

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO MARANHÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE VARISTORES À BASE DE SnO₂
SINTERIZADOS POR MICROONDAS

Péricles de Sousa Furtado

São Luis - MA
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO MARANHÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE VARISTORES À BASE DE SnO₂
SINTERIZADOS POR MICROONDAS

Péricles de Sousa Furtado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Jomar Sales Vasconcelos

São Luis - MA

2008

Furtado, Péricles de Sousa.

Propriedades elétricas de varistores à base de SnO₂ sinterizados por microondas/ Péricles de Sousa Furtado. São Luís, 2008.

96p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Curso em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica, 2008.

1. Varistor. 2. Sinterização por microondas. 3. Propriedades elétricas. I. Título.

CDU 62-033.65

A Deus, por ter me concedido sabedoria...

Ao meu pai João Ribeiro (in memoriam),
pela inspiração de luta; a minha mãe Eunízia,
aos meus irmãos Washington e Yvelise,
a minha esposa Nilde, a meus filhos Rodrigo e João Neto,
e a companheira Luiza, por compartilharem ao meu lado
nesta caminhada...

Aprenda a começar e a recomeçar.

Não deixe se arrastar pela indiferença: se caiu, levante-se e recomece.

Se errou, erga-se e recomece.

Se não consegue dominar-se, firme sua vontade e recomece.

Talvez chegue ao fim da luta cheio de cicatrizes, mas estas se transformarão
em luzes, diante do PAI.

Vivente Marques

CURRICULUM VITAE

Graduação em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal do Maranhão (1983).

Mestrando em Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (2008).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
PÉRICLES DE SOUSA FURTADO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS, DO CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA
DO MARANHÃO, EM 14 DE AGOSTO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. MARCELO MOIZINHO OLIVEIRA
ORIENTADOR
PPGEM/CEFET – MA

PROF. DR. RONALDO RIBEIRO CORRÊA
PPGEM/CEFET – MA

PROF. DR. CARLOS WILLIAM DE ARAÚJO PASCHOAL
PPGF/UFMA

PROF. DR. JOMAR SALES VASCONCELOS
CO-ORIENTADOR
PPGEM/CEFET – MA

AGRADECIMENTOS

Ao meu primo, o Engenheiro Metalúrgico Nélio Scrivener Furtado, por ter me avisado do processo seletivo e ter insistido para que eu me inscrevesse.

Ao orientador Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira e ao co-orientador Prof. Dr. Jomar Sales Vasconcelos pelas relevantes orientações.

Ao Prof. Dr. Emílio Azevedo, pelas críticas construtivas, e ao Prof. Dr. José Manoel Rivas Mercury, pela grande amizade desenvolvida ao longo desta caminhada.

Ao Prof. Dr. Carlos William Araújo Paschoal, pelo grande apoio relativo aos ensaios e às análises de espectroscopia de impedância, e ao Graduando do Curso de Física da UFMA Rafael Mendonça Almeida, pelo grande empenho na operacionalização dos ensaios.

Ao Coordenador Prof. Dr. Antônio Ernandes Macedo Paiva e a toda equipe de professores, pela condução deste programa pioneiro no Maranhão.

Ao Prof. Dr. Aluísio Alves Cabral Jr., pela compreensão e apoio quanto às dificuldades encontradas pelos mestrandos.

À empresa SALVI CASAGRANDE, com sede em São Paulo, representada pelo Sr. Ubiratan, que fez a doação do termopar de fabricação Salcas Indústria e Comércio Ltda, utilizado nesta pesquisa.

Ao CEFET-MA, por ter abrigado este programa e ter sido parte da minha formação técnica em anos anteriores, e ao LIEC/UFSCar, pelos ensaios DRX e MEV.

A todos os colegas, pelo grande companheirismo.

RESUMO

O principal alvo deste trabalho é a investigação comparativa das propriedades elétricas de varistores à base de SnO_2 sinterizados por microondas e sinterizados convencionalmente. O sistema utilizado nesta pesquisa, em ambos os processamentos, foi o $\text{SnO}_2((98,95-X)\%)\text{CoO}(1,000\%)\text{Cr}_2\text{O}_3(0,050\%) - X$ de Ta_2O_5 (X variando em 0,010, 0,035, 0,050 e 0,065 em percentagem molar). As etapas de processamento obedeceram aos procedimentos convencionais desde a mistura de pós até a conformação para a obtenção do corpo a verde. As amostras foram sinterizadas convencionalmente e por microondas para comparação de resultados. A sinterização convencional foi realizada em um forno à resistência programado para uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, patamar de 1300°C por duas horas e resfriamento até a temperatura ambiente. No processo de sinterização por microondas foi utilizado um forno de microondas doméstico adaptado para laboratório e o uso de um susceptor de carbeto de silício tornou-se necessário devido a não absorção de microondas de 2,45 GHz pelo óxido de estanho à temperatura ambiente. O forno de microondas foi programado para uma taxa de aquecimento de $120^\circ\text{C}/\text{min}$, patamar de 1200°C , tempo de permanência no forno de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, e, resfriamento até a temperatura ambiente. Características tais como densidade, tamanho médio de grãos, coeficiente de não linearidade, campo de ruptura, altura e largura da barreira de potencial foram analisadas e comparadas.

Palavras-chave: sinterização por microondas, varistores, propriedades elétricas.

ELECTRICAL PROPERTIES OF MICROWAVE SINTERED SnO₂ BASED VARISTOR

ABSTRACT

The main goal of this work is a comparative investigation about electrical properties of microwave sintered and conventionally sintered SnO₂-based varistors. The system used in both processing was SnO₂((98,95-X)%CoO(1,000%)Cr₂O₃(0,050%) – X de Ta₂O₅, where X correspond to 0,010, 0,035, 0,050 and 0,065 mol%. The materials were traditionally processed from mixing to forming, attaining green body. The samples were sintered through conventional and microwave routes in order to attain comparative results. Resistance oven was employed on conventional sintering and was set at a rate of heating 10°C/min, sintering temperature 1300°C/min, soaking time of 2 hours and oven off cooling. A domestic microwave oven was fitted to lab use and silicon carbide became necessary as a susceptor due the low loss poorly absorbing of tin oxide at a frequency of 2,45 GHz and at room temperature. Microwave sintering was set a rate of heating 120°C/min, sintering temperature 1200°C, soaking time of 10, 20, 30, 40, 50, and 60 minutes, and oven off cooling. Parameters like density, medium grain size, non-linear coefficient, breakdown electrical field, barrier height and width were analyzed and compared.

Keywords: microwave sintering, varistors, electrical properties.

INDICE DE ASSUNTOS

	Pg.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	
2.1 Propriedades Elétricas de Varistores.....	5
2.2 Mecanismos de Formação da Barreira de Potencial.....	8
2.3 Estrutura e Defeitos Intrínsecos do SnO ₂	16
2.4 Papel dos Dopantes.....	17
2.5 Papel do Oxigênio nos Contornos de Grãos.....	19
2.6 Microondas	
2.6.1 Considerações Gerais.....	20
2.6.2 Interação Estrutura/Material.....	21
2.6.3 Sinterização por Microondas.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Preparação dos Materiais.....	30
3.2 Sinterização.....	31
3.3 Caracterização Física	
3.3.1 Medições da Densidade.....	34
3.3.2 Difractometria de Raios X.....	34
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
3.4 Caracterização Elétrica	
3.4.1 Medidas Elétricas em c.c.....	37

3.4.2 Medidas Elétricas em c.a.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1 Densidades.....	43
4.2 Difração de raios X.....	45
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.4 Medidas Elétricas em c.c.....	52
4.5 Medidas Elétricas em c.a.....	56
5 CONCLUSÕES.....	71
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	73
7 REFERÊNCIAS	75

