n_e), carga desses portadores (e) e a sua mobilidade (μ). Os valores de e não dependem da temperatura enquanto n_e e μ são altamente dependentes. Com o aumento da temperatura haverá um maior número de portadores de carga e um aumento em sua mobilidade, o que leva a um aumento da condutividade ou, em outras palavras, uma diminuição da resistividade, como o apresentado pelas porcelanas aqui investigadas e em acordo com outros pesquisadores (SOUQUET *et al.*, 2010). Não obstante, deve-se considerar que cada

fase presente na porcelana terá sua influência específica sobre a resistividade global.

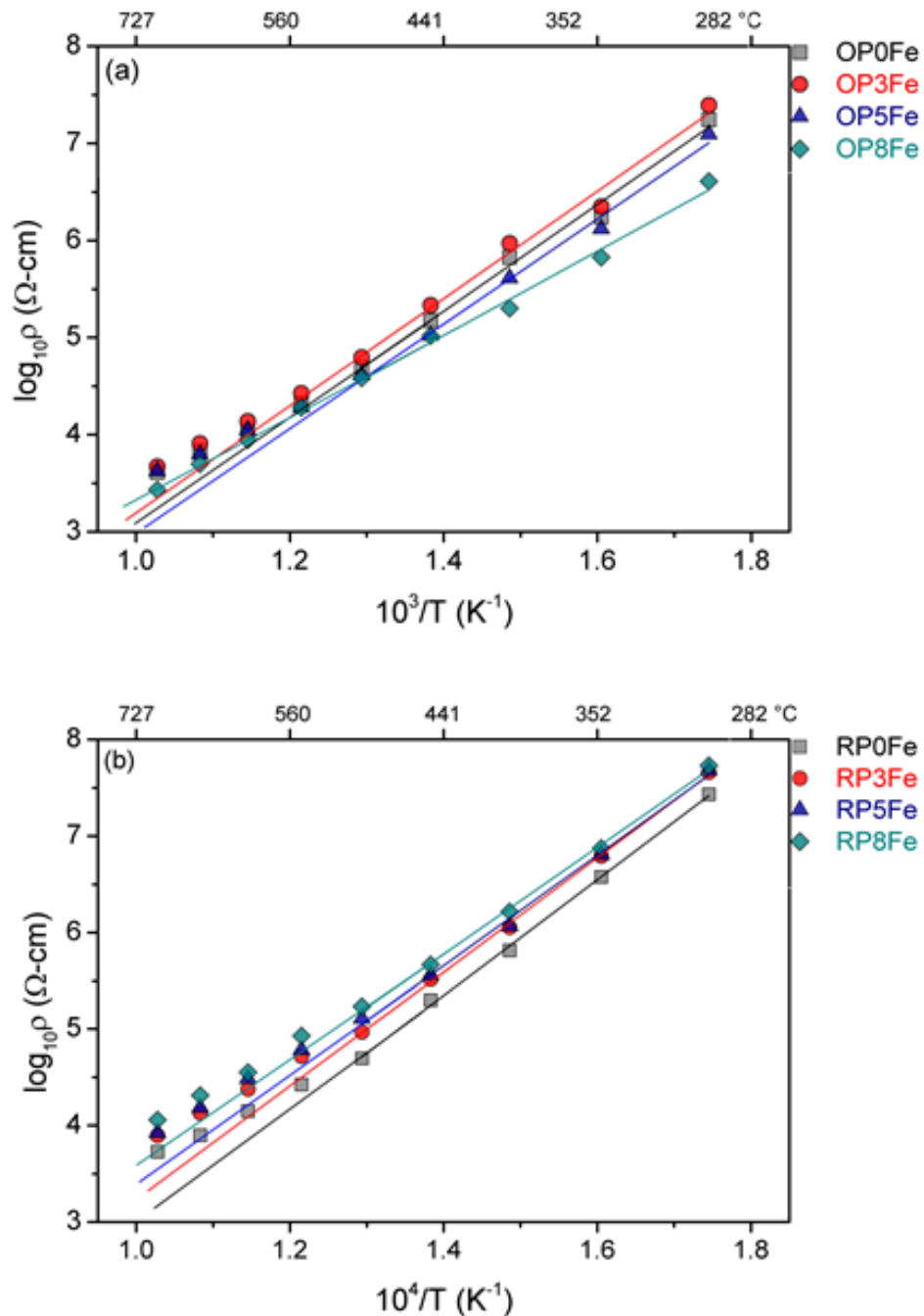


Figura 6.9 Dependência da resistividade com a temperatura para as amostras contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 sinterizadas em ar (a) e CO/CO_2 (b)

A resistividade da mullita a temperatura ambiente é de aproximadamente 10^{13} ohm.cm, no entanto sua resistividade cai notavelmente com a temperatura,

comportando-se como um semicondutor em altas temperaturas (MALKI *et al.*, 2014). A fase vítrea também possui a mesma dependência com a temperatura. Originada a partir da fusão de feldspatos, a fase vítrea possui grande concentração de cátions (Na^+ e K^+), que com o aumento da temperatura, promovem um aumento na condutividade elétrica (BRAUNGER *et al.*, 2012). Com isso fica evidente que o mecanismo de condução para as porcelanas é um processo termicamente ativado.

Outro ponto interessante apresentado pela Figura 6.9 é a não-linearidade nas curvas de resistividade. Entre 500 e 550 °C, ocorre uma inflexão, tornando as porcelanas mais resistivas. Vale ressaltar que esses valores são apenas aproximações, uma vez que os intervalos utilizados para a realização das medidas elétricas foram de 50 °C.

Normalmente, uma mudança na linearidade em gráficos de Arrhenius de resistividade em função da temperatura ($\log \rho$ ou $\log \sigma$ vs $1/T$) é devido a alterações no mecanismo de condução. Esta não-linearidade apresentada pelas porcelanas aqui em estudo é bastante interessante, visto que nenhum outro trabalho na literatura, além do apresentado por Carbajal *et al.* (2007), encontrou algo semelhante. No entanto, esses pesquisadores apenas afirmaram que em baixas temperaturas o processo de condução em porcelanas pode ser intrínseco ou controlado por impurezas.

A adição de Fe_2O_3 teve efeitos opostos na resistividade das porcelanas sinterizadas nas condições oxidante e redutora. Para a condição oxidante, a adição de Fe_2O_3 acima de 3%p provocou uma diminuição na resistividade Figura 6.9 (a). Enquanto que para a condição redutora, o Fe_2O_3 adicionado à formulação provocou um aumento na resistividade. A amostra OP3Fe apresentou uma maior resistividade quando comparada à amostra OP0Fe.

Os valores da energia de ativação da resistividade para as formulações sinterizadas nas duas condições são apresentados na Figura 6.10. Esses valores foram calculados a partir da inclinação das curvas mostradas na Figura 6.9, usando a Equação 4.1. Como pode ser observado, W tem uma tendência em diminuir com o aumento da adição de Fe_2O_3 , sendo mais pronunciada para as amostras sinterizadas em ar, enquanto que para as condições redutoras, a tendência de W

em diminuir com a adição de Fe_2O_3 é menos pronunciada. Os valores de W apresentados (entre 1,1 e 1,2 eV) se mostram bastantes coerentes com os encontrados na literatura. Chaudhuri *et al.* (1999) calcularam valores que variaram de 1,08 a 1,33 eV. O menor valor de energia de ativação calculado para a amostra OP8Fe confirma sua menor resistividade. No entanto, embora apresente menor valor (0,9 eV), a energia de ativação da amostra OP8Fe ainda está próxima dos valores encontrado por Demirkiran *et al.* (2010), que obteve valores na faixa de 0,79 – 0,87 eV.

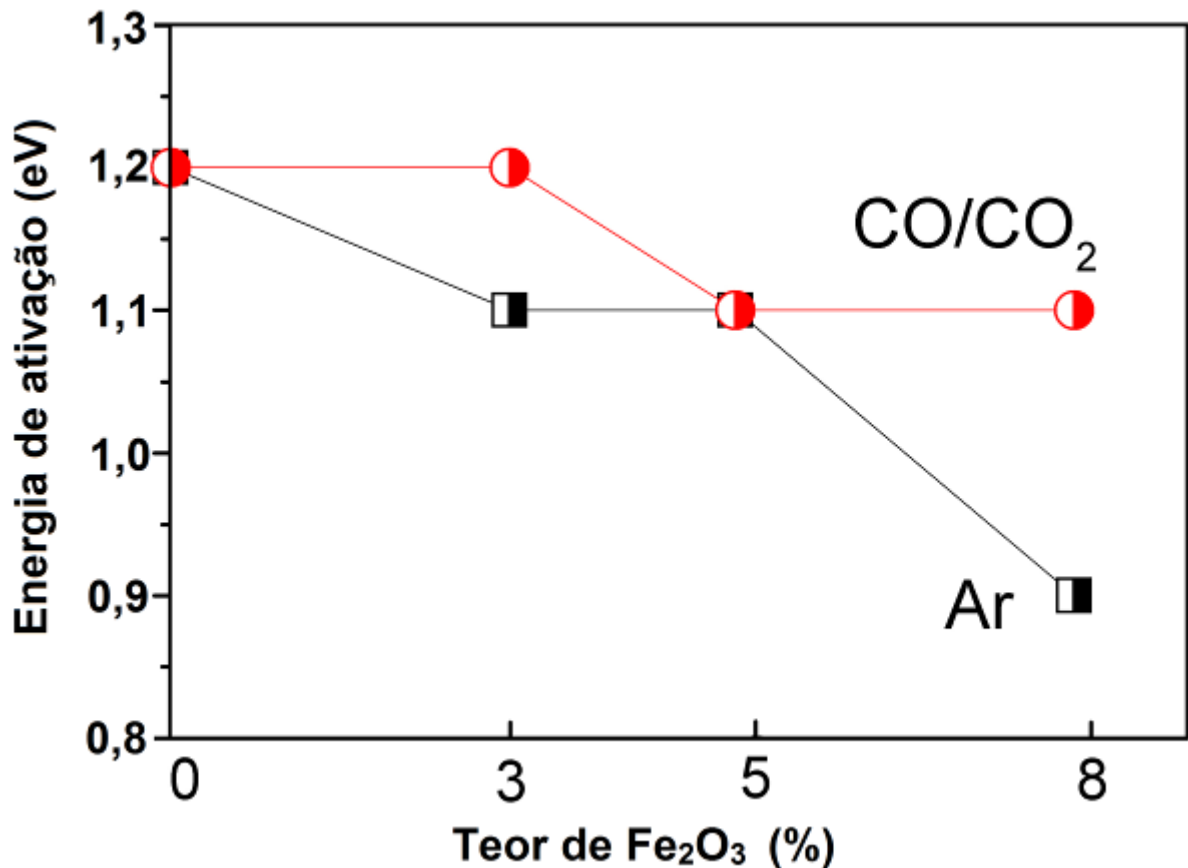


Figura 6.10 Energia de ativação das amostras contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 e sinterizadas em ar e CO/CO_2

Ambos os autores afirmam que, embora as porcelanas sejam consideradas isolantes a temperatura ambiente, elas se comportam como semicondutores em

temperaturas elevadas, como foi o caso dos resultados encontrados neste trabalho, onde a 400 °C, as amostras apresentaram em média uma resistividade de $10^{4,5}$ a $10^{5,5}$ ohm.cm, valor característico para os semicondutores (CALLISTER, 2007).

6.2.2. Resistividade e espectros de impedância à temperatura ambiente

A Figura 6.11 apresenta os espectros de impedância obtidos à temperatura ambiente para todas as amostras investigadas. Pode se observar que à temperatura ambiente a resistência elétrica das amostras é tão alta que os espectros não formam um arco completo. Devido à elevada resistência elétrica das amostras, os resultados possuem muito ruído para frequência inferior a 63 Hz, o que dificulta o ajuste da curva através do *software* NOVA para análise do resultado. Esses ruídos ocorrem quando a resistência do material é maior que o limite do equipamento (para esse caso o limite é $2 \times 10^7 \Omega$), provocando uma corrente elétrica resultante tão baixa que o equipamento é incapaz de realizar a medição. Assim, a medida da resistência elétrica de materiais com resistências maiores do que esse valor está sujeita a grandes ruídos em baixas frequências. Dessa forma, até 300 °C a resistência do material apresentou valores superiores ao limite do equipamento, o que impossibilitou a sua caracterização.

A princípio, as porcelanas são conhecidas como dielétricos lineares, pois seu comportamento em temperaturas elevadas pode ser estipulado à temperatura ambiente. A Tabela 6.1 e 6.2 apresentam a resistividade das amostras a temperatura ambiente, estimada através da Equação 4.1. Para as condições oxidantes, a adição de 5 e 8 %p Fe_2O_3 fez a resistividade cair 1 e 2 duas ordens de grandeza. No entanto, estas estimativas apresentaram mesmo assim valores bem elevados, típicos de bons isoladores que possuem resistividade $\geq 10^{12}$ ohm.cm (BUCHANAN, 1986).

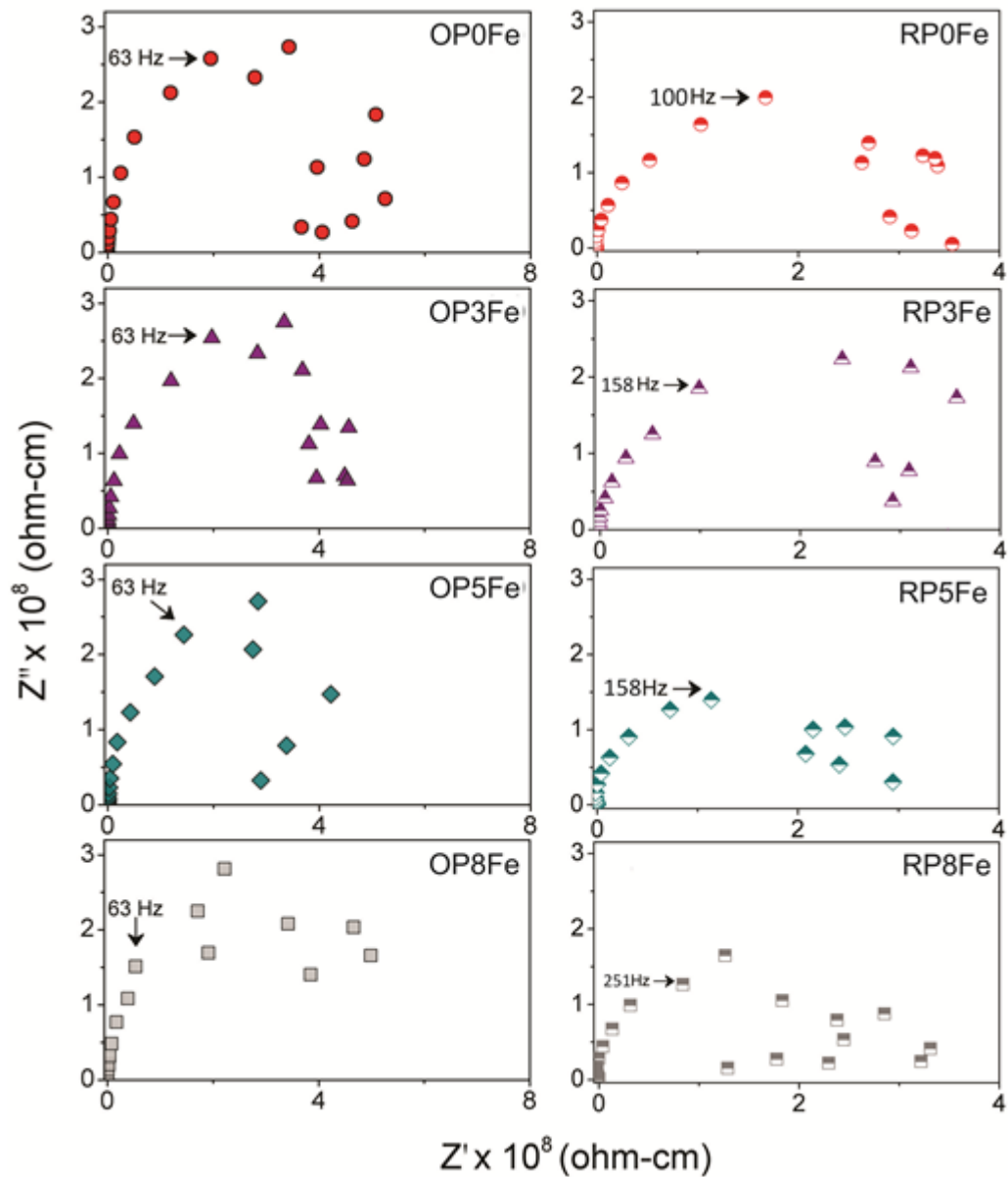


Figura 6.11 Espectros de impedância a 25 °C para todas as amostras.

Altos valores também foram obtidos para as amostras queimadas em condições redutoras, segundo a Tabela 6.2., pela qual se constata um aumento da resistividade com o aumento do teor de Fe_2O_3 nas formulações.

Tabela 6.1. Resistividade elétrica à temperatura ambiente para queima em ar.

Composition	OP0Fe	OP3Fe	OP5Fe	OP8Fe
$\rho_{tot.} (x 10^{15} \text{ ohm.cm})^*$	125	264	57	8

Tabela 6.2. Resistividade elétrica à temperatura ambiente para queima em CO/CO₂.

Composition	RP0Fe	RP3Fe	RP5Fe	RP8Fe
$\rho_{tot.} (x 10^{15} \text{ ohm.cm})^*$	168	278	288	295

6.2.3. Efeito do Fe₂O₃ nas propriedades elétricas das porcelanas em altas temperaturas

Alguns resultados nas seções anteriores ainda continuam inexplicáveis. Entre esses, pode-se destacar: i) que mudanças provocaram as alterações na linearidade na curva de Arrhenius ($\log \rho \times 1/T$); ii) por que a amostra OP3Fe contendo 3%p de Fe₂O₃ apresentou maior resistividade que a amostra contendo 0%?; iii) se o ferro metálico é um material de elevada condutividade, por que sua presença não reduziu consideravelmente a resistividade das amostras RP5Fe e RP8Fe?

Relacionar a microestrutura do material com suas características dielétricas pode não ser uma tarefa óbvia. O aumento da temperatura facilita essa relação uma vez que provoca mudanças na resistência e capacitância das fases cristalinas e interfaces, permitindo assim através de IS identificá-las com maior precisão (SINCLAIR, 1995).

A fim de entender o efeito que a atmosfera provoca no comportamento elétrico das amostras contendo diferentes concentrações de Fe₂O₃ e entender a contribuição das fases formadas, em cada uma das próximas seções serão comparadas as mesmas composições, porém para duas condições de queima distintas.

6.2.3.1. Comportamento elétrico da formulação contendo 0% de Fe₂O₃ para as duas condições de queima

Os exemplos dos espectros de impedância para as amostras OP0Fe e RP0Fe em três diferentes temperaturas (450, 500 e 550 °C) são apresentadas na Figura 6.12. Essas temperaturas foram escolhidas por apresentarem os semicírculos mais bem definidos.

A resistência no espectro de impedância é obtida pela medida direta do ponto onde a curva da impedância toca a parte real do espectro de impedância. Assim, fica claro na Figura 6.12 que a amostra RP0Fe apresentou maior resistividade que a amostra OP0Fe, 140 kΩ-cm e 195 kΩ-cm, respectivamente, a 450 °C. Os espectros exibiram a existência de dois arcos bem definidos para a amostra OP0Fe, sendo um em alta frequência e outro em baixa frequência. Na amostra RP0Fe, dois arcos mal definidos são encontrados, onde somente a 550 °C é possível observar o arco de baixa frequência com maior clareza. Nota-se também que o arco em alta frequência para a amostra RP0Fe é bastante comprimido. As amostras apresentam uma calda, do inglês *tail*, em baixas frequências, devido possivelmente à polarização do eletrodo, característicos de condutores iônicos (GARBARCZYK *et al.*, 1999).

Cada arco em um espectro de impedância é uma combinação de resistência-capacitância (RC) em paralelo de uma região com frequência de relaxação bem definida (IRVINE *et al.*, 1990). Logo, fica evidente que a porcelana OP0Fe possui duas regiões distintas que estão contribuindo separadamente para o comportamento global da amostra. Duas regiões também estão contribuindo para a amostra RP0Fe, porém não estão separadas devido à frequência de relaxação próximas entre ambas.

Uma das principais vantagens da impedância é que podemos atribuir os resultados apresentado nos espectros com as regiões (grão, contorno de grão, interfaces) presentes na amostra, podendo assim verificar a influência dessas regiões no comportamento global do corpo (SINCLAIR, 1995). A maneira utilizada para identificar essas regiões é através da capacitância dos arcos presentes. Com base nisso, a capacitância para as amostras OP0Fe e RP0Fe foi calculada para os espectros obtidos a 550 °C através da seguinte Equação 6.1.

$$C = \frac{1}{R\omega} \quad (6.1)$$

onde ω é a frequência de relaxação angular ($2\pi f$).

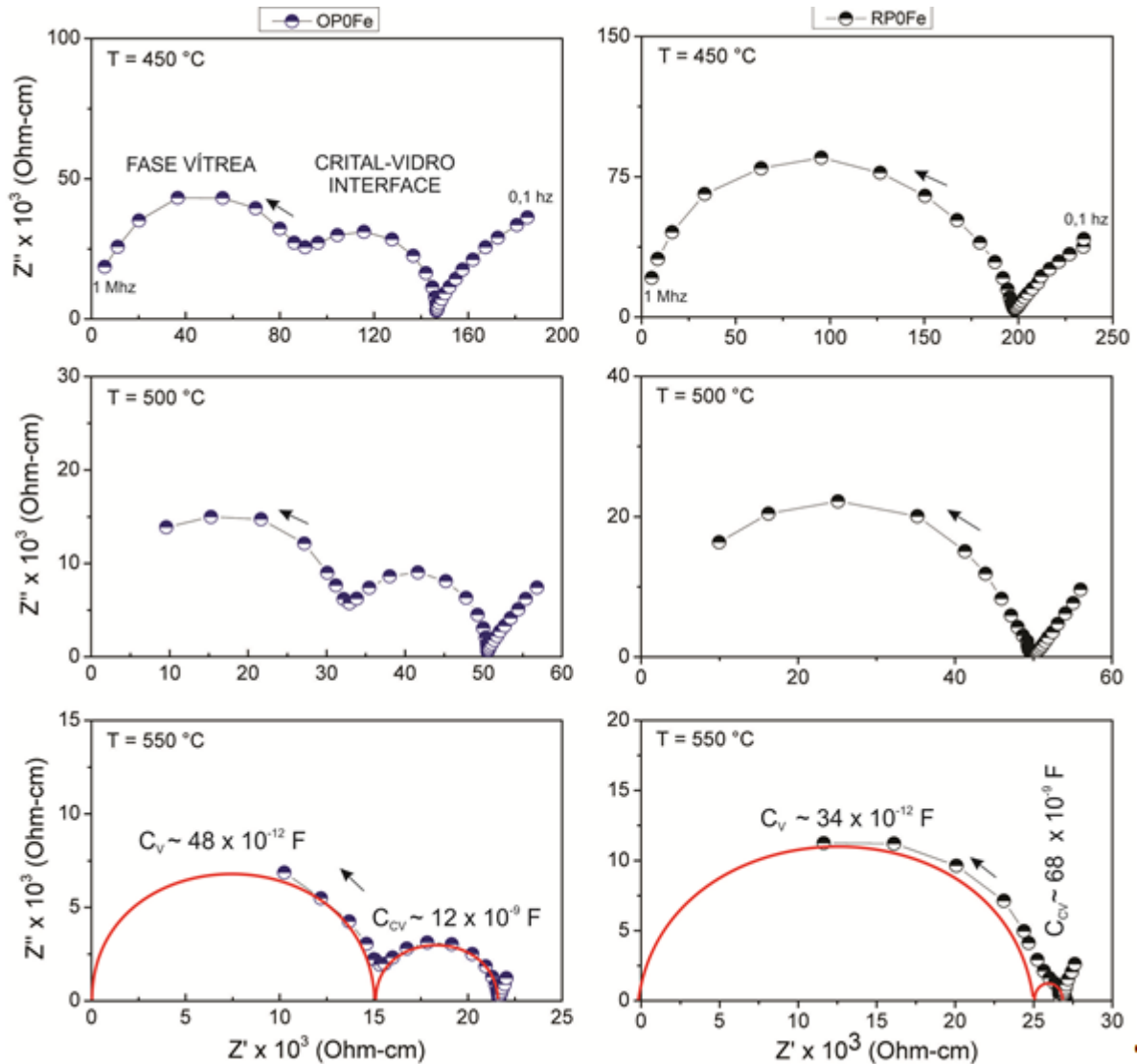


Figura 6.12 Espectros de impedância em diferentes temperaturas para amostra contendo 0 %p. de Fe_2O_3 . A flecha indica a direção crescente da frequência.

Os resultados encontram-se sob os respectivos arcos a 550 °C na Figura 6.12, onde é possível observar que o arco em alta frequência para as duas amostras possuem baixa capacitância ($\sim 10^{-12}$ F), enquanto os arcos em baixa frequência apresentam elevada capacitância ($\sim 10^{-9}$ F). Segundo Irvine *et al.* (1990), baixas capacitâncias estão associadas com fases em grandes frações volumétricas, ou o “bulk” do material. Enquanto que capacitâncias elevadas estão associadas menores regiões, como contornos de grão. Dessa forma, o primeiro arco em alta frequência foi atribuído à fase vítrea, já que ela é a fase predominante em uma porcelana,

enquanto o segundo arco em frequências menores foi atribuído à interface vidro-cristal, uma vez que porcelanas não possuem contornos de grãos.

Em seu trabalho sobre cerâmica à base de mullita-alumina utilizando IS, Ribeiro *et al.* (2004) observaram apenas um arco achatado, a qual atribuíram a fase vítrea contínua do material. Utilizando IS para caracterizar a sinterização de argilas, Wang (2002) encontrou resultados semelhantes, um único e achatado arco, o qual também atribuiu à fase vítrea. Esses resultados encontrados pelos autores citados advêm de regiões eletroativas com frequência de relaxação próximas, que provocam uma sobreposição dos espectros de impedância, deixando-os achatados.

A Figura 6.13 apresenta um desenho representativo da contribuição das diferentes regiões eletroativas da porcelana nos espectros de impedância. Quando uma corrente elétrica é aplicada em uma porcelana, uma diferença de potencial fará os portadores de carga (íons) se moverem na direção da corrente através da fase vítrea, ao passo que a fase vítrea irá gerar uma resistência a esse movimento. Dessa forma surge o primeiro arco correspondente à resistência oferecida a esse movimento de portadores de carga. A presença de uma interface irá atuar como uma barreira, bloqueando totalmente ou parcialmente os portadores de carga, onde o segundo arco surge, correspondente à resistência oferecida à passagem de corrente por essas interfaces ao movimento dos portadores de carga.

De fato, no caso de materiais heterogêneos contendo componentes com diferentes condutividade e permissividade, o movimento dos portadores de carga ocorrerá prontamente através de uma fase, mas será interrompido quando alcançar a região de interface de outra fase (THAKUR *et al.*, 2003). Dessa forma, os portadores de carga serão acumulados nas interfaces, provocando uma resistência extra a passagem da corrente elétrica (ROUABI *et al.*, 2013).

Para as porcelanas, ao se deslocarem pela fase vítrea, os íons encontram barreiras quando se deparam com outra fase (mullita, quartzo, coríndon), sendo bloqueados na região de interface. Baseado nisso, pode-se afirmar que, para o movimento da corrente elétrica, quanto maior a quantidade dessas interfaces, mais portadores serão bloqueados e maior será a resistência que o material oferecerá a

passagem de eletricidade e, conseqüentemente, menor será a condutividade do material.

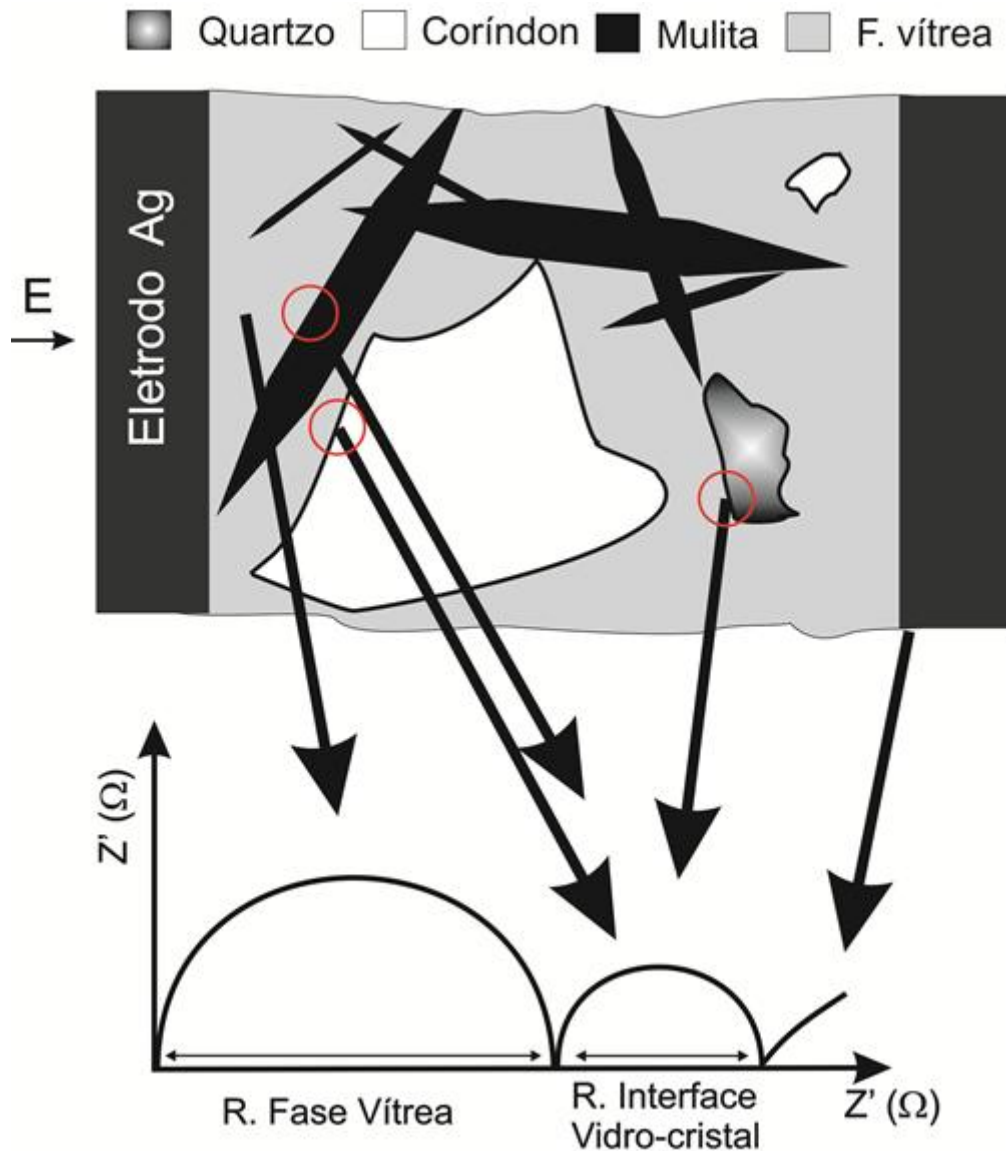


Figura 6.13 representação da influencia da fases presentes na porcelana sob os espectros de impedância. Os círculos vermelhos correspondem às regiões de interfaces entre fase vítrea e fases cristalinas

Agora que cada arco do espectro de impedância está relacionado com as suas respectivas regiões, pode-se afirmar que o aumento da resistividade para a amostra RP0Fe foi conseqüência de sua maior quantidade de fase vítrea, como observado em sua microestrutura (Figura 6.3 (d)). A maior quantidade de fase mullita foi o principal fator para o aumento da resistividade da amostra OP0Fe.

Segundo Ribeiro *et al.* (2004), com o aumento na quantidade de cristais de mullita, os caminhos de percolação através da fase vítrea tendem a diminuir, uma vez que a fase mullita é mais resistiva que a fase vítrea, provocando dessa forma um aumento na resistividade do material. A Figura 6.4 mostra que a presença de mullita para a amostra OP0Fe é maior que a da amostra RP0Fe, conseqüentemente maior número de interfaces com a fase vítrea estarão presentes.

Vale ressaltar que os dois arcos encontrados nas amostras diminuem com o aumento da temperatura, indicando que ambos os processos são termicamente ativados, ou seja, tanto a fase vítrea como a interface vidro-cristal estão se tornando mais condutoras com o aumento da temperatura.

A Figura 6.14 mostra a parte real da condutividade (σ') como uma função da frequência para as amostras OP0Fe e RP0Fe. Os valores de σ' foram obtidos através da seguinte Equação 6.2:

$$\sigma' = \frac{l}{S} \frac{Z'}{|Z|^2} \quad (6.2)$$

onde l e S são respectivamente a espessura e a área da amostra. Z e Z' correspondem à impedância e à parte real da impedância, respectivamente.

Geralmente, para a maioria dos materiais o valor de σ' em uma temperatura fixa apresenta um valor constante em algum intervalo de frequência, que corresponde à condutividade em corrente direta (BRAUNGER *et al.*, 2012). Esse formalismo (parte real da condutividade) fornece fácil interpretação da condutividade do material em estudo. A partir dele, pode-se observar os resultados dos espectros de impedância em outro ponto de vista. Na Figura 6.14, encontra-se o valor de σ' a 550 °C onde pode-se observar que as porcelanas contendo 0% de Fe₂O₃ sinterizadas em condições oxidantes são mais condutoras. Fica evidente que o aumento da condutividade total da amostra OP0Fe é consequência da maior condutividade de sua fase vítrea (σ'_{ν}), $\sim 6,6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ contra $\sim 4,0 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para a RP0Fe, uma vez que a condutividade da interface vidro-cristal (σ'_{cv}) para a amostra OP0Fe é muito menor que σ'_{cv} da amostra RP0Fe.

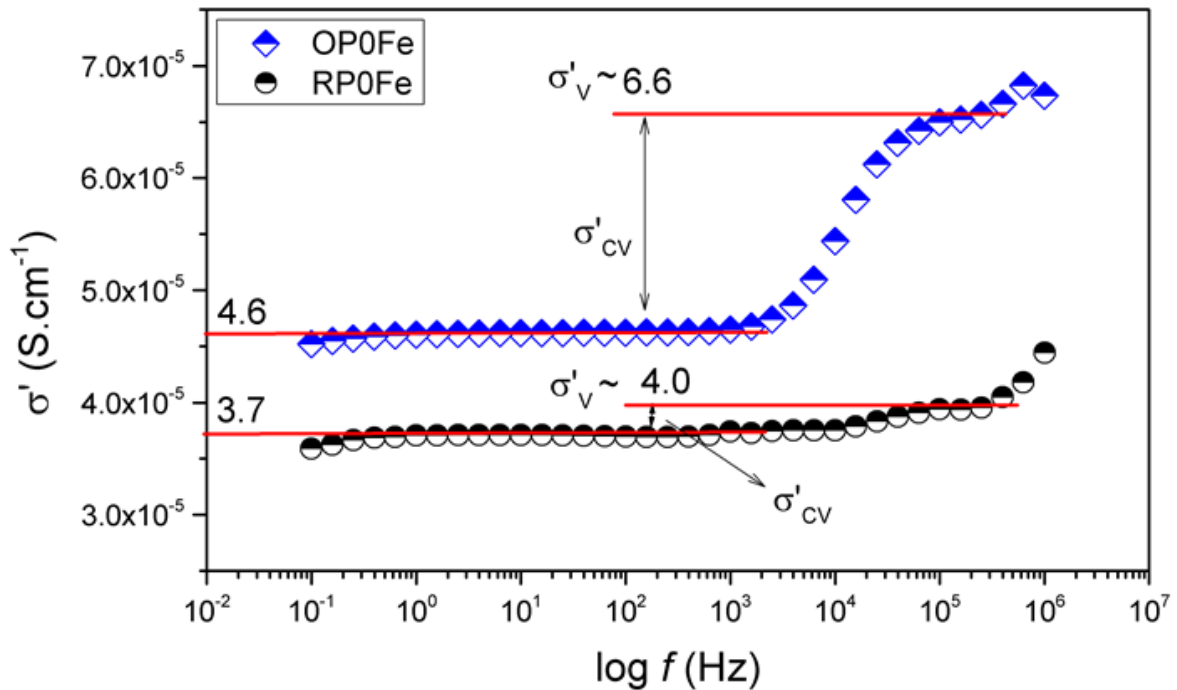


Figura 6.14 Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostra OP0Fe e RP0Fe.

6.2.3.2. Comportamento elétrico da porcelana contendo 3 %p de Fe_2O_3 para as duas condições de queima.

Os espectros de impedância para as amostras OP3Fe e RP3Fe em três temperaturas diferentes são apresentados na Figura 6.15. Pode-se constatar que as condições redutoras também provocaram uma melhora na resistividade para essa formulação. Assim como observado na amostra RP0Fe, a fase vítrea da amostra RP3Fe foi a principal responsável pelo aumento da resistividade total, porém a região de interface da amostra RP3Fe apresentou uma maior influência quando comparada aos resultados da RP0Fe, consequência provável da maior concentração da fase mullita.

Os arcos da amostra OP3Fe também se mostraram muito bem definidos, consequência da diferença nas frequências de relaxação dos fenômenos envolvidos. Nota-se através do arco da fase vítrea a 550°C na Figura 6.15, que a fase vítrea da amostra OP3Fe é levemente mais resistiva que a amostra OP0Fe

(Figura 6.12), sugerindo que o Fe_2O_3 dissolvido não prejudicou a resistividade dessa fase. Conforme discutido anteriormente, em condições oxidantes, o Fe_2O_3 é dissolvido em vidros de silicato fornecendo Fe^{3+} .

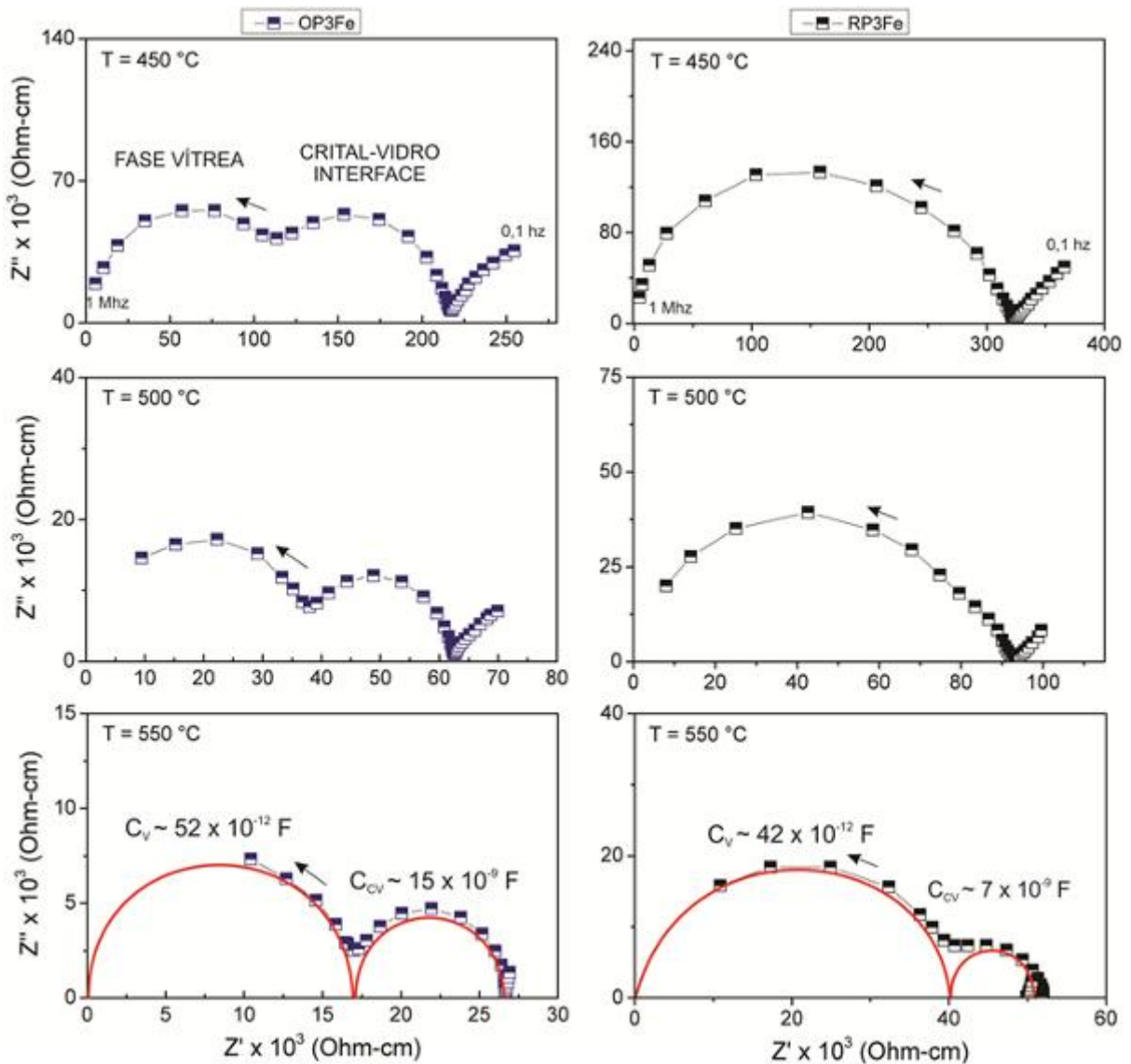


Figura 6.15 Espectros de impedância em diferentes temperaturas para amostra contendo 3% p. de Fe_2O_3 sinterizadas nas duas condições.

Os íons Fe^{3+} são incorporados predominantemente em coordenação tetraédrica nos vidros de aluminossilicato, formando poliedros FeO_4^- (HOLLAND *et al.*, 1999). A carga elétrica dos poliedros FeO_4^- é compensada por cátions Na^+ e K^+ (HARIZANOVA *et al.*, 2008). Isto sugere que os íons K^+ e Na^+ presentes na fase vítrea da amostra OP3Fe são capturados quando Fe_2O_3 está dissolvido, o que

resulta numa diminuição da condutividade iônica. A Figura 6.16 ilustra o mecanismo acima descrito.

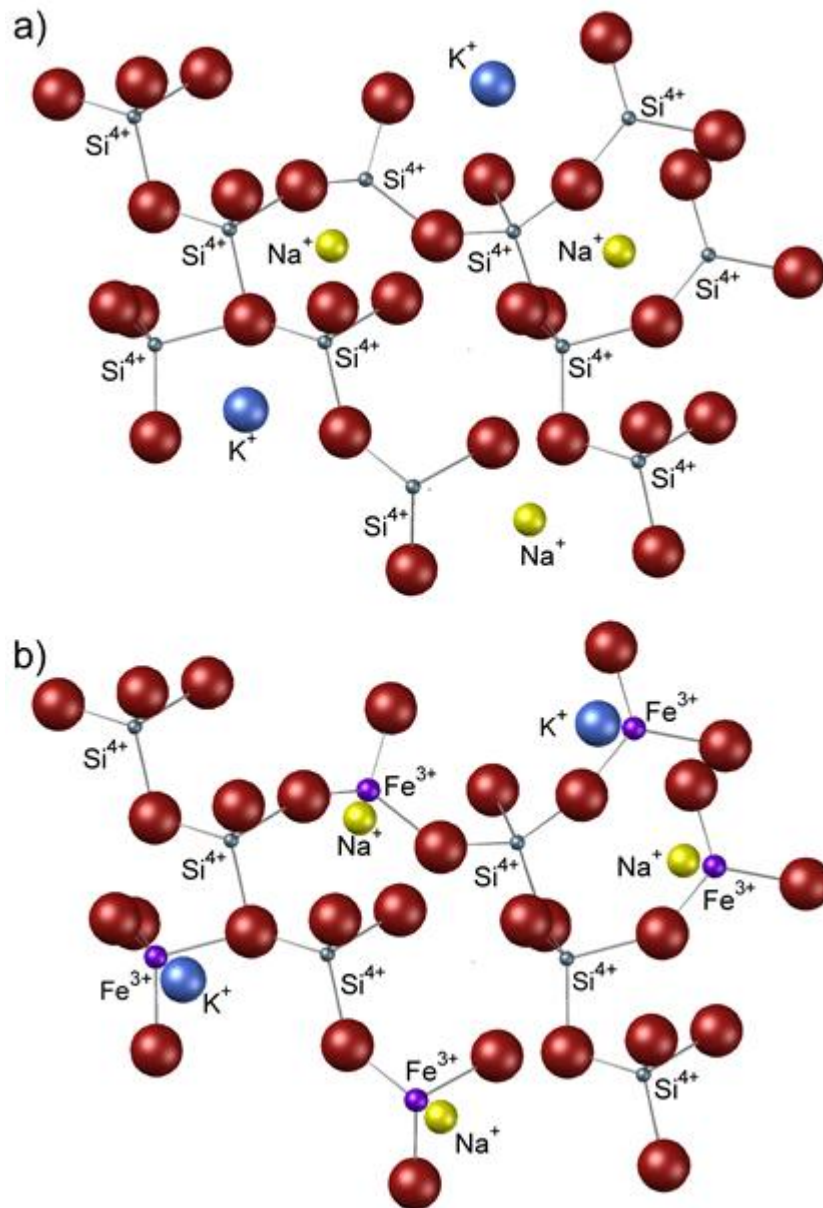


Figura 6.16 Representação esquemática da estrutura da fase vítrea. O esquema ilustra a rede do vidro (a), e a incorporação de Fe_2O_3 em sua estrutura (b) com os íons Fe^{3+} no interior da rede de silicato como unidades tetraédricas FeO_4^- , onde sua carga é compensada pelos cátions K^+ e Na^+ . As maiores esferas representam os íons O^{2-} .

Nas condições redutoras, o FeO dissolvido também não provocou uma redução da resistividade da fase vítrea. Segundo Harizanova *et al.* (2008), a adição de ferro não necessariamente irá provocar um aumento na condutividade dos vidros.

Para que isso ocorra, é necessário que a razão $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ seja próximo de 0,5. Para essa razão, haverá um maior número de transferência de elétrons ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), provocando uma condução eletrônica no material através do mecanismo conhecido como *small polaron hopping*. Essa pode ser a razão para que a fase vítrea da amostra RP3Fe não ter apresentado uma elevada condutividade.

Para as condições redutoras, o Fe_2O_3 foi reduzido a FeO e dissolvido na fase vítrea, fornecendo predominantemente Fe^{2+} . Assim como nas amostras anteriores, a capacitância da fase vítrea e interface vidros-cristal apresentaram valores na ordem de 10^{-12} e 10^{-9} F, respectivamente.

A Figura 6.17 compara a parte real da condutividade elétrica para as duas amostras OP3Fe e RP3Fe. Pode-se observar que a baixa condutividade da fase vítrea foi o principal fator por elevar a resistividade da amostra RP3Fe.

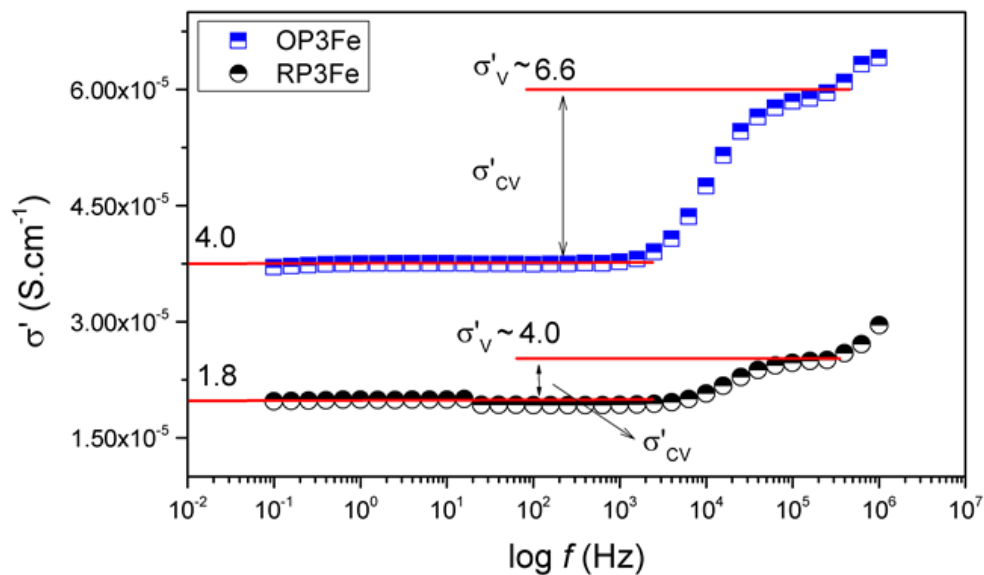


Figura 6.17 Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostra OP3Fe e RP3Fe.

6.2.3.3. Comportamento elétrico da porcelana contendo 5 %p de Fe_2O_3 para as duas condições de queima.

Os espectros de impedância para as amostras OP5Fe e RP5Fe a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 6.18. As duas amostras também apresentaram dois arcos, sendo mais bem definidos para a amostra OP5Fe. Através da capacitância de cada arco a 550 °C, foi observado que os mesmos eram relativos à fase vítrea e a região de interface vidro-cristal.

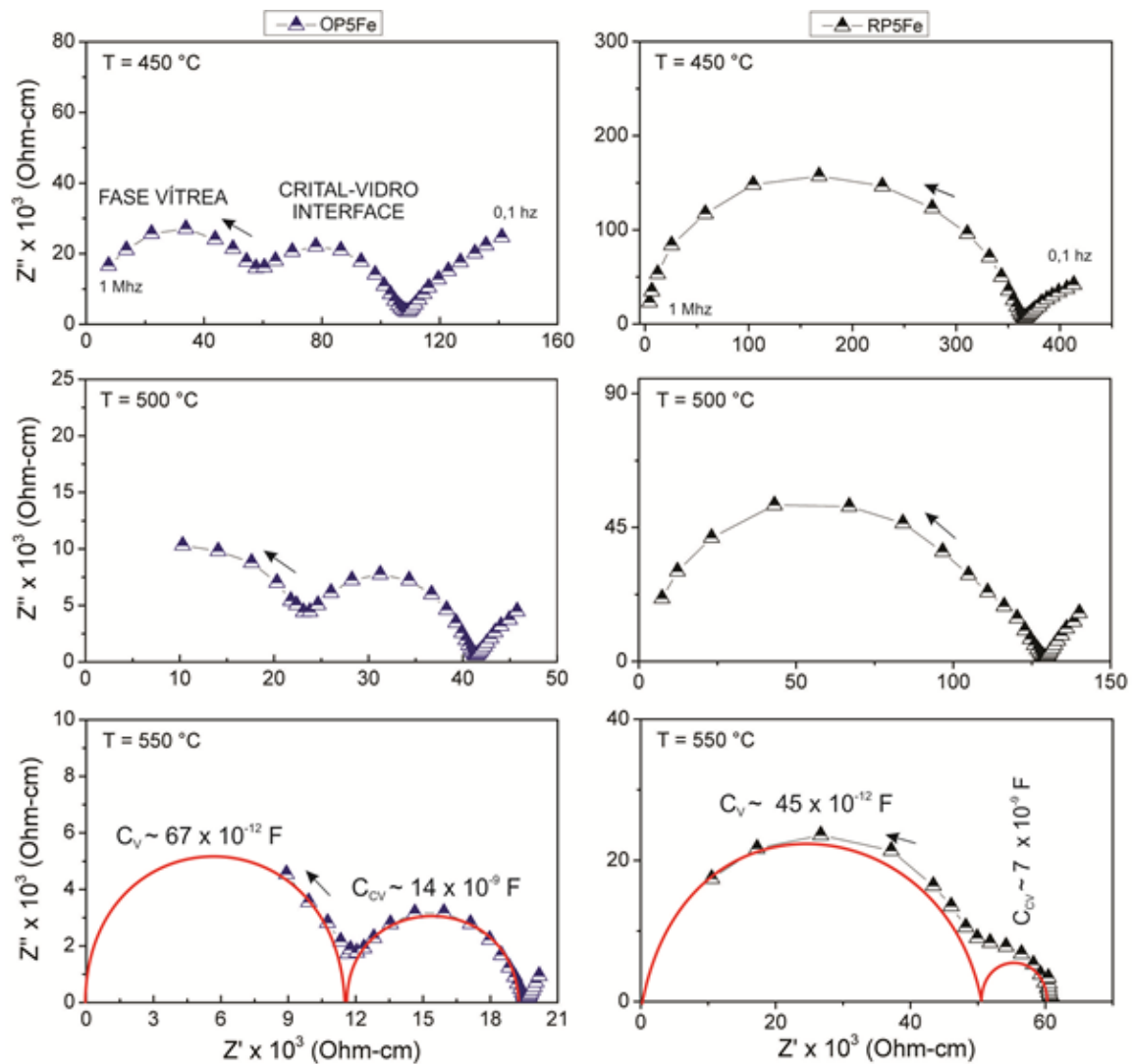


Figura 6.18 Espectros de impedância em diferentes temperaturas para porcelanas contendo 5 %p de Fe_2O_3 queimadas nas duas condições oxidantes e redutoras.

Assim como as outras duas primeiras formulações, a amostra sinterizada em atmosfera de CO/CO_2 apresentou maior resistividade elétrica. A baixa condutividade

da fase vítrea para a amostra RP5Fe foi a principal responsável por esse aumento na resistividade total. A Figura 6.19 indica bem essa diferença de condutividade sendo $\sim 8 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para OP5Fe e $\sim 1,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para a amostra RP5Fe.

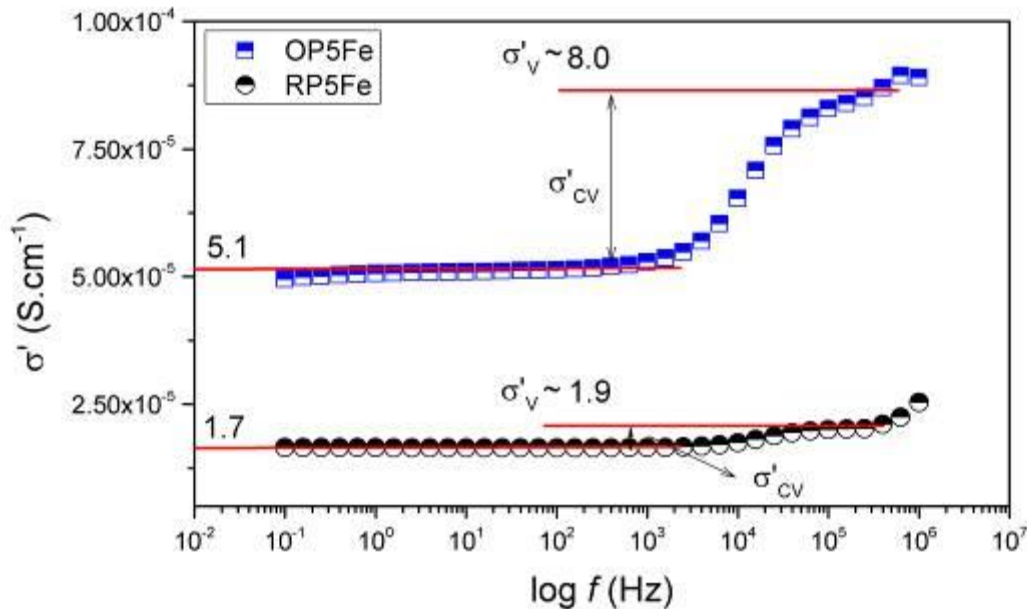


Figura 6.19 Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostras OP5Fe e RP5Fe.

Nas condições oxidantes, a adição de 5 %p de Fe_2O_3 nas amostras excedeu o limite de solubilidade do ferro na fase vítrea, fazendo surgir uma quarta fase, hematita. Quando em excesso nos vidros, o Fe^{3+} pode ser reduzido a Fe^{2+} mesmo em condições oxidantes, como representado na reação 6.3. Dessa forma, a diminuição da fase vítrea para a amostra OP5Fe pode ser explicada pelo mecanismo de condução *small polaron hopping*.

Aparentemente, o limite de solubilidade também foi atingido para a amostra RP5Fe, fazendo surgir a fase $\alpha\text{-Fe}$. Embora essa fase possua uma elevada condutividade, seu efeito não foi pronunciado na diminuição da resistividade da amostra, fenômeno ainda não reportado na literatura. Em seu trabalho sobre a presença de partículas de ferro em vidros, Roy *et al.* (1994) afirmam que a condução elétrica ocorrerá ao longo de um caminho no qual a energia de ativação é

mínima. No entanto, a fase condutora deve fornecer um caminho razoável para que uma condução mais intensa ocorra.

O EDS apresentado na Figura 6.7 mostra que as regiões ricas em ferro, correspondente a fase α -Fe, estão separadas por regiões de baixa concentração de ferro correspondente à fase vítrea que possui baixa condutividade, como observado na Figura 6.19. É possível observar que para a amostra RP5Fe as regiões de interface pouco contribuíram para resistividade, devido a sua alta condutividade.

6.2.3.4. Comportamento elétrico da porcelana contendo 8 %p de Fe_2O_3 para as duas condições de queima

A Figura 6.20 apresenta os espectros de impedância para as amostras OP8Fe e RP8Fe em diferentes temperaturas. Assim como nas formulações anteriores, a amostra RP8Fe, queimada em condições redutoras, apresentou maior resistividade que a amostra OP8Fe, queimada em condição oxidante. Essa elevada resistividade da amostra RP8Fe foi uma consequência da baixa condutividade de sua fase vítrea. Como pode ser observado na Figura 6.21, enquanto a condutividade da fase vítrea da amostra OP8Fe foi $\sim 8,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, a fase vítrea da amostra RP8Fe apresentou valores $\sim 1,8 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Um terceiro arco em frequências mais baixas foi encontrado para a amostra OP8Fe, onde pode se observar como sendo uma região de baixa resistividade e elevada capacitância $\sim 10^{-7} \text{ F}$. Baseado no trabalho de Irvine *et al.* (1990), que atribui valores de capacitância dessa ordem às pequenas frações volumétricas, opta-se neste trabalho por atribuir esse terceiro arco à fase hematita. O EDS da amostra OP8Fe na Figura 6.7 mostra regiões ricas em ferro derivadas da fase hematita.

Comparando os espectros de impedância das amostras RP5Fe e RP8Fe, note-se que as fases vítreas possuem resistividade muito próximas e que o aumento da resistividade global da amostra RP8Fe foi uma consequência do aumento da resistividade da interface vidro-cristal. Comparando os DRX (Figura 6.1 (b)) das amostras RP3Fe, RP5Fe e RP8Fe, nota-se que, embora a quantidade de cristais de

mullita tenha diminuído para essas duas últimas, elas apresentaram maiores valores de resistividade da interface vidro-cristal.

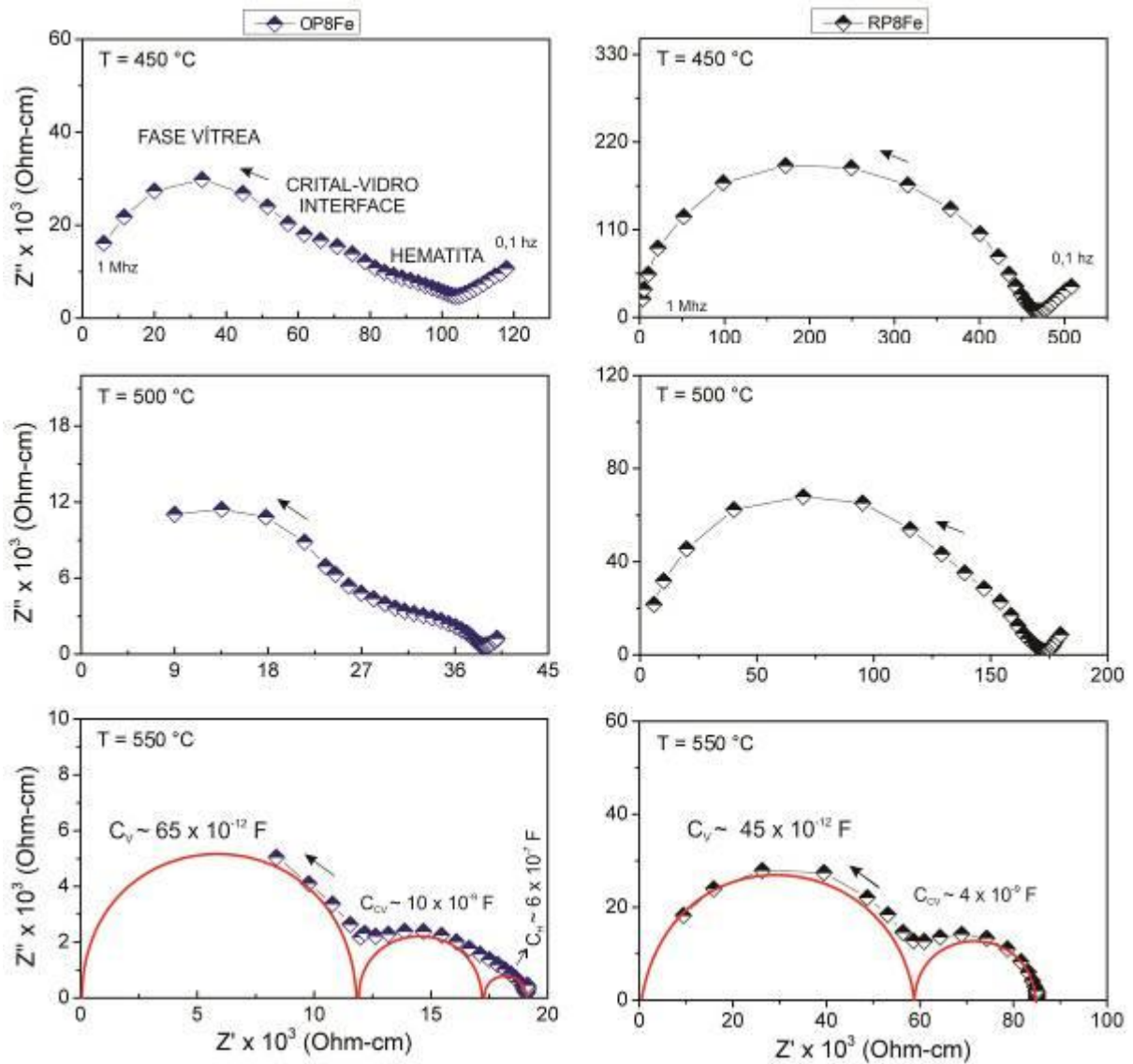


Figura 6.20 Espectros de impedância em diferentes temperaturas para porcelanas contendo 8 %p Fe_2O_3 sinterizada nas duas condições.

Na microestrutura da amostra RP8Fe na Figura 6.3 (f), é possível observar sua elevada concentração de poros, provocado pela liberação de CO_2 durante a redução do Fe_2O_3 , como descrito nas reações 6.1 e 6.2. Segundo Perez *et al.* (2010), os poros podem ser considerados como uma fase isolante adicional, sua presença prejudica o caminho de condução entre os grãos, diminuído assim a

condutividade da amostra. A presença de poros não altera a resistência do “*bulk*”, conforme ilustrado por (ROAD, 1987).

A contribuição dos poros à resistência elétrica da porcelana pode ser observada nos espectros de impedância como um adicional arco posicionado entre o arco de alta frequência do “*bulk*” e o arco de baixa frequência das regiões de interface e contornos de grão. Porém, a ausência desse arco adicional indica que o efeito da porosidade se manifestou junto com o arco de baixa frequência das regiões de interface. Dessa forma, a elevada concentração de poros nas amostras RP5Fe e RP5Fe pode ser considerada a responsável pelo aumento da resistência das regiões de interface. Embora a presença de poros aumente a resistividade da porcelana, outras propriedades como resistência mecânica e ruptura dielétrica seriam comprometidas, prejudicando o seu uso como isolador elétrico.

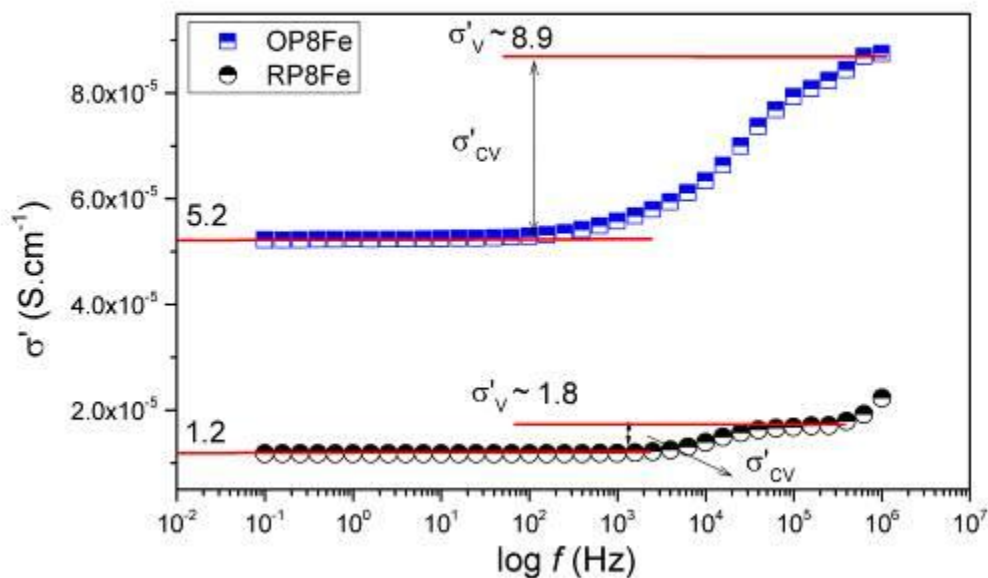


Figura 6.21 Dependência da condutividade com a frequência a 550 °C para as amostras OP8Fe e RP8Fe.

6.2.3.5. Frequência de relaxação

A Figura 6.22 apresenta a variação da parte imaginária da impedância (Z'') com a frequência em diferentes temperaturas para todas as amostras. Esse gráfico é conhecido como espectro de perda. A frequência máxima no pico corresponde à frequência de relaxação. É possível observar dois picos, um em alta e outro em

baixa frequência. Para as amostras sinterizada em condição oxidante, estes picos são bem distintos, o que provocou uma boa definição dos dois arcos nos espectros de impedância. Um terceiro pico em menores frequência é observado para a amostra OP8Fe, correspondente à fase hematita.

Para as amostras queimadas em condições redutoras, somente a 550 °C pode ser observado com maior clareza a existência de um segundo pico a baixas frequências. Em temperaturas menores, um único pico alargado é observado, demonstrando a proximidade nas frequências de relaxação da fase vítrea e da interface vidro-cristal.

Uma vez que a altura do pico é um indicativo direto dos valores do componente resistivo do correspondente processo (DWIVEDI *et al.*, 2003), fica bem evidente na Figura 5.22 que para as amostras sinterizadas em condição oxidante a região de interface teve grande influência em relação à resistividade total das amostras para as amostras OP0Fe, OP3Fe e OP5Fe. Isso ficou mais pronunciado para a amostra OP3Fe.

Para as amostras queimadas na condição redutora, a região de interface não teve a mesma influência. Somente na amostra RP8Fe, o efeito da interface fica mais evidente, sendo aparentemente o elevado números de poros o real motivo para esse aumento da resistividade e não as regiões de interface.

Nota-se que para todas as amostras, ambos os picos, de alta e baixa frequência, diminuem com o aumento da temperatura, demonstrando a forte dependência da resistividade elétrica das duas regiões com a temperatura. Outro ponto importante apresentado pelos espectros de perda é a mudança na frequência de relaxação para o primeiro pico em direção a altas frequências com o aumento da temperatura. Este comportamento demonstra que o tempo de relaxação para os portadores de carga da fase vítrea está diminuindo com o aumento da temperatura, em outras palavras, eles estão se tornando mais móveis. Esta mudança para altas frequências na posição do pico com a temperatura também indica um aumento na tangente de perda do material (SUTAR *et al.*, 2014). Em seu trabalho, onde estudou a tangente de perda de porcelanas (PIVA *et al.*, 2013), observou que a tangente de

perda é maior com o aumento da temperatura e para frequências maiores. Isto confirma os resultados apresentados no espectro de perda.

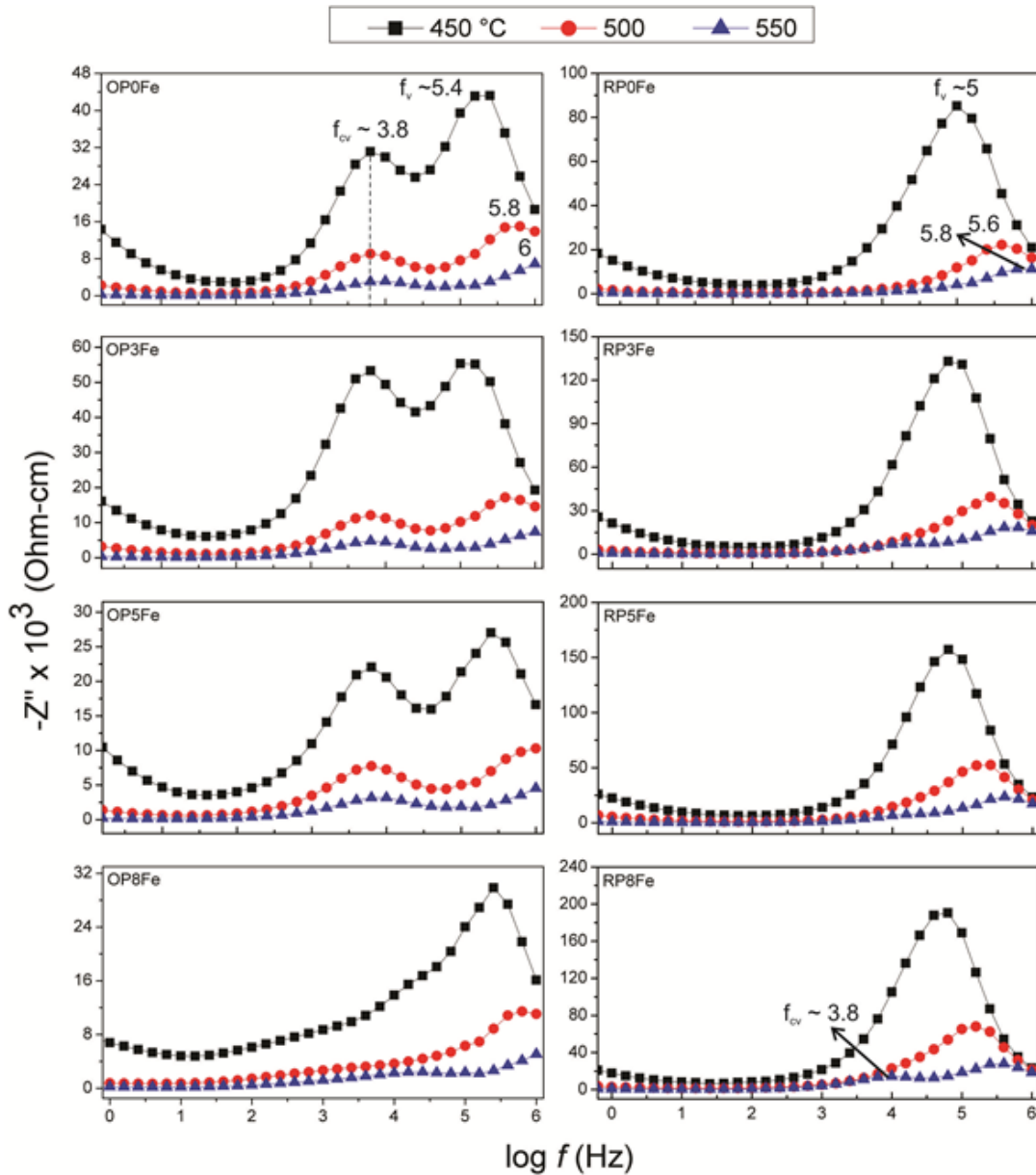


Figura 6.22 Espectro de perda das amostras de porcelana em diferentes temperaturas, demonstrando as frequência de relaxação para fase vítrea (f_v) e para a interface vidro-cristal (f_{cv}).

Para os picos de relaxação da interface vidro-cristal, essa mudança em direção a altas frequências não é observada. Para todas as amostras nas temperaturas apresentadas, a frequência de relaxação se mantém fixa em $\sim 10^{3,8}$ Hz.

6.2.3.6. Mudança na linearidade do gráfico de Arrhenius ($\log \rho$ vs $1/T$)

Como destacado na seção 6.2.1, a resistividade das amostras apresentaram uma não-linearidade nos gráficos de Arrhenius ($\log \rho$ versus $1/T$), ocorrendo uma mudança de inclinação entre 500 a 550 °C. Os espectros de impedância apresentados anteriormente demonstraram que duas regiões, fase vítrea e a interface vidro-cristal, são os responsáveis pelas características elétricas das porcelanas. Dessa forma um gráfico de Arrhenius com a resistência (R) das diferentes regiões para as amostras sinterizadas em condição oxidante foi criado para poder verificar a região responsável por essa mudança na linearidade. O resultado é apresentado na Figura 6.23.

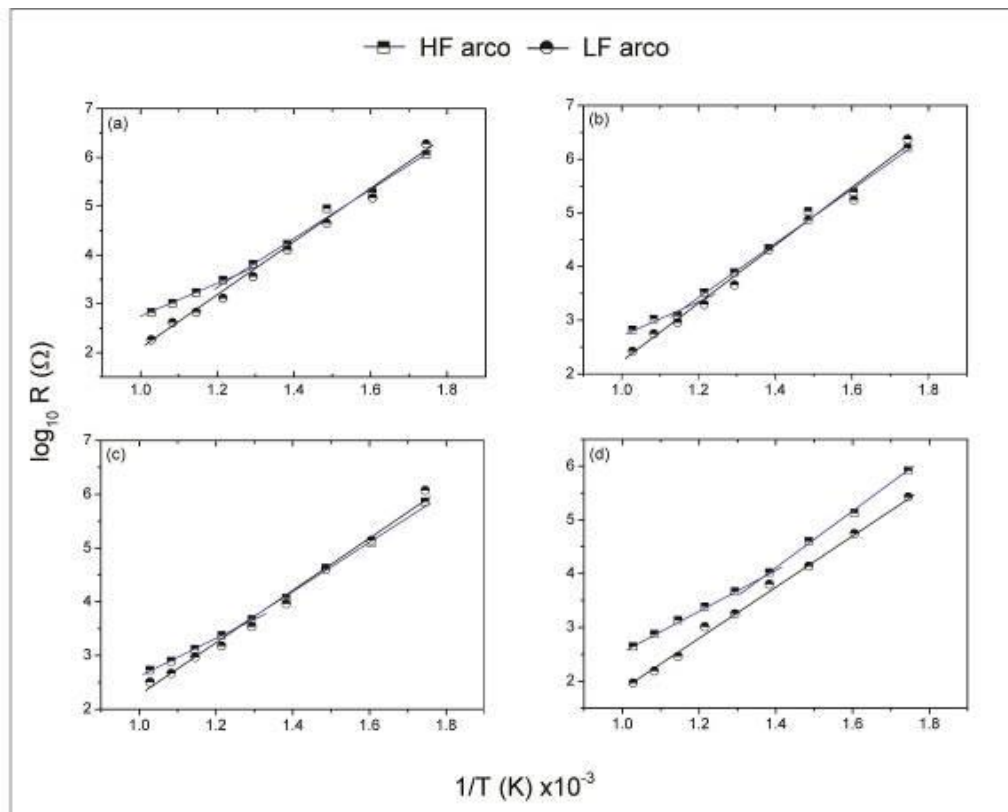


Figura 6.23 Dependência da resistência elétrica do diferentes arcos com a temperatura para amostras queimadas em atmosfera oxidante onde, (a) OP0Fe, (b) OP3Fe, (c) OP5Fe e (d) OP8Fe. (HF) alta frequência e (LF) baixa frequência.

Como pode ser observada, para todas as amostras, a resistência na região de interface (LF) se manteve linear em toda a faixa de temperatura analisada. No entanto, uma alteração na linearidade da resistência da fase vítrea nas temperaturas entre 500 e 550 °C é observado. Usando a amostra OP0Fe como

exemplo (Figura 6.23 (a)), a inclinação da curva ($\log R$ versus $1/T$) para o arco da fase vítrea se torna menor após 550 °C. Como consequência, a sua energia de ativação também diminui, indicando que o material se tornou mais condutor.

Em seu trabalho sobre resistividade de vidros de silicato, Tomozawa, (1993) observou resultados similares e relatou que vários outros autores reportaram desvios na linearidade na resistividade em um intervalo de temperatura entre 300 a 550 °C. Tomozawa (1993) atribuiu essa não-linearidade à dependência da resistividade com o tempo de aplicação do campo elétrico. Seus resultados mostraram que o desvio de um comportamento linear se torna maior com o aumento do tempo de retenção do campo elétrico. Uma vez que a medida de resistividade requer a aplicação de uma corrente elétrica em uma direção por um período de tempo, há a possibilidade de interação entre o vidro e o eletrodo, onde uma camada mais resistiva pode ser formada.

Isto indica que o desvio na linearidade da resistividade encontrado para as porcelanas aqui investigadas não é derivada de alteração nas propriedades do material, mas sim, pode ser um efeito da interação entre fase vítrea e o eletrodo de Ag usando durante as medidas de impedância.

O gráfico de Arrhenius de cada arco que contribui para a resistividade das amostras queimadas na condição redutora não foi possível de se obter devido impossibilidade de coletar com precisão a resistência correspondente a cada arco. Como observado em seus espectros de impedância, somente em temperaturas acima de 550 °C houve uma separação mais clara entre o arco da fase vítrea para o arco da interface vidro-cristal. No entanto, acredita-se que os efeitos que provocaram as mudanças na linearidade da resistividade nas porcelanas queimadas em atmosfera redutora sejam os mesmos que provocaram a alteração nas amostras queimadas na condição oxidante.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos por este trabalho é possível inferir as seguintes conclusões:

-Porcelanas aluminosas contendo diferentes concentrações de Fe_2O_3 foram sinterizadas em condições oxidante e redutora. A influência de tais variáveis sob a microestrutura, fases formadas e as propriedades elétricas foram estudadas, onde foi possível observar que para a condição oxidante, a adição de Fe_2O_3 levou a um aumento na concentração de mullita, devido ao efeito do Fe^{3+} como mineralizador. Para a condição redutora, a adição de Fe_2O_3 não teve a mesma eficiência no auxílio da formação de mullita, uma vez que para essas condições o Fe_2O_3 foi reduzido a FeO , fornecendo Fe^{2+} , que é conhecidos por não apresentar efeito mineralizador. No entanto, para essa condição de queima, a presença de Fe^{2+} diminui a viscosidade da fase vítrea, o que facilitou o crescimento dos cristais de mullita.

-Foi observado que para as duas condições, quando em excesso (acima de 3%) o Fe_2O_3 provocou o surgimento de uma nova fase, sendo hematita para as amostras queimadas em condição oxidante e ferro metálico para as amostras em condição redutora. O surgimento das fases hematita e ferro metálico nas porcelanas foi atribuído a superação do limite de solubilidade de Fe_2O_3 e FeO na fase vítrea e mullita.

-A elevada presença de Fe_2O_3 nas formulações queimadas em condição redutora resultou em um aumento na porosidade das amostras, devido à liberação de CO_2 provocada pela reação de redução $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$. Em condição oxidante, um aumento na concentração de poros também foi observado para as amostras contendo > 3 %p de Fe_2O_3 , indicando uma provável sobrequeima.

-Foi possível avaliar o efeito dessas duas variáveis (adição de Fe_2O_3 e atmosfera de sinterização) sobre as propriedades elétricas das porcelanas com o

auxílio de espectroscopia de impedância. Com os espectros de impedância foi observado que duas regiões contribuem com maior intensidade para as propriedades elétricas das amostras; fase vítrea e as interfaces entre a fase vítrea e os cristais (mullita, coríndon, quartzo).

-Por meio da resistência obtida nos espectros de impedância, foi observado que as resistividades de todas as amostras caíram com o aumento da temperatura, indicando um processo de condução termicamente ativado, característico para condutores iônicos. Para a condição oxidante, a resistividade (ρ) das formulações seguiu a ordem ρ 3 %p de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \rho$ 0 %p de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \rho$ 5 %p de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \rho$ 8 %p de Fe_2O_3 . A maior resistividade apresentada pela amostra contendo 3%p Fe_2O_3 foi atribuída à elevada presença de mullita. A presença de hematita para as amostras contendo acima de 3 %p de Fe_2O_3 foi considerada como o responsável pela diminuição na resistividade.

-A adição de Fe_2O_3 resultou em um aumento na resistividade das amostras sinterizadas em atmosfera oxidante, seguindo a ordem ρ 8 %p de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \rho$ 5 %p de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \rho$ 3 %p de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \rho$ 0 %p de Fe_2O_3 . Esse aumento foi atribuído à elevada quantidade de fase vítrea de baixa condutividade e ao elevado número de poros para formulações contendo $> 3\%$ p de Fe_2O_3 .

-Com isso, pode-se então afirmar que para as amostras estudadas neste trabalho, a adição de até 3 %p de Fe_2O_3 foi vista como a quantidade limite desse contaminante que poderia estar presente na formulação de porcelanas. Acima desse teor, fases mais condutivas (hematita e ferro) foram detectadas, além de um aumento na porosidade, o que levaria à degradação de outras propriedades, como resistência mecânica, absorção de água, ruptura dielétrica.

-Com base nos resultado acima, pode-se então concluir que matérias-primas com maiores teores de Fe_2O_3 (até 3%p) podem ser utilizadas para a produção de isoladores de porcelana. O uso dessas matérias-primas reduziriam os custos produção e um impacto positivo sobre o ambiente, evitando o esgotamento de recursos de matérias-primas mais nobres quanto à impureza ferro.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos por este trabalho é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Verificar a influência das duas variáveis (Fe_2O_3 e atmosfera de sinterização) nas propriedades mecânicas e outras propriedades elétricas, como ruptura dielétrica.

- Trabalhos com os mesmos objetivos desse, porém utilizando outros óxidos contaminantes comumente encontrados nas matérias-primas (Cr_2O_3 , TiO_2). Ou mesmo utilizando o Fe_2O_3 , porém adicionando em outros grupos de isoladores de porcelana.

- Estudar os efeitos que levaram a não-linearidade da resistividade nos gráficos de Arrhenius para tentar minimizá-los.

- Levar esse trabalho a níveis industriais, utilizando matérias-primas ricas em ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDERRAZZAQ, M. H.; ABU JALGIF, A. M. Characterizing of corona rings applied to composite insulators. **Electric Power Systems Research**, v. 95, p. 121–127, 2013.
- AL-HAJRY, A.; SOLIMAN, A. A.; EL-DESOKY, M. M. Electrical and thermal properties of semiconducting Fe₂O₃–Bi₂O₃–Na₂B₄O₇ glasses. **Thermochimica Acta**, v. 427, p. 181–186, 2005.
- AMIGÓ, J. M.; SERRANO, F. J.; KOJDECKI, M. A. X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and corundum in porcelain insulators. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 1479–1486, 2005.
- BADGER, B. Y. A. E. Effect of various gaseous atmospheres on the vitrification of ceramic bodies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 781, n. 118, 1932.
- BAGDASSAROV, N. .; DELÉPINE, N. α – β Inversion in quartz from low frequency electrical impedance spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 1517–1526, 2004.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2005.
- BINGHAM, P. A.; PARKER, J. M.; SEARLE, T.; WILLIAMS, J. M.; FYLES, K. Redox and clustering of iron in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 253, p. 203–209, 1999.
- BRAUNGER, M. L.; ESCANHOELA, C. A.; FIER, I.; WALMSLEY, L.; ZIEMATH, E. C. Electrical conductivity of silicate glasses with tetravalent cations substituting Si. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 2855–2861, 2012.
- BUCHANAN, R. C. **Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties, and Applications**. 2nd ed. New York, 1986.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 2007.
- CAM, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. **Journal of American Ceramics Society**, v. 81, p. 3-20, 1997.
- CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS, F.; BENGOCHEA, M. A.; FERNANDEZ, J. F. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4065–4069, 2007.

CHAND, R.; OBUCHI, E.; KATOH, K.; LUITEL, H. N.; NAKANO, K. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ by the influence of Cu-doping under reducing calcination atmosphere. **Catalysis Communications**, v. 13, p. 49–53, 2011.

CHAUDHURI, S. P.; PATRA, S. K.; CHAKRABORTY, A. K. Electrical resistivity of transition metal ion doped Mullite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 16, p. 2941–2950, 1999.

CHAUDHURI, S. P.; SARKAR, P. Dielectric behaviour of porcelain in relation to constitution. **Ceramics International**, v. 26, p. 865–875, 2000.

CHAUDHURI, S. P.; SARKAR, P.; CHAKRABORTY, A. K. Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution. **Ceramics International**, v. 25, p. 91–99, 1999.

CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2519–2525, 2000.

CHEN, Y. F.; WANG, M. C.; HON, M. H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389–2397, 2004.

CHIANG, Y.-M.; LAVIK, E. B.; BLOM, D. A. Defect thermodynamics and electrical properties of nanocrystalline oxides: pure and doped CeO₂. **Nanostructured Materials**, 1997.

DAS, S. K.; DANA, K. Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies. **Thermochimica Acta**, v. 406, p. 199–206, 2003.

DEMIRKIRAN, A. Ş.; ARTIR, R.; AVCI, E. Electrical resistivity of porcelain bodies with natural zeolite addition. **Ceramics International**, v. 36, p. 917–921, 2010.

DU, H. D. H.; XIAO, H. X. H. Factors affecting the dielectric properties of the system bauxite-feldspar-clay alumina porcelain. **Proceedings., Second International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials**, 1988.

DUFFY, J. A. Redox equilibria in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 196, p. 45–50, 1996.

DUMITRACHE, R. L.; TEOREANU, I. MELTING BEHAVIOUR OF FELDSPAR PORCELAIN GLAZES. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, n. 1, 2006.

DUNAEVA, E. S.; USPENSKAYA, I. A.; POKHOLOK, K. V.; *et al.* Coordination and RedOx ratio of iron in sodium-silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 3089–3095, 2012.

DWIVEDI, R. K.; KUMAR, D.; PARKASH, O. Grain and grain boundary relaxation in Sr_{1-x}La_xTi_{1-x}Cr_xO₃ ceramics: impedance and modulus spectroscopy. **British Ceramics Transaction**, v. 102, p. 1–9, 2003.

ELDIN, F. M. E.; ALAILY, N. A. EL. Electrical conductivity of some alkali silicate glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 53, p. 175 - 179, 1998.

FRENCH, R. H. Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to Alon and AlN. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 477–489, 1990.

GARBARCZYK, J. E.; WASIUCIONEK, M.; MACHOWSKI, P.; JAKUBOWSKI, W. Transition from ionic to electronic conduction in silver-vanadate-phosphate glasses. **Solid State Ionics**, v. 119, p. 9–14, 1999.

GLASWERKE, S. Glass ceramics: state-of-the-art. , v. 219, p. 198–204, 1997.

GRAÇA, M. P. F.; SILVA, M. G. F. DA; SOMBRA, A. S. B.; VALENTE, M. A. Study of the electric and dielectric properties of $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ sol-gel glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 1501–1505, 2006.

HARIZANOVA, R.; KEDING, R.; RÜSSEL, C. Electric conductivity of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O/CaO/SiO}_2\text{/Fe}_2\text{O}_3$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 65–71, 2008.

HOLLAND, D.; MEKKI, A.; GEE, I. A.; *et al.* Structure of sodium iron silicate glass - a multi-technique approach. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 253, p. 192–202, 1999.

HUMMEL, R. E. **Electronic properties of materials**. New York, 1895.

ILIĆ, S.; ZEC, S.; MILJKOVIĆ, M.; *et al.* Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612, p. 259 - 264, 2014.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Fired Porcelain Microstructures Revisited. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p. 3584–3590, 1999.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 27, p. 3121–3127, 2000.

IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, p. 132–138, 1990.

JILES, D., CHAPMAN & HALL. **Electronic properties of semiconductor in Introduction to the Electronic Properties of Materials**. London, 1994.

KAMSEU, E.; LEONELLI, C.; BOCCACCINI, D. N.; *et al.* Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. **Ceramics International**, v. 33, p. 851–857, 2007.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. AND UHLAMANN, D. R. **Electrical conductivity, in Introduction to Ceramics**. Second Edition. New York, 1976.

LASIA, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. **Modern aspects of electrochemistry**, v. 32, p. 143–248, 1999.

LEE, W. E.; IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2583–2586, 2001.

LIEBERMANN, J. Microstructure properties and product quality of strength stressed high-voltage insulators. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 83, p. 39–46, 2003.

LIEBERMANN, J. high-strength bauxite porcelain - New results and the special impact of reducing firing atmosphere. **Interceram**, v. 57, p. 247–249, 2008.

LIEBERMANN, J. About the important correlation between microstructure properties and product quality of strength-stressed high-voltage insulators. **Interceram**, v. 53, p. 238–241, 2013.

MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Second Edition**. p.1–26, 2005.

MACKEVICH, J. Polymer outdoor insulating materials - Part I: comparison of porcelain and polymer electrical insulation. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 13, p. 5–12, 1997.

MALKI, M.; HOO, C. M.; MECARTNEY, M. L.; SCHNEIDER, H. Electrical Conductivity of Mullite Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 1923–1930, 2014.

MANSOUR, E.; EL-DAMRAWI, G. M.; MOUSTAFA, Y. M.; ABD EL-MAKSoud, S.; DOWEIDAR, H. Polaronic conduction in barium borate glasses containing iron oxide. **Physica B: Condensed Matter**, v. 293, p. 268–275, 2001.

MARTIN S. W. Advanced Vitreous State - Physical Properties of Glass, 2008, Slides disponivel em: http://www.lehigh.edu/imi/docs_GP/Slides/GlassProp_Lecture25_Martin1.pdf

MENG, Y.; GONG, G.; WEI, D.; XIE, Y.; YIN, Z. Comparative microstructure study of high strength alumina and bauxite insulator. **Ceramics International**, 2014.

MOGU, A.; SANTI, A. Electrical properties of sodium phosphate glasses containing Al₂O₃ and/or Fe₂O₃. Part II. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 296, p. 57–64, 2001.

MOGUS-MILANKOVIC, A.; ANTI, B.; RAY, C. S.; DAY, D. E. Electrical relaxation in mixed alkali iron pyrophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263, p. 299–304, 2000.

MONTOYA, N.; SERRANO, F. J.; REVENTÓS, M. M.; AMIGO, J. M.; ALARCÓN, J. Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 4, p. 839–846, 2010.

MUAN, A. Artigos acadêmicos sobre Phase Equilibrium Relationships at Liquidus Temperatures in the System FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, p. 420–431, 1957.

OLUPOT, P. W.; JONSSON, S.; BYARUHANGA, J. K. Development and characterisation of triaxial electrical porcelains from Ugandan ceramic minerals. **Ceramics International**, v. 36, p. 1455–1461, 2010.

PÉREZ-COLL, D.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; MATHER, G. C. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1033–1042, 2010.

PIVA, R. H.; VILARINHO, P.; MORELLI, M. R.; FIORI, M. A.; MONTEDO, O. R. K. Influence of Fe₂O₃ content on the dielectric behavior of aluminous porcelain insulators. **Ceramics International**, v. 39, p. 7323–7330, 2013.

PRENLELOUP, A.; GMAAR, T.; BOTSIS, J.; PAPAILIOU, K. O.; OBRIST, K. Stress and failure analysis of crimped metal-composite joints used in electrical insulators subjected to bending. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p. 644–652, 2009.

RAMESH BABU, N. C.; VALENTE, M. A.; NARASIMHA RAO, N.; *et al.* Low temperature dielectric dispersion and electrical conductivity studies on Fe₂O₃ mixed lithium yttrium silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 23, p. 3175–3186, 2012.

RIBEIRO, M. J.; ABRANTES, J. C. C.; FERREIRA, J. M.; LABRINCHA, J. A. Predicting processing-sintering-related properties of mullite-alumina ceramic bodies based on Al-rich anodising sludge by impedance spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3841–3848, 2004.

ROAD, N. Yttria-zirconia: effect of microstructure on conductivity. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 3231–3239, 1987.

ROUAHI, A.; KAHOULI, A.; CHALLALI, F.; *et al.* Impedance and electric modulus study of amorphous TiTaO thin films: highlight of the interphase effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 6, p. 065308, 2013.

ROWLAND, S. M.; ROBERTSON, J.; XIONG, Y.; DAY, R. J. Electrical and material characterization of field-aged 400 kV silicone rubber composite insulators. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 17, p. 375–383, 2010.

ROY, S.; CHAKRAVORTY, D. Electrical conduction in composites of nanosized iron particles and oxide glasses. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 9, 1994.

RÜSSEL, C.; WIEDENROTH, A. The effect of glass composition on the thermodynamics of the Fe²⁺/Fe³⁺ equilibrium and the iron diffusivity in Na₂O/MgO/CaO/Al₂O₃/SiO₂ melts. **Chemical Geology**, v. 2013, p. 125 - 135, 2004.

S. T. LUNDIN. Electron Microscopy of Whiteware Bodies. Transactions of the IVth International Ceramics Congress. **Anais...** p.383–390, 1954. Florence, Italy.

SHAH, M.; KARADY, G. G.; BROWN, R. L. Flashover mechanism of silicone rubber insulators used for outdoor insulation - II. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 10, p. 1972–1978, 1995.

SINCLAIR, D. C. Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 65, p. 55–66, 1995.

SOUQUET, J. L.; NASCIMENTO, M. L. F.; RODRIGUES, A. C. M. Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, 2010.

SOUZA, G. P.; MESSER, P. F.; LEE, W. E. Effect of Varying Quartz Particle Size and Firing Atmosphere on Densification of Brazilian Clay-Based Stoneware. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1993–2002, 2006.

SUTAR, B. C.; CHOUDHARY, R. N. P.; DAS, P. R. Dielectric and impedance spectroscopy of Sr(Bi_{0.5}Nb_{0.5})O₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 7791–7798, 2014.

TARDÍO, M.; COLERA, I.; RAMÍREZ, R.; ALVES, E. Effects of Mg-ion implantation in α -Al₂O₃ and α -Al₂O₃:Mg crystals: Electrical conductivity and electronic structure changes. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. **Anais...** v. 268, p.2874–2877, 2010.

TASZIC, Z. D. Improving the microstructural and physical properties of alumina electrical porcelain with Cr₂O₃, MnO₂ and ZnO additives. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 5693 -5701, 1993.

THAKUR, O. P.; KUMAR, D.; PARKASH, O.; PANDEY, L. Electrical characterization of strontium titanate borosilicate glass ceramics system with bismuth oxide addition using impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 751–759, 2003.

TOMOZAWA, M. Electrical resistivity of silica glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 163, p. 203–210, 1993.

VIEIRA, S. C.; RAMOS, A. S.; VIEIRA, M. T. Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes. **Ceramics International**, v. 33, p. 59–66, 2007.

WANG, X.; XIAO, P. Characterisation of clay sintering process using impedance spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 471–478, 2002.