

## CERAMICA DE ALTA RESISTIVIDAD ELECTRICA PARA ALTAS TEMPERATURAS

A. González Arias, A. del Cueto y I. Jara, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de La Habana

### RESUMEN

Se muestran los resultados obtenidos al estudiar la influencia del CaO y BaO como aditivos y de las temperaturas de calcinación y sinterización en la resistividad eléctrica a alta temperatura de la cerámica de esteatita de composición 56 % SiO<sub>2</sub>, 40 % MgO y 4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se obtuvo como resultado que las mejores propiedades se encuentran para una adición conjunta de 2 % BaO y 0.4 % CaO, calcinando a 650 °C y sinterizando a 1250 °C. Estos parámetros proporcionan una resistividad de 10<sup>4</sup> Ωm a 800 °C.

### ABSTRACT

Results are shown about the effect of CaO and BaO as additives and the calcination and sintering temperatures in the electric resistivity at high temperature of the esteatite ceramic, with molar composition 56 % SiO<sub>2</sub>, 40 % MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The better properties are found for a joined addition of 2 % BaO y 0.4 % CaO, calcinating at 650 °C and sintering at 1250 °C. These parameters provide a resistivity of 10<sup>4</sup> Ωm at 800 °C.

### INTRODUCCIÓN

Entre los materiales cerámicos utilizados como aislantes eléctricos a altas temperaturas se encuentran los del sistema ternario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO. Sus características eléctricas son casi comparables a las de las mejores

cerámicas utilizadas para este fin (alta alúmina), con la ventaja de que las temperaturas de cocción necesarias para formar la cerámica son mucho menores.

Una cifra de mérito utilizada para valorar la efectividad de cualquier cerámica como aislante eléctrico a altas temperaturas es el valor de la temperatura característica  $T_0$ , en que la resistividad del material disminuye por debajo de  $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  ( $10^4 \Omega\text{m}$ ). Para la alúmina al 90 % de pureza  $T_0 = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que para el 95 % de pureza,  $T_0 = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para la cerámica de esteatita de composición molar representativa 56 %  $\text{SiO}_2$ , 40 %  $\text{MgO}$  y 4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con óxidos de bario y calcio como aditivos se reportan valores de  $T_0$  de hasta  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A bajas temperaturas la porosidad de las muestras adquiere una influencia preponderante, a causa de la absorción del agua de la atmósfera en los poros y del consiguiente carácter electrolítico de la conducción eléctrica. En las muestras porosas la resistividad aumenta bruscamente en el rango de temperaturas cercanas a la ambiente y su valor depende de la humedad relativa presente en la atmósfera que rodea a la muestra.

Las composiciones de la cerámica de esteatita también se pueden lograr a partir de mezclas de talco y caolín en la proporción adecuada. Es común el uso de estos dos minerales como materia prima para obtener este tipo de cerámica.

La adición de Ba y Ca inhibe el proceso natural de envejecimiento en la cerámica de esteatita, proceso que trae aparejado la aparición de rajaduras y el deterioro de las propiedades con el transcurso del tiempo. La cerámica de esteatita con aditivos se utiliza comúnmente para construir protectores de termopares, revestimiento de muflas y otros /1,2,3,4/.

En el presente artículo se exponen algunos resultados obtenidos al estudiar la variación de la resistividad a alta  $T$  en función de la cantidad de aditivos y de las temperaturas de cocción en cerámicas del tipo esteatita.

## PARTE EXPERIMENTAL

### a) PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras se prepararon mediante técnicas cerámicas convencionales, a partir de óxido de silicio, hidróxido de aluminio y carbonatos de calcio, bario y magnesio de grado p.p.a., marca REACHIM. Con el fin de garantizar la estequiometría, todos los reactivos se sometieron a análisis gravimétrico en una termobalanza Metler, estableciéndose la pérdida de  $\text{CO}_2$  y agua en cada caso. Es de notar que se observaron diferencias notables entre los valores esperados (de acuerdo con lo reportado por el fabricante) y los obtenidos experimentalmente.

Los polvos, mezclados por vía húmeda en molino de bolas de ágata, se calcinaron a temperaturas  $T_c$  de 650 y 900 °C, se molieron por 2da vez y fueron conformados en tabletas de 20 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor, con ayuda de un aglutinante. Las tabletas se sinterizaron en el rango de temperaturas máximas  $T_s$  de 1200-1300 °C, manteniendo la máxima temperatura 1 hora. Posteriormente, a cada tableta se le adicionaron electrodos con pintura de plata, sometiéndose las muestras a un tratamiento final a 600 °C para lograr la evaporación de los componentes volátiles y la correspondiente fijación de la plata a la superficie de la tableta.

Las composiciones estudiadas fueron, en composición molar, del 56 %  $\text{SiO}_2$ , 40 %  $\text{MgO}$  y 4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con adiciones de 1,2 y 3 % molar de  $\text{BaO}$  y 0,2, 0,4 y 0.6 % de  $\text{CaO}$ .

#### b) MEDICIONES

Para medir la resistencia (R) de las muestras a alta temperatura se construyó un sistema compuesto de electrodos de níquel recubiertos con plata, adosados a un soporte de fibra de vidrio como muestra la Figura 1.

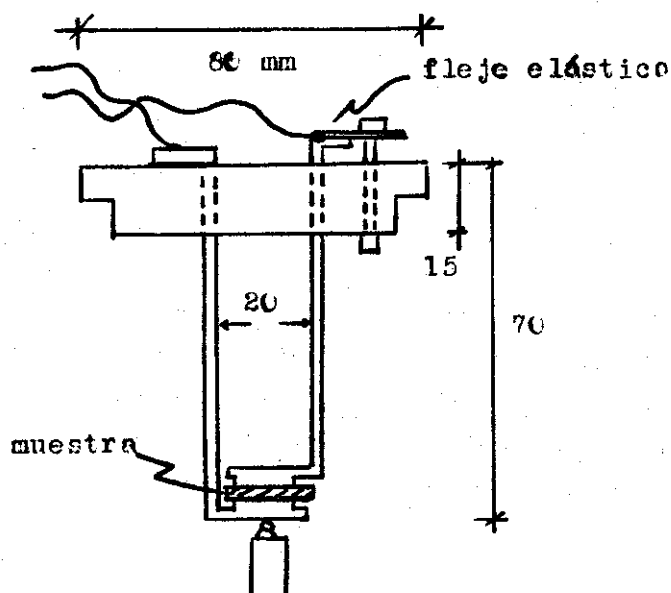


Figura 1

Este soporte va ubicado en un horno vertical que se controla mediante un programador mecánico de temperaturas /5/. Las curvas de resistencia vs. T se obtuvieron en forma automática utilizando un metro TESLA BM-509 a la frecuencia de 1 kHz, adaptado con salida a un registrador tipo xy. Los valores de resistividad ( $r$ ) se obtuvieron de la expresión  $r = RA/l$ , siendo conocidos el área A y el espesor l de las tabletas. La temperatura se determinó utilizando un termopar de chromel-alumel en contacto con la muestra. Con este sistema fue posible obtener los gráficos de  $\log(r)$  vs T

hasta la temperatura de 500 - 600 °C y extrapolar las curvas hasta temperaturas más altas, gracias a la dependencia lineal que ellas muestran. Como complemento a estas determinaciones se midió la densidad aparente de todas las tabletas y se obtuvo la porosidad de las muestras más significativas utilizando un porosímetro de mercurio marca Carlo Erba, de presión máxima 0.8 Ton/cm<sup>2</sup>/6/.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla I muestra la influencia del contenido de Ba en la densidad aparente (D) de las muestras para distintas temperaturas de calcinación (T<sub>c</sub>) y sinterización (T<sub>s</sub>). Todos los resultados representan el promedio de varias muestras.

TABLA I

T <sub>c</sub> (°C)	D(g/cm <sup>3</sup> )      %CaO = 0			
	T <sub>s</sub> = 1200 °C			
	% BaO			
	0	1	2	3
650	1.60	1.45	1.48	1.50
950	1.76	1.74	1.76	1.76
	T <sub>s</sub> = 1250 °C			
650	1.94	1.94	1.95	1.82
950	1.83	1.84	1.79	1.73

Las tabletas sinterizadas a 1300 °C con BaO por encima del 1 % se pegaron al substrato del horno, mostrando síntomas de fusión parcial. En la Figura 2 se observa la dependencia de la densidad aparente en función del CaO añadido, para muestras con 2 % de BaO.

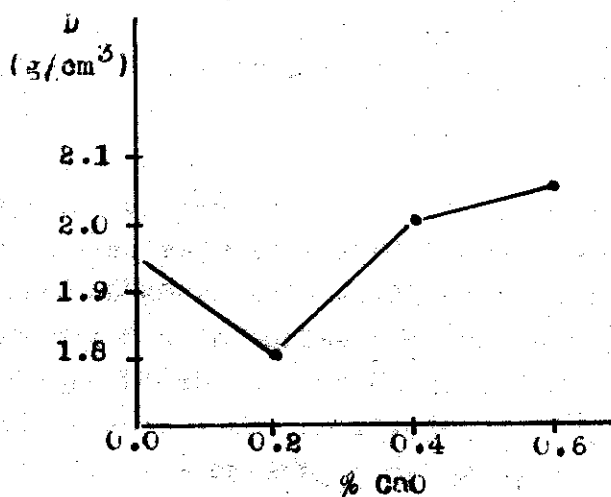


Figura 2

Las muestras calcinadas a 950 °C son muy porosas, prácticamente no contraen durante la sinterización y presentan alta conductividad eléctrica a baja temperatura. En las muestras calcinadas a 650 °C y sinterizadas a 1250 °C, además de un aumento de la densidad, se observa un mejor comportamiento en las curvas de  $\log(r)$  vs T. En la Figura 3 se ve que la adición de 1-2 % de BaO mejora notablemente la resistividad de las muestras a alta temperatura, mientras que por encima del 2 % la resistividad se deteriora. El cambio de pendiente que se observa alrededor de los 375 °C no ha sido explicado satisfactoriamente.

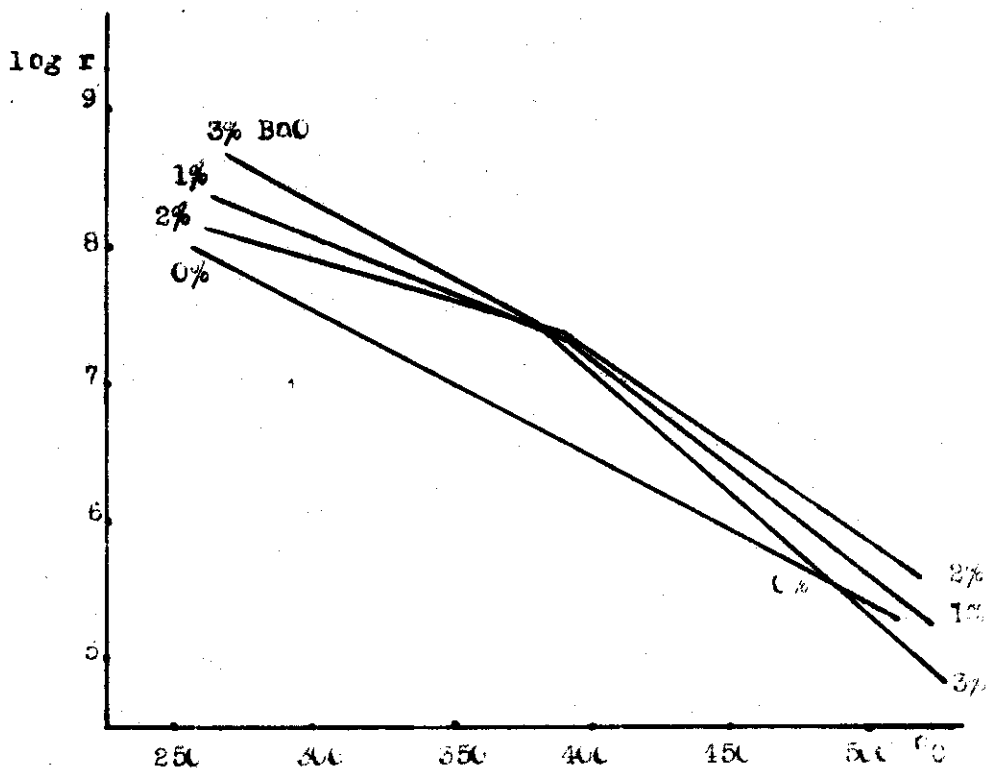


Figura 3

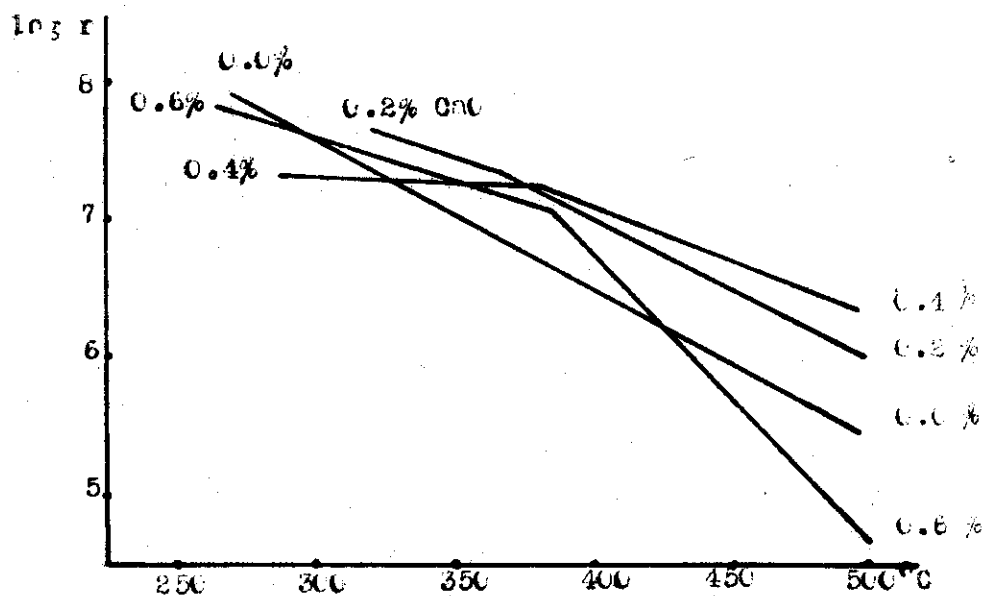


Figura 4

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos al añadir CaO a las muestras con 0.2 % de BaO, donde se observa un incremento de resistividad a alta temperatura para las muestras con 0.2 % de CaO y el deterioro de la misma a concentraciones mayores de 0.4 %.

Ajustando los valores experimentales por encima de 400 °C a una recta del tipo  $\log(r) = aT + b$ , y extrapolando hasta el valor  $r = 10^4$  fue posible determinar los valores de  $T_0$  para cada una de las muestras. Los resultados aparecen en la Tabla II para las muestras con  $T_c = 650$  °C,  $T_s = 1250$  °C y 2 % BaO.

TABLA 2

%CaO	$T_0$ (°C)
0.0	660
0.2	690
0.4	800
0.6	530

Es decir, la máxima  $T_0$  se obtiene para la composición con 0.4 % de CaO y el valor de  $T_0$  se deteriora rápidamente para mayor contenido de CaO. La densidad de las muestras - y por ende, su resistividad a baja temperatura - también aumenta con la adición de CaO; la contracción lineal de las tabletas con 0.4 % durante la sinterización fue del 16 %. El máximo valor de densidad obtenido correspondió a las muestras con 0.6 % de CaO ( $2.0 \text{ g/cm}^3$ ) que, sin embargo, dan lugar al peor valor de  $T_0$ . La porosimetría de mercurio proporcionó para la muestra con 0.4 % de CaO un volumen específico total de poros de  $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ , lo que sugiere la posibilidad de mejorar este valor con un control más fino de la temperatura  $T_s$  entre 1250 y 1300 °C.

Es de notar que, para las muestras preparadas sin adición de CaO, con  $T_c = 950$  °C y  $T_s = 1250$  °C, se obtienen resultados de  $T_0$  del orden de 700 - 750 °C. No obstante, la alta porosidad de estas muestras da lugar a resistividades extremadamente bajas a temperatura ambiente. En estas tabletas, la contracción durante la sinterización fue prácticamente nula.

#### CONCLUSIONES

- Controlando el contenido de BaO y CaO añadido a la cerámica de esteatita en los rangos 1-2 % y 0.2-0.4 % respectivamente es posible lograr una cerámica comparable a la de alta alúmina en su comportamiento eléctrico a alta temperatura ( $r=10^4 \text{ } \Omega\text{m}$  a 800 °C).
- Las muestras con mejores características eléctricas y de densidad fueron las de composición molar 56 %  $\text{SiO}_2$ , 40 %  $\text{MgO}$  y 4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con adición de 2 % de BaO y 0.4 % de CaO.

- Dada la sensibilidad de las propiedades eléctricas a la composición del material y a la variabilidad de las materias primas, es necesario tomar precauciones para garantizar la correcta estequiometría de las muestras.

- No es recomendable utilizar la densidad de las muestras como criterio de su efectividad como aislante eléctrico en la región de altas temperaturas.

#### REFERENCIAS

- Bogoróbitski, N.P., V.V. Pasinkov y B.M. Teréiev (1979). "Materiales Electrotécnicos", Ed. Mir, Moscú.
- Waye, B. (1967). "Introduction to Technical Ceramics", Ed. Maclaren.
- Laurent, R. (1960). "Materiales Electrotécnicos Modernos", Ed. Gili, Barcelona, España.
- Levin, E.M., H.F. Mc Murdie and F.P. Hall (1956). "Phase Diagrams for Ceramists, Ed. by the American Ceram. Soc.
- González Arias, A. and J.L. Díaz (1988). J. of Thermal An. 34, 1223.
- Colaboración con el Centro Inv. Químicas, Ciudad de La Habana.