ÍNDICE DE TABELAS

		Pg.
Tabela 3.1	Nomenclatura adotada para as composições.....	30
Tabela 3.2	Nomenclatura das composições quanto aos parâmetros de sinterização.....	33
Tabela 4.1	Densidades das composições sinterizados convencionalmente e por microondas.....	44
Tabela 4.2	Tamanho médio de grãos das composições sinterizadas convencionalmente e sinterizadas por microondas.....	51
Tabela 4.3	Parâmetros obtidos por ensaios em corrente contínua das composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.....	54
Tabela 4.4	Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa1 a SCCrTa4.....	59
Tabela 4.5	Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa11 a SCCrTa16.....	60
Tabela 4.6	Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa21 a SCCrTa26.....	61
Tabela 4.7	Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa31 a SCCrTa36.....	62
Tabela 4.8	Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa41 a SCCrTa46.....	63
Tabela 4.9	Tabela comparativa de parâmetros obtidos por ensaios c.c. e c.a.....	67
Tabela 4.10	Tabela comparativa de parâmetros obtidos por ensaios c.c. e c.a. (melhores valores).....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pg.
Figura 1.1	Circuito eletrônico típico.....	1
Figura 1.2	a) Varistor comercial de baixa tensão; b) Módulo varistor de alta tensão.....	2
Figura 1.3	Curva característica de densidade de corrente-campo elétrico de um sistema varistor.....	5
Figura 1.4	Forma de onda de um impulso atmosférico padronizado.....	6
Figura 2.1	Modelo de barreira de potencial formulado por Pike.....	9
Figura 2.2	Efeito da voltagem aplicada na estrutura de bandas no contorno de grãos.....	10
Figura 2.3	Diagramas de banda de energia para um contorno de grão de um varistor sob uma voltagem aplicada, ilustrando o processo de ionização de impacto e a geração de buracos....	11
Figura 2.4	Modelo de barreira de potencial em varistores à base de SnO ₂ proposto por Pianaro e colaboradores.....	12
Figura 2.5	Modelo de barreira de potencial em varistores à base de SnO ₂ proposto por Bueno e colaboradores.....	13
Figura 2.6	Comportamento Mott-Schottky sem influência do transporte de carga (verdadeiro comportamento Mott-Schottky) de cerâmicas policristalinas não ôhmicas de SnO ₂	14
Figura 2.7	Comportamento da capacitância complexa para um sistema varistor à base de SnO ₂ .CoO.....	14
Figura 2.8	Célula unitária do SnO ₂	16
Figura 2.9	Octaedro.....	16
Figura 2.10	Interação da microonda com os materiais.....	22
Figura 3.1	Fluxograma de procedimentos experimentais.....	29
Figura 3.2	Esquema de adaptações no forno de microondas.....	32
Figura 3.3	Ilustração do funcionamento da técnica de difração por raios X.....	35
Figura 3.4	Ilustração da difração de raios X em relação aos planos	

	crystalinos.....	35
Figura 3.5	Ilustração do funcionamento da técnica de microscopia eletrônica de varredura.....	36
Figura 3.6	Representação da impedância na forma vetorial.....	39
Figura 3.7	Diagramas de impedância para combinações de circuitos RC.....	40
Figura 4.1	Variação da densidade relativa em função do tempo de permanência no forno para as composições sinterizadas por microondas.....	43
Figura 4.2	Difratogramas de raios X das composições citadas na legenda.....	45
Figura 4.3	Micrografias das composições sinterizadas convencionalmente.....	46
Figura 4.4	Micrografias da composição SCCrTa1 (0,010% Ta ₂ O ₅) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.....	47
Figura 4.5	Micrografias da composição SCCrTa2 (0,035% Ta ₂ O ₅) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.....	48
Figura 4.6	Micrografias da composição SCCrTa3 (0,050% Ta ₂ O ₅) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.....	49
Figura 4.7	Micrografias da composição SCCrTa4 (0,065% Ta ₂ O ₅) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.....	50
Figura 4.8	Variação do tamanho médio de grãos em função do tempo de permanência no forno para as composições sinterizadas por microondas.....	51
Figura 4.9	Curva J x E das composições sinterizadas convencionalmente.....	52
Figura 4.10	Curvas J x E das composições sinterizadas por microondas..	53
Figura 4.11	Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa1 a	

	SCCrTa4, sinterizadas convencionalmente.....	56
Figura 4.12	Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa11 a SCCrTa16, sinterizadas por microondas.....	56
Figura 4.13	Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa21 a SCCrTa26, sinterizadas por microondas.....	57
Figura 4.14	Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa31 a SCCrTa36, sinterizadas por microondas.....	57
Figura 4.15	Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa41 a SCCrTa46, sinterizadas por microondas.....	58
Figura 4.16	Circuito equivalente para as composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.....	59
Figura 4.17	Diagrama de Bode das composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.....	64
Figura 4.18	Comportamento C x V das composições sinterizadas convencionalmente.....	66
Figura 4.19	Comportamento C x V das composições sinterizadas por microondas.....	66
Figura 4.20	Representação esquemática do modelo de blocos para sistemas varistores.....	69

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Coeficiente de não linearidade	N_d - Densidade de doadores nos grãos
ϕ_b - Altura da barreira de potencial (V)	N_{IS} - Densidade de estados de interface entre grãos
δ - Largura da barreira de potencial (nm)	ρ - Número de barreiras efetivas
ϵ_0 - Permissividade do vácuo	V_O^{**} - Vacância de oxigênio
ϵ - Permissividade do material ($F.m^{-1}$)	Co_{Sn}'' - Defeito substitucional
ϵ_r - Permissividade relativa	Sn_i^{****} - Defeito intersticial
\bar{d} - Tamanho médio de grãos (ηm)	ρ - Densidade ($g.cm^{-3}$)
D - Espessura da amostra (mm)	c.a. - Corrente alternada
σ - Condutividade elétrica ($ohm^{-1}.cm^{-1}$)	c.c. - Corrente contínua
E_c - Energia da banda de condução (eV)	
E_F - Energia de Fermi (eV)	
E_v - energia da banda de valência (eV)	
f - Frequência (Hz)	
ω - Frequência angular ($rad.s^{-1}$)	
I - Corrente elétrica (A)	
J - Densidade de corrente ($mA.cm^{-2}$)	
V - Tensão ou voltagem (V)	
E_r - Campo elétrico de ruptura ($V.cm^{-1}$)	
v_b - Tensão por barreira (V/b)	
Z^* - Impedância complexa (ohm)	
Z' - Parte real da impedância	
Z'' - Parte imaginária da impedância	
$ Z $ - Módulo da impedância	
θ - Ângulo de defasagem entre V e I	
i - Operador imaginário = $\sqrt{-1}$	
R - Resistência (Ω)	
C - Capacitância (F)	
C_{BL} - Capacitância de contorno de grão polarizada em c.c.	
q - Carga do elétron	

1 INTRODUÇÃO

Varistores são dispositivos elétricos à base de materiais cerâmicos semicondutores utilizados como supressores de surtos de tensões transitórias, empregados na proteção contra sobretensões em circuitos eletrônicos de baixa tensão e em sistemas de potência (subestações, linhas de transmissão e redes de distribuição), atenuando as elevações de tensões anormais devido à incidência de raios ou à ocorrência de surtos de manobra [1].

O termo “varistor” vem da língua inglesa, sendo a abreviatura de “variable resistor” que significa resistor variável. Na literatura técnico-científica é especificado, também, pela abreviatura VDR (Voltage Dependence Resistor) que significa resistor dependente da voltagem. Os varistores comerciais possuem outras designações tais como supressores de surtos e pára-raios de linha [2]. A Figura 1.1 mostra um circuito eletrônico típico e a Figura 1.2, a imagem de um varistor comercial de baixa tensão e um módulo varistor de alta tensão.

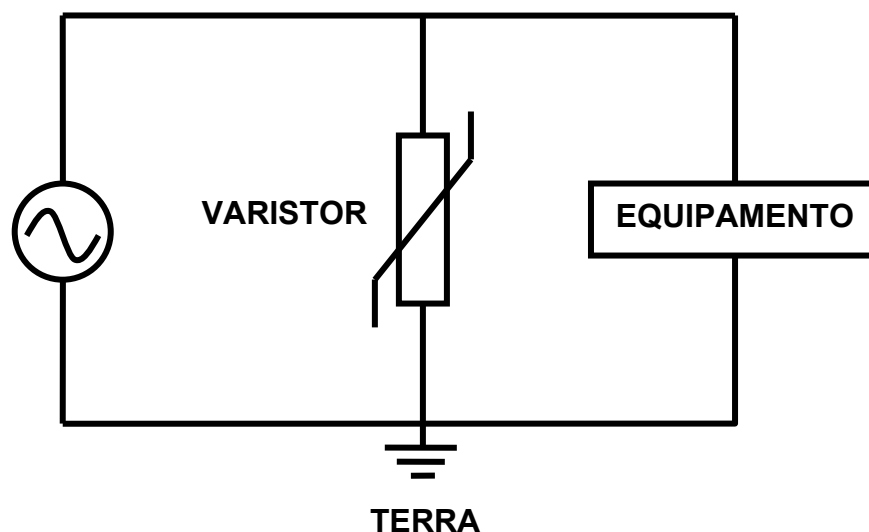


Figura 1.1 Circuito eletrônico típico.

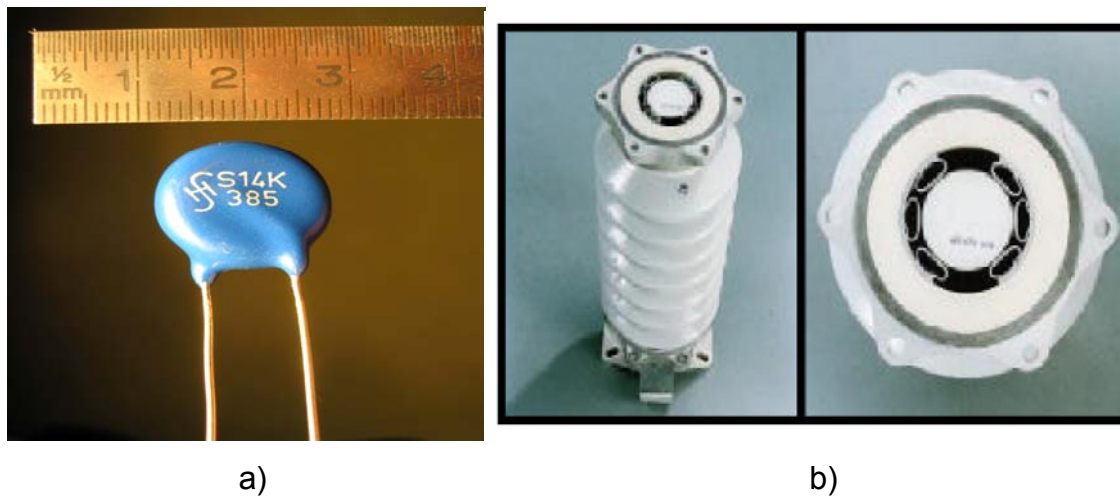


Figura 1.2 a) Varistor comercial de baixa tensão [2]; b) Módulo varistor de alta tensão [3].

Na proteção dos sistemas de potência, durante sobretensões de manobra ou atmosféricas, os pára-raios desempenham um importante papel em limitar o nível de tensão e protegem os equipamentos de subestação, conduzindo o excesso de corrente do sistema para a terra, quando ocorrem grandes perturbações.

As cerâmicas varistoras utilizadas comercialmente são à base de ZnO, porém um novo sistema varistor à base de SnO₂, com propriedades elétricas semelhantes, apresentando uma microestrutura mais simples, foi obtido. Embora o SnO₂ apresente baixa densificação, a adição de CoO promoveu maiores densificações, destacando-se vantagens como menores quantidades de dopantes necessários para a obtenção de propriedades elétricas semelhantes aos varistores à base de ZnO e alta estabilidade elétrica [4].

O processamento de cerâmicas por microondas vem sendo desenvolvido e investigado ao longo dos anos, apresentando uma série de vantagens comparadas com o processo convencional, destacando-se menores gastos com energia, altas taxas de aquecimento, menores tempos de processamento, aquecimento volumétrico e seletivo, obtenções de sínteses de novos materiais, processamento de materiais de difícil obtenção por meios convencionais, etc. [5].

O comportamento de varistores à base de ZnO sinterizados por microondas foi investigado, apresentando resultados satisfatórios comparados com o processamento convencional, inclusive a vantagem da obtenção de altas taxas de densificação em menores temperaturas [6,7].

Neste trabalho, as propriedades de varistores à base de SnO₂ sinterizados por microondas foram investigadas e comparadas com as propriedades obtidas por processamento convencional. O sistema investigado, em ambos os processamentos, foi o (98,950-X)%SnO₂.1,000%CoO.0.050%Cr₂O₃ – X de Ta₂O₅ (X variando em 0,010, 0,035, 0,050 e 0,065 em percentagem molar), sinterizado por microondas de 2,45 GHz a uma taxa de aquecimento de 120°C/min e tempo de permanência no forno variando de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos em temperatura de 1200°C, resfriados até a temperatura ambiente com o forno desligado. O uso de um susceptor de carbeto de silício foi necessário no processamento por microondas, visto que o SnO₂ comporta-se como um material transparente à radiação de microondas em 2,45 GHz à temperatura ambiente. O mesmo sistema foi sinterizado convencionalmente a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1300°C por duas horas e resfriado até a temperatura ambiente, com o objetivo de estudos comparativos. Os resultados obtidos foram relevantes e serão abordados adiante com mais detalhes nas discussões finais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Propriedades Elétricas dos Varistores

As propriedades elétricas dos varistores estão associadas à formação da barreira de potencial nos contornos de grãos devido aos defeitos intrínsecos e aos extrínsecos gerados pela adição de dopantes de óxidos metálicos e dos parâmetros associados à preparação, à sinterização e ao tratamento térmico dessas cerâmicas quanto às propriedades desejadas. Estas propriedades são representadas através da curva característica mostrada na Figura 1.3, apresentando três regiões: a) Pré-ruptura – trecho linear ou ôhmico de elevada impedância; b) Ruptura – trecho não-linear, e; c) Pós-ruptura – trecho linear ou ôhmico de elevadíssimas correntes.

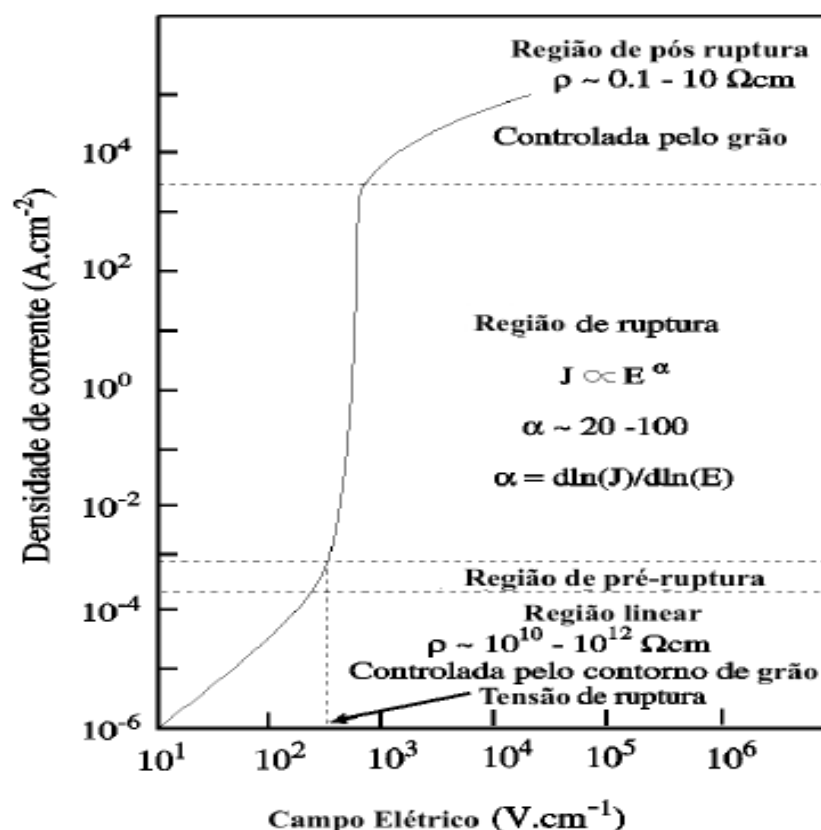


Figura 1.3 Curva característica de densidade de corrente-campo elétrico de um varistor típico [8].

A região de pré-ruptura apresenta um comportamento ôhmico linear de baixas densidades de correntes elétricas ($<10^{-4}$ A.cm⁻²), onde a condutividade é dependente da temperatura e limitada, predominantemente, pela elevada impedância de contornos de grãos. As correntes de fugas são determinadas nesta região, representando um parâmetro importante para o estudo da viabilidade do material relativo ao desempenho e à degradação de varistores.

A região de ruptura é caracterizada como uma região não-linear, onde uma pequena variação de tensão controlando uma elevada variação de corrente refere-se ao grau de não linearidade do varistor. Os mecanismos de condução, nessa região, são sugeridos como recombinação de elétrons buracos nas interfaces dos grãos e contorno de grãos, ionização de impacto, emissão termiônica e tunelamento [9,10].

A região de pós-ruptura é considerada como uma região linear de altas densidades de correntes, sendo a condutividade controlada pela impedância dos grãos.

Nos ensaios de laboratório, utilizando-se fonte c.c. ou c.a. de 60 Hz, não é possível atingir a região linear de elevadas corrente devido à limitação dos equipamentos. Outra técnica utilizada para obter esses parâmetros associados ao desempenho dos varistores é a aplicação de uma onda de impulso de tensão com frente de onda de 8 μ s e um tempo de descida atingindo 20 μ s na metade da amplitude máxima (Figura 1.4) [1,9].

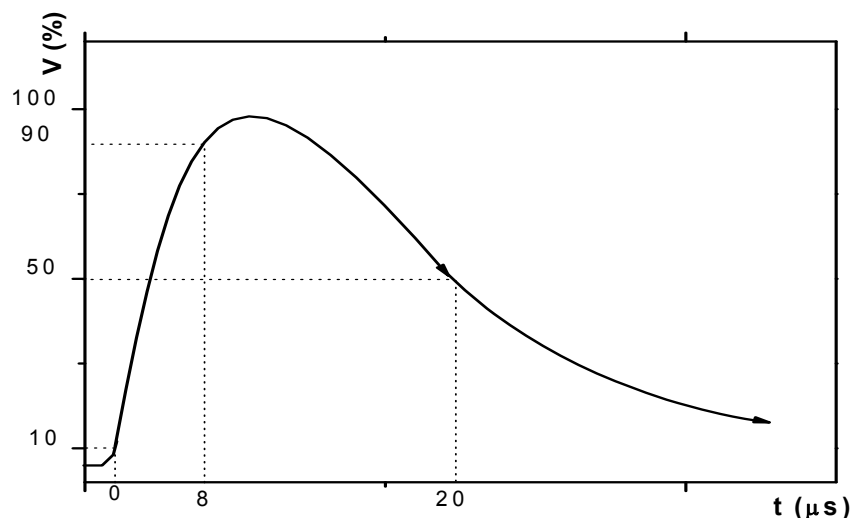


Figura 1.4 Forma de onda de um impulso atmosférico padronizado [1].

A não linearidade desses materiais surge através da formação de barreira de potencial nos contornos de grãos e é representada pela Equação 1.1.

$$J = KE^\alpha, \quad (1.1)$$

onde J é a densidade de corrente em $A.cm^{-2}$, K é uma constante dependente da microestrutura relacionada com a resistência elétrica, α é um número adimensional que exprime o grau de não-linearidade e E é o campo elétrico aplicado em $V.cm^{-1}$. O valor de α pode ser obtido através de dois pontos (um no início da ruptura e outro, no final da região não linear da curva), pela Equação 1.2.

$$\alpha = \frac{(\text{Log}J_1 - \text{Log}J_2)}{(\text{Log}E_1 - \text{Log}E_2)} \quad (1.2)$$

A tensão de ruptura (V_r) é proporcional ao número médio de barreiras elétricas formadas (\bar{n}), a espessura da amostra (D) e a tensão exibida por barreira (v_b), sendo inversamente proporcional ao tamanho médio do grão (\bar{d}). A correlação entre esses parâmetros importantes para o estudo da formação das barreiras de potencial é representada pelas Equações 1.3 e 1.4.

$$V_r = \bar{n}.v_b, \quad (1.3)$$

$$V_r = \frac{D.v_b}{\bar{d}}, \quad (1.4)$$

sendo $\bar{n} \propto (\bar{d})^{-1}$. Portanto, varistores com menores tamanhos médios de grãos apresentam maiores valores de tensão de ruptura [10].

2.2 Mecanismos de Formação da Barreira de Potencial

O conceito básico e essencial da ação de um varistor é que as características de corrente-tensão são controladas pela existência de uma barreira de potencial eletrostático no contorno de grãos. A origem da barreira pode ser compreendida através do experimento de Pike [10] que considera a formação da barreira de potencial de um contorno de grão como uma junção de dois grãos semicondutores idênticos e uma camada intermediária de material no contorno desses grãos. A Figura 2.1 mostra o modelo de formação da barreira de potencial proposto por Pike [10]. O material do contorno de grãos é suposto ser constituído do mesmo material dos grãos, porém contendo defeitos e dopantes, e, como resultado, apresenta um nível de Fermi diferente dos grãos, possuindo, também, estados eletrônicos dentro da banda proibida (bandgap). Para alcançar o equilíbrio termodinâmico, o fluxo de elétrons até atingir a energia livre de Gibbs é a mesma em qualquer parte. Os elétrons dos grãos são capturados pelo contorno, estabelecendo um fluxo devido à defeitos e dopagem, aumentando o nível de Fermi igualmente em todo o material. Em condições de equilíbrio, a energia química de ligação adquirida por um elétron capturado pelo contorno é igual à energia eletrostática necessária para mover um elétron do interior do grão para o contorno. Como resultado, os elétrons capturados agem como uma lâmina carregada negativamente no contorno, criando, por condição de equilíbrio, uma lâmina de doadores carregados positivamente nas vizinhanças de cada lado dos contornos de grãos, localizados nos grãos, formando a chamada camada de depleção [10].

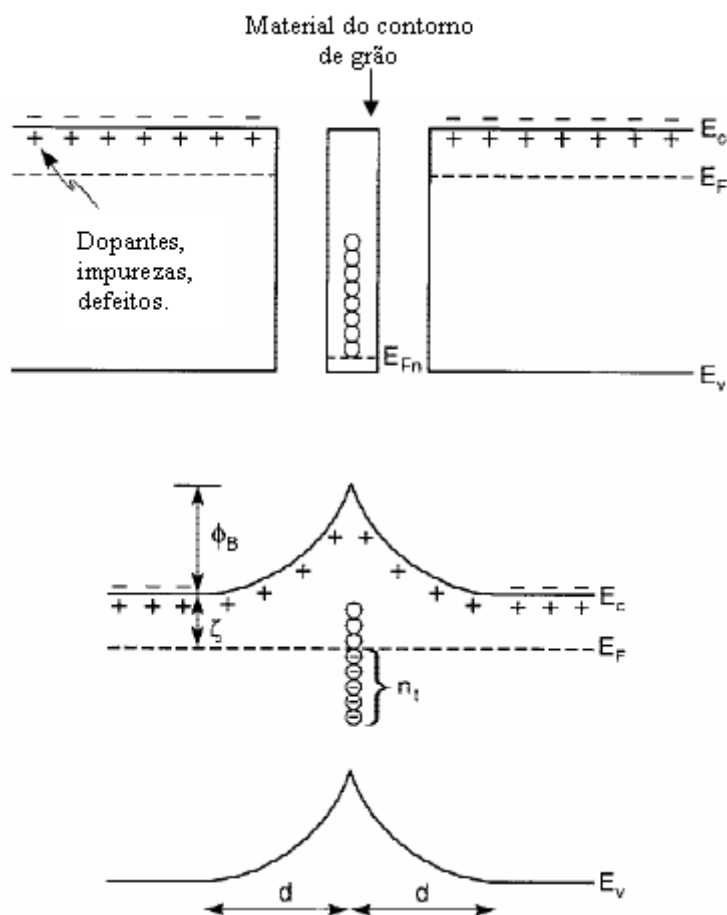


Figura 2.1 Modelo de barreira de potencial formulado por Pike [10].

Assumindo que a natureza das cargas é ignorada, a magnitude da barreira de potencial pode ser calculada pela equação de Poisson (Equação 2.1), conhecendo-se a densidade de carga no contorno de grãos em função da largura da região de depleção, $\rho(x)$:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (2.1)$$

onde ε é a permissividade relativa e ε_0 é a permissividade no vácuo.

Para um contorno de grão, a carga pode ser representada pela concentração de cargas apreendidas no contorno, n_t . Através da Equação de Poisson, dois parâmetros importantes são obtidos: a altura da barreira de potencial Φ ; e a largura d da região de depleção (Equações 2.2 e 2.3).

$$\Phi(V=0) = \frac{e^2 n_t^2}{8\epsilon\epsilon_0 n_o} = \frac{Q_t^2}{8\epsilon\epsilon_0 n_o}, \quad (2.2)$$

$$d = \frac{Q_t}{2n_o} = \left(\frac{\epsilon\Phi_b}{n_o} \right)^{1/2}, \quad (2.3)$$

onde e é a carga elementar, n_o é a concentração de transportadores de carga nos grãos, Q_t é a carga dos transportadores apreendidos no contorno de grãos, sendo a expressão válida para nenhum potencial externo aplicado ($V=0$).

A base para a característica varistora é que o transporte de elétrons através da barreira de potencial criada no contorno de grãos é dependente da voltagem aplicada. Os elétrons são considerados transportadores majoritários em varistores formados por semicondutores tipo n.

A maior parte dos elétrons que atravessam a barreira de potencial termalizam pela emissão de fônons ópticos, dissipando calor que pode ser visualizado por imagem de raios infravermelhos. Os transportadores minoritários (buracos) difundem-se de volta para as cargas da estrutura de banda (Figura 2.2). O mecanismo pela qual a corrente flui através do contorno de grãos é geralmente consistente com o processo de emissão termiônica.

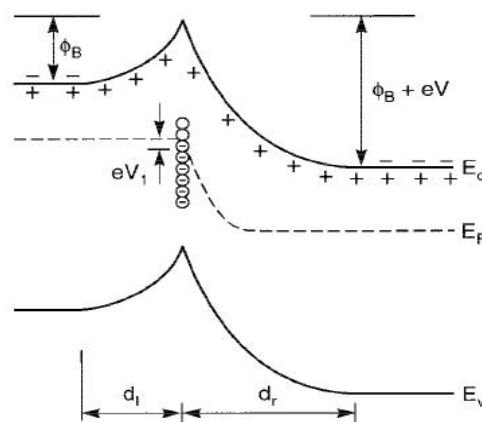


Figura 2.2 Efeito da voltagem aplicada na estrutura de bandas no contorno de grãos [10].

O modelo de dupla barreira tipo Schottky é adequado para explicar tanto a região de fuga (pré-ruptura) da característica varistora e sua dependência da temperatura, quanto à região de ruptura ou de altas correntes. Pike demonstrou que quando um alto campo elétrico é aplicado na junção, outro fenômeno ocorre pela geração de portadores minoritários chamados de “elétrons quentes” (hot electrons) na região de depleção. Este processo de desequilíbrio é mostrado na Figura 2.3, onde os elétrons que atravessam a barreira de potencial ganham energia cinética suficiente que produzem transportadores minoritários pela ionização de impacto do estado de valência e do estado aceitador dentro da região de depleção. Os buracos são atraídos para os contornos de grãos, recombinando-se com os elétrons aprisionados, reduzindo a barreira de potencial [9].

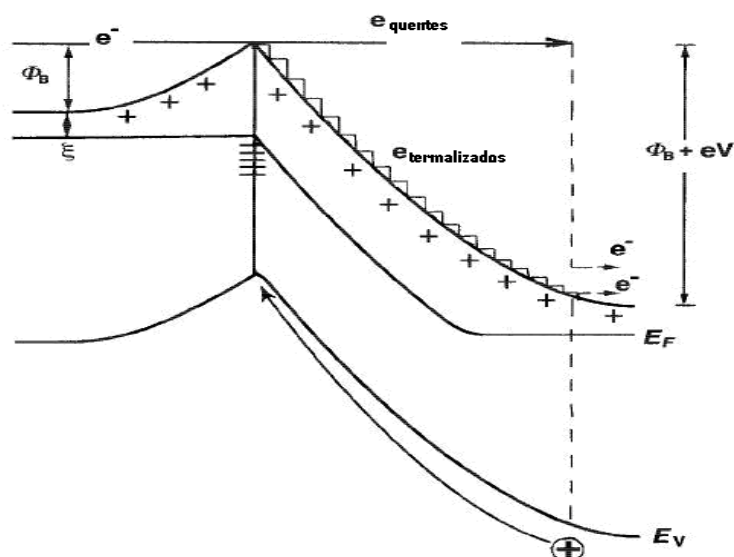


Figura 2.3 Diagramas de banda de energia para um contorno de grão de um varistor sob uma voltagem aplicada, ilustrando o processo de ionização de impacto e a geração de buracos [10].

Contudo, deveria ainda ser dito que, embora a identidade dos estados seja necessária para a compreensão do papel dos dopantes, os parâmetros elétricos relevantes são: a existência dos estados do contorno de grãos; a sua densidade; a influência do campo eletrostático e; a parte compensada das cargas negativas apreendidas no contorno. Sendo assim, de

acordo com a Equação (2.2), a barreira de potencial diminui com o fluxo de corrente no varistor, ou seja, se a condutividade dos grãos for elevada, devido ao aumento de n_o , a barreira de potencial tende a desaparecer. Este processo de ionização de impacto realimentado cria um alto grau de não-linearidade no transporte de elétrons através do contorno de grãos [10].

Um modelo de formação de barreira de potencial nos varistores de SnO_2 foi proposto por Pianaro e colaboradores [11]. Neste modelo é feita uma analogia com os modelos propostos por Schottky e Poole-Frenkel para ajustar a parte linear das curvas experimentais de corrente-tensão. Segundo o resultado do modelo de Schottky, observou-se que as amostras sinterizadas em atmosferas de oxigênio apresentam maior altura da barreira de potencial do que em outras atmosferas (ar e nitrogênio). O modelo de Pianaro é ilustrado na Figura 2.4, onde V_{Sn}'' e V_{Sn}'''' são vacâncias de Sn, Sn_i'' e Sn_i'''' , estanho intersticial, V_o^\bullet e $V_o^{\bullet\bullet}$, vacâncias de oxigênio e D_{Sn}^\bullet , dopantes doadores [11].

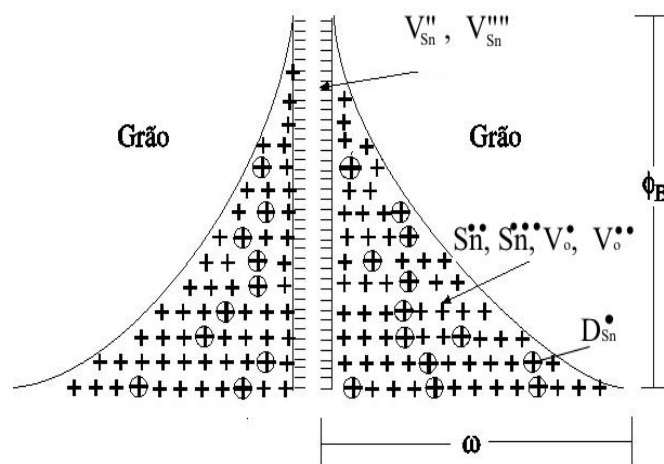


Figura 2.4 Modelo de barreira de potencial em varistores à base de SnO_2 proposto por Pianaro e colaboradores [11].

O modelo proposto por Bueno e colaboradores, mostrado na Figura 2.5, incluiu os defeitos gerados pela formação de íons de oxigênio adsorvidos

(O' , O'' , O'_2) e dopantes aceitadores (Co''_{Sn} e Cr'_{Sn}), todos localizados nas interfaces dos grãos [12].

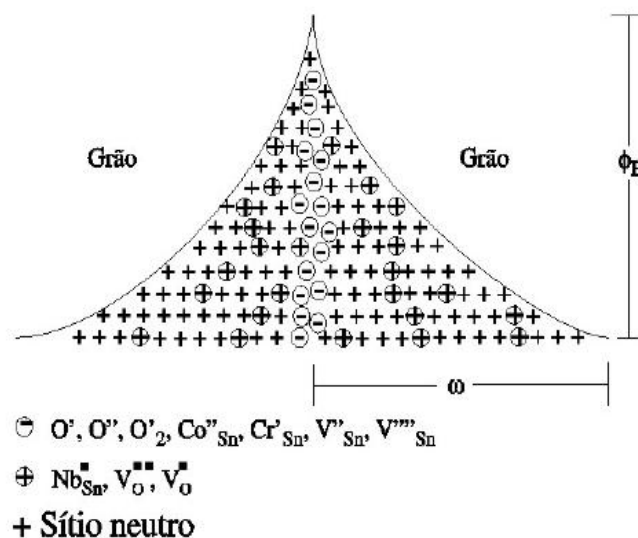


Figura 2.5 Modelo de barreira de potencial em varistores à base de SnO_2 proposto por Bueno e colaboradores [12].

Enfim, compreende-se que barreira de potencial seja constituída de cargas negativas aprisionadas nos contornos de grãos e de cargas positivas nos grãos, nas regiões adjacentes representadas pelas densidades de carga nas interfaces e pela densidade de doadores nos grãos, respectivamente. A natureza física pode ser descrita por uma dupla barreira do tipo Schottky e estaria relacionada à presença de espécies de oxigênio nos contornos de grãos, tanto para o SnO_2 quanto para o ZnO , e demonstrada através das medidas das características de capacitância-voltagem aliadas à análise no plano complexo, exemplificadas nas Figuras 2.6 e 2.7, respectivamente [12].

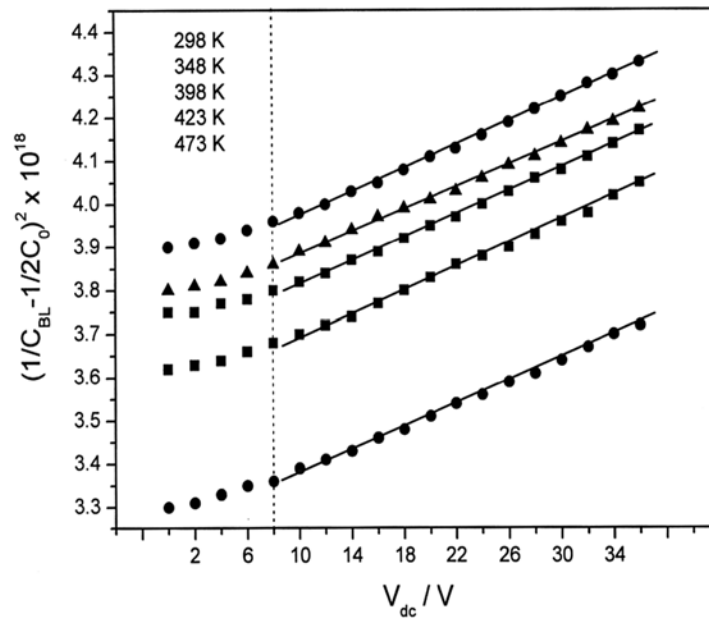


Figura 2.6 Comportamento Mott-Schottky sem influência do transporte de carga (verdadeiro comportamento Mott-Schottky) de cerâmicas policristalinas não ôhmicas de SnO_2 [12].

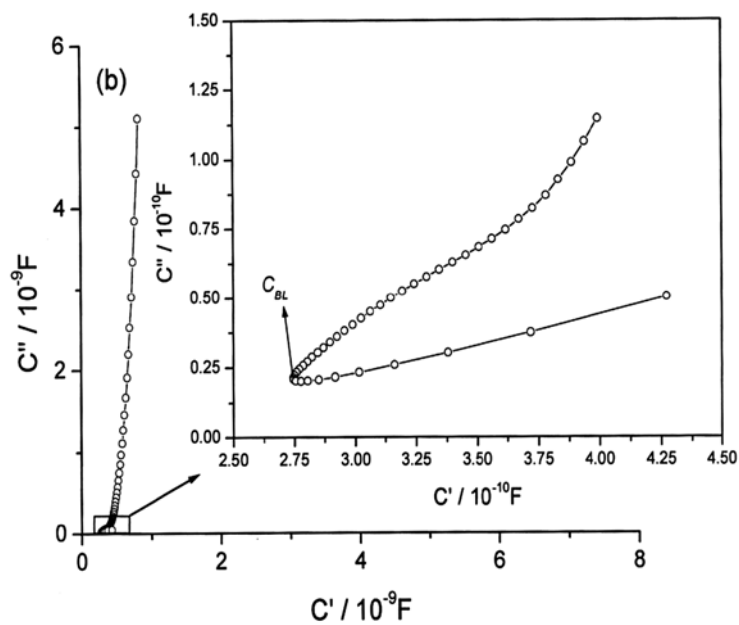


Figura 2.7 Comportamento da capacitância complexa para um sistema varistor à base de $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO}$ [12].

Os gráficos da Figura 2.6, obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância, nos mostra o comportamento da capacitância com a variação da voltagem em corrente contínua (comportamento Mott-Schottky), associada a um sinal em corrente alternada de altas frequências, permitindo a obtenção dos demais parâmetros que podem ser obtidos pela aproximação de Mukae e colaboradores [12,13] (Equação 2.7).

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{q\varepsilon_r\varepsilon_0N_d}(\phi_b + V), \quad (2.7)$$

onde q é a carga do elétron ou carga elementar, ε_r é a permissividade relativa, ε_0 é a permissividade no vácuo, N_d é a densidade de doadores no grão, ϕ_b é a altura da barreira de potencial do sistema, C_0 e C são as capacitâncias por unidade de área do contorno de grão com tensão 0 e V , respectivamente, correspondentes aos valores das capacitâncias de contorno de grãos C_{BL} (Figura 2.7) dividido pela área de eletrodo das amostras. A densidade de estados na interface entre os grãos do SnO_2 e na camada intergranular é estimada pela Equação 2.8 [12,13,14].

$$N_{IS} = \left(\frac{2N_d\varepsilon_r\varepsilon_0\phi_b}{q}\right)^{1/2} \quad (2.8)$$

A capacitância do contorno de grão (C_{BL}) está localizada na região de transição, enquanto que a manifestação dos estados aprisionados na interface dos varistores à base de $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$ está localizada a frequências mais baixas, como indicado na Figura 2.7. A principal conclusão obtida é que, apesar da natureza microestrutural dos varistores ZnO e SnO_2 , serem muito distintas, a natureza física é a mesma e pode ser descrita por uma dupla barreira tipo Schottky, e estaria relacionada à presença de espécies de oxigênio no contorno de grãos tanto no ZnO quanto no SnO_2 [15].

2.3 Estrutura e defeitos Intrínsecos do SnO₂

O óxido de estanho é obtido a partir da cassiterita, um mineral em que o Brasil possui a maior reserva do mundo. A sua estrutura é mostrada na Figura 2.8.

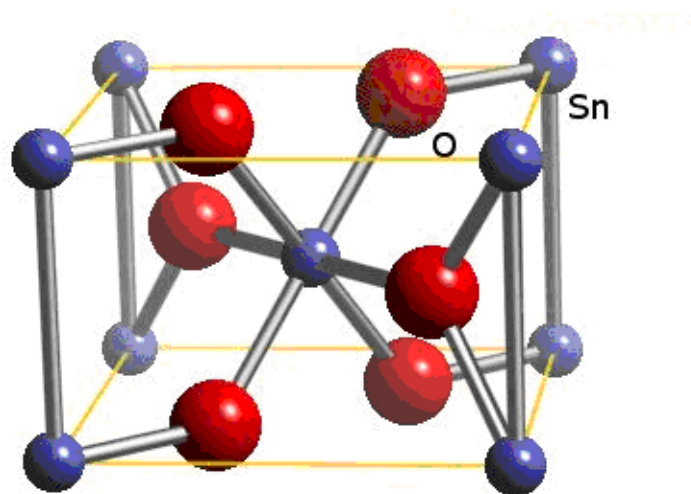


Figura 2.8 Célula unitária do SnO₂ [16]

Cada átomo de estanho é rodeado por um octaedro (Figura 2.9) distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanhos como vizinhos mais próximos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero. Assim formando uma estrutura rutilica de coordenação de 6:3, com os seguintes parâmetros de rede: $a=b=4,737\text{Å}$ e $c=3,185\text{Å}$, e relação $c/a = 0,673$, obedecendo às regras de Linus Pauling [17,18]. Os raios iônicos do O²⁻ e Sn⁴⁺ são respectivamente 1,40 e 0,71 Å.

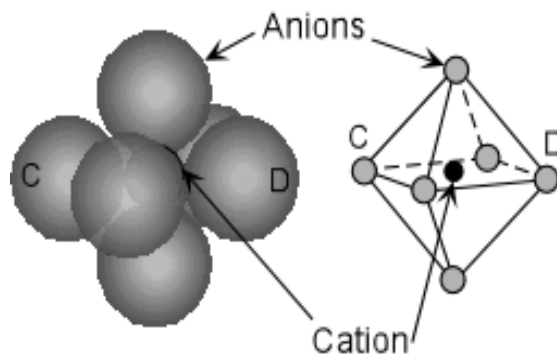
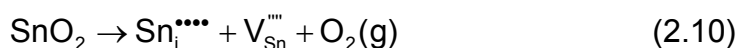
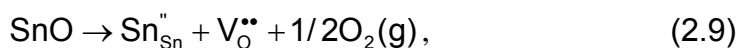
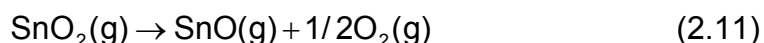


Figura 2.9 Octaedro [16].

As propriedades físicas dos óxidos dependem fortemente do desvio da composição estequiométrica, da natureza e concentração dos átomos externos incorporados na rede do cristal [17]. Em virtude do dióxido de estanho ser um semicondutor do tipo n, é um sólido não estequiométrico, com defeitos originados pela falta de oxigênio, cuja fórmula é SnO_{2-x} , por esta razão de modo idêntico espera-se que as vacâncias de oxigênio $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ou átomos de estanho intersticial $\text{Sn}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ sejam doadores de SnO_2 puro [19]. Deste modo as reações dos defeitos usando a notação de Kröger-Vink [18] encontram-se nas Equações 2.9 e 2.10.



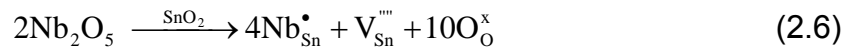
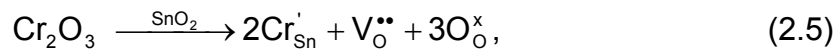
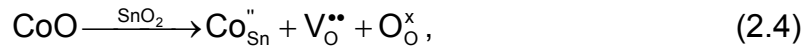
O dióxido de estanho puro não densifica durante a sinterização devido à formação de alta pressão de vapor em altas temperaturas de acordo com a seguinte reação descrita na Equação 2.11 [4].



2.4 Papel dos Dopantes

Os dopantes introduzem defeitos tipo Frenkel e Schottky (íons intersticiais e vacâncias, respectivamente) responsáveis pela formação e aumento da barreira de potencial nos contornos de grãos proposta por Bueno e colaboradores [12], mostrado na Figura 2.5. Neste modelo apresentado, os dopantes são o CoO , Nb_2O_5 e o Cr_2O_3 , onde as cargas negativas no contorno de grãos são formadas pelos íons de oxigênio (O' , O'' e O'_2), pela substituição do Sn pelo Co ($\text{Co}_{\text{Sn}}^{\bullet\bullet}$) e Cr ($\text{Cr}_{\text{Sn}}^{\bullet}$), e pelas vacâncias de Sn ($V_{\text{Sn}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$), e as cargas

positivas nos grãos são formadas pela substituição do Sn pelo Nb (Nb_{Sn}^{\bullet}) e as vacâncias de O ($V_O^{\bullet\bullet}$). As Equações 2.4, 2.5 e 2.6 mostram as reações que ocorrem quando estes óxidos são adicionados à matriz de SnO_2 .

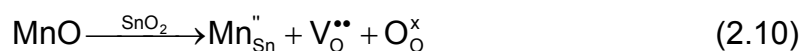
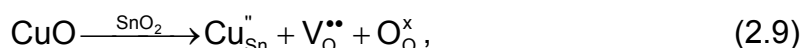
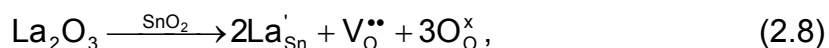
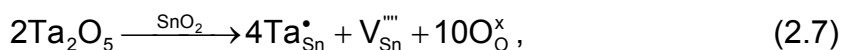


Pianaro e colaboradores [20] reportaram que a adição do dopante CoO aumenta a sinterabilidade do SnO_2 , de acordo com a Eq. 2.12 que demonstra que a substituição dos cátions Sn^{+4} pelos íons do dopante CoO, criam defeitos cristalinos (vacâncias de oxigênio) que facilitam a difusão e favorecem a densificação.

Os dopantes como o Nb_2O_5 e o Cr_2O_3 foram empregados e analisados quanto aos defeitos introduzidos de acordo com as Equações 2.5 e 2.6. O Nb_2O_5 contribui para o aumento da condutividade elétrica dos grãos, contrário à alta resistividade dos contornos de grãos, Essa diferença de condutividade é a responsável pelo transporte eletrônico altamente não-linear nos varistores. O aumento da condutividade elétrica dos grãos é decorrente dos níveis doadores de elétrons desenvolvidos pela solução sólida formada quando os íons Nb^{+5} substituem os íons do Sn^{+4} . A adição de Cr_2O_3 promoveu um abrupto aumento de α , contudo, quando em excesso na composição, produz cerâmicas com grãos muito reduzidos com estruturas altamente porosas, degradando as propriedades não-ohmicas.

O CoO, o MnO e CuO apresentam comportamentos semelhantes como densificantes e aceitadores, melhorando a não linearidade. O Cr_2O_3 e o La_2O_3 também apresentam similaridades, elevam os valores de α e E_r , atuando como aceitadores nos contornos dos grãos. Já o Nb_2O_5 e o Ta_2O_5 são doadores e situam-se nos grãos [12,19,20-22]. As Equações 2.7, 2.8, 2.9 e

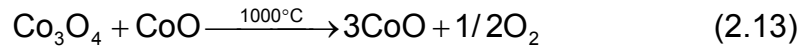
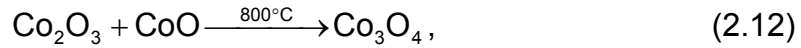
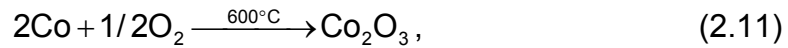
2.10, mostram os defeitos introduzidos por outros dopantes supracitados inseridos na matriz.



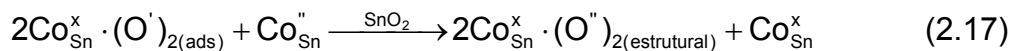
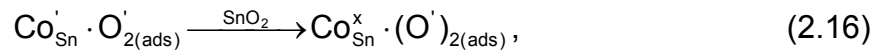
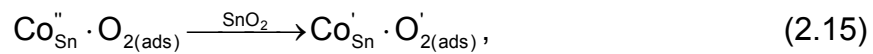
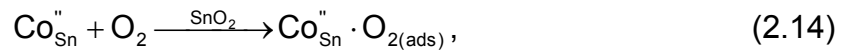
2.5 Papel do Oxigênio nos Contornos de Grãos

Estudos sobre o tratamento térmico de sistemas à base de SnO_2 em atmosfera rica em O_2 vêm reafirmando a influência de espécies de oxigênio que são adsorvidos nos contornos de grãos (O_2 , O_2' , O' e O''), aumentando a barreira de potencial. O tratamento térmico em atmosfera rica em N_2 degrada as propriedades varistoras, porém podem ser restabelecidas pelo retratamento em atmosfera rica em O_2 [12,19,23,24]. Estas espécies de oxigênio mantêm um equilíbrio eletrostático nas interfaces aumentando o valor da densidade de cargas superficiais (N_{IS}) e o valor da densidade de cargas doadoras (N_d), consequentemente, aumentando o valor da altura da barreira de potencial (ϕ_b) [23].

O aumento do coeficiente de não linearidade (α) para baixas taxas de resfriamento pode ser descrita pelo efeito de oxidação do CoO durante o aquecimento acima de 600°C , seguido pelo efeito da redução em temperaturas acima de 1000°C , de acordo com as Equações 2.11, 2.12 e 2.13.



Entretanto, o óxido de cobalto, quando em seu estado reduzido +3, pode afetar a adsorção de espécies de oxigênio nos contornos de grãos do SnO₂ de maneira semelhante ao óxido de cromo. De outra forma, o óxido de cobalto +2 pode afetar a adsorção de espécies de oxigênio de acordo com as reações demonstradas nas Equações 2.14, 2.15, 2.16 e 2.17 [24].



2.6 Microondas

2.6.1 Considerações Gerais

O desenvolvimento da tecnologia de microondas ocorreu principalmente durante a II Guerra Mundial. Os fornos de microondas começaram a ser utilizados para aquecimento de alimentos na década de 50, e a partir dos anos 80, esse tipo de energia passou a ser utilizado em laboratórios de química.

Em química, os fornos de microondas são utilizados para diversas finalidades, tais como secagem de amostras, sínteses, extração de compostos orgânicos e mineralização de amostras orgânicas e inorgânicas.

Os princípios envolvidos no aquecimento por microondas englobam conceitos químicos e físicos, tais como temperatura, ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, capacidade calorífica e constante dielétrica.

A radiação microondas é um tipo de energia eletromagnética com frequência entre 0,3 a 300 GHz. Essa radiação não-ionizante causa migração de íons e rotação de dipolos, mas não causa mudanças na estrutura molecular.

O aquecimento de um material por irradiação com microondas se dá devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Um importante atributo do aquecimento por microondas é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido, ao contrário do que ocorre quando o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do recipiente de reação para a solução. Assim, o aquecimento por microondas é seletivo e dependerá, principalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material [25].

2.6.2 Interação Estrutura/Material

As ondas de microondas, tal como as ondas visíveis, obedecem às leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas dependendo do tipo de material. A Figura 2.10 ilustra os tipos de interação das microondas com os materiais. Como podemos observar, existem basicamente três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as microondas. Os materiais transparentes às microondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo dessa categoria de materiais é a alumina, em temperatura ambiente. Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A

primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Nessa categoria estão, por exemplo, o Co_2O_3 , MnO_2 , NiO , CuO , BC , SiC , etc. Esses materiais interagem com as microondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas. A adição de fases condutoras ou magnéticas possibilita aumentar a absorção de energia de microondas dos materiais “transparentes” à radiação de microondas. No compósito formado, as fases com altas perdas dielétricas irão aquecer preferencialmente, transferindo a energia para a matriz, o que permite que também aqueça rapidamente [5,26].

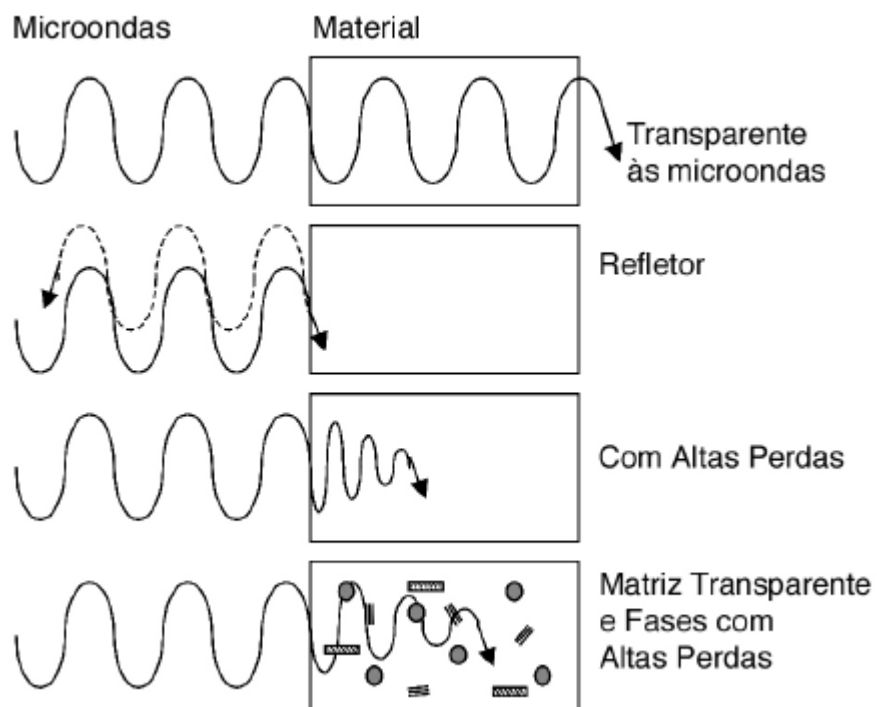


Figura 2.10 Interação da microonda com os materiais [26].

O grau de interação (absorção) das ondas de microondas com um material dielétrico está relacionado com a sua permissividade complexa, ϵ^* , que é composta por uma parte real, ϵ' (constante dielétrica) e por uma parte

imaginária, ε'' (fator de perda dielétrica), ambos função da frequência da radiação (Equação 2.18).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon_r'(\omega) - i \varepsilon_r''(\omega)), \quad (2.18)$$

onde $i = (-1)^{1/2}$, ε_0 é a permissividade no espaço ($\varepsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ε_r' é a constante dielétrica relativa, ε_r'' é o fator de perdas dielétricas relativo e ω é a frequência angular. A constante dielétrica é uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico, enquanto que o fator de perdas é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material.

Quando a radiação de microondas penetra e se propaga através de um material dielétrico, o campo elétrico interno, gerado dentro do volume afetado, induz ao movimento translacional das cargas livres e ligadas (“bond charges”), como íons ou elétrons, e a rotação de cargas complexas, como os dipolos. A resistência a esses movimentos induzidos, devido à inércia elástica e forças de atrito, causa perdas e atenua o campo elétrico. Como consequência dessas perdas, ocorre o aquecimento do material.

Assim, de forma geral, tem-se que a radiação de microondas pode interagir com os materiais através de processos de polarização ou condução. A polarização envolve o deslocamento a curta distância das cargas, através da formação e rotação dos dipolos elétricos (ou dipolos magnéticos se estiverem presentes). A condução requer transporte de cargas de “longa” distância (comparativamente à rotação). Ambos os processos propiciam perdas em determinadas frequências, e não é geralmente fácil diferenciar experimentalmente entre os dois mecanismos. Consequentemente, as perdas são tipicamente reportadas como perdas efetivas, ε_{eff}'' , quando os mecanismos de perdas são desconhecidos ou não podem ser claramente separados [5].

Como mencionado, os mecanismos de perdas são todos combinados juntos em um único fator de perdas, ε_{eff}'' , no entanto a tangente de perdas, $tg\delta$, é o parâmetro comumente utilizado para descrever essas perdas (Equação 2.19).

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon_{\text{eff}}''}{\varepsilon'} \quad (2.19)$$

A tangente de perdas e a constante dielétrica relativa são dois parâmetros que podem ser usados para determinar a potência volumétrica absorvida pelo material, por meio da expressão simplificada (Equação 2.20).

$$\frac{P}{V} \cong \frac{\omega \varepsilon' \operatorname{tg}\delta E_{\text{int}}^2}{2}, \quad (2.10)$$

onde E_{int} é o campo elétrico interno, sendo dado em valor RMS (“root mean square”).

Conforme as microondas penetram e se propagam dentro do material, há uma atenuação do campo elétrico. Essa atenuação do campo é descrita pela distância a partir da superfície onde o campo elétrico (considerando um material sem elevadas perdas magnéticas). Esse parâmetro é conhecido por Profundidade de Penetração (ou Distância de Atenuação) e é dado pela Equação 2.11.

$$D_P = \frac{\lambda_0}{2\pi} \left[\frac{2}{\varepsilon_r' (\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1)} \right]^{1/2}, \quad (2.11)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda da radiação incidente.

As equações apresentadas permitem observar quais materiais são mais facilmente processados com a utilização de microondas. Materiais com elevada condutância e baixa capacitância, como os metais, possuem elevados fatores de perdas dielétricas, o que implica em profundidades de penetração próximas de zero. Materiais com esse comportamento são considerados refletores. Materiais com baixo fator de perdas dielétricas têm uma grande profundidade de penetração; entretanto, como consequência, muito pouco da energia é absorvido pelo material, que é considerado transparente à energia de microondas. Assim, materiais com perdas dielétricas com valores

intermediários aos dois casos extremos são os mais facilmente processados com o uso de microondas.

Como mencionado anteriormente, a constante dielétrica, ϵ' , e o fator de perdas, ϵ'' , são ambos função da frequência da radiação. No entanto, esses parâmetros também variam com a temperatura do material. Como consequência, à medida que ocorre o aquecimento do material durante o seu processamento, ocorrem alterações nos valores de potência absorvida e refletida do material. A zircônia foi reportada como absorvedora de microondas de 2,45 GHz à partir da temperatura de 800°C (temperatura crítica) [27].

2.6.3 Sinterização por Microondas

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico para unir partículas, em uma estrutura predominantemente sólida, através de processo de transporte de massa, que ocorrem em escala atômica, que pode conduzir, ou não, à densificação. Pode-se analisar o processo de sinterização como uma competição entre os processos de difusão que favorecem a densificação e aqueles que provocam o crescimento de grãos [28].

A sinterização rápida é uma técnica em que ocorre o rápido aquecimento de peças, seguido por sua sinterização em elevada temperatura, em curto período de tempo, podendo culminar em produtos de maior densidade relativa e menor tamanho de grão, comparativamente à sinterização convencional [29].

As cerâmicas são em geral transparentes às microondas; no entanto, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura (temperatura crítica), passam a absorver mais eficientemente a radiação de microondas de 2,45 GHz.

Os problemas com a sinterização podem se intensificar, caso sejam utilizadas altas potências de irradiação, objetivando contrapor as baixas perdas dielétricas do material, o que pode provocar gradientes de temperatura mais acentuados, excitação dos gases presentes na câmara do forno, com formação

de descargas elétricas, “thermal runaway” descontrolado, geração de trincas e até destruição da amostra [5,26].

Para transpor essas dificuldades, dois caminhos podem ser adotados: pode-se alterar a frequência da radiação de microondas incidente, para uma frequência na qual o material absorva a radiação mais eficientemente, e aqueça; ou pode-se utilizar uma forma de aquecimento indireto até determinada temperatura, a partir da qual, o material interagindo eficientemente com as microondas aquecerá, já que, em elevadas temperaturas, a absorção de microondas na maioria dos materiais aumenta intensamente.

No primeiro caso, tem-se que a frequência ótima para o aquecimento irá variar de acordo com o material em questão. O uso de frequências específicas é geralmente difícil de ser realizado na prática, em virtude de só haver equipamentos disponíveis comercialmente operando nas frequências de 912 MHz e 2,45 GHz.

A segunda opção abrange duas possibilidades: o uso de um sistema externo de aquecimento convencional ou o uso de um material adicional na câmara do forno, que absorve eficientemente a energia eletromagnética e aquece a amostra. Esse material adicional é chamado de susceptor. Essa segunda opção recebe o nome de aquecimento híbrido [5,26].

No aquecimento híbrido realizado com o uso de um sistema de aquecimento externo, utiliza-se de arranjos de aquecimento convencionais como resistências elétricas, sistemas de indução, queima de gás natural, etc. em parceria com a energia de microondas.

Outra forma de aquecimento híbrido consiste do uso de um material susceptor, esse irá aquecer a amostra (peça) em baixas temperaturas e na frequência em que o equipamento é comercialmente disponível. Após atingir uma temperatura mais elevada (que varia de material para material), a peça passa a absorver a energia de microondas mais eficientemente e aquece rapidamente. Nesse sentido há dois tipos de susceptores: os consumidos durante a sinterização e os permanentes. Os que são consumidos abrangem carbono, feltros de carbono, ligantes, compostos químicos introduzidos como

aditivos ou exclusivamente para aquecimento (como nitratos e uma série de polímeros), etc., que queimam em elevadas temperaturas. Os susceptores permanentes não queimam em altas temperaturas, permanecendo “intactos” durante todo o processo de queima. O carbeto de silício, por possuir elevada resistência química ao ataque de uma grande quantidade de gases e fluidos, possuir elevadas perdas dielétricas e elevada estabilidade estrutural em altas temperaturas, é o material mais utilizado como susceptor [5,26,27,30]. Esse tipo de susceptor absorve a radiação de microondas e aquece a peça para que atinja sua temperatura crítica. Em altas temperaturas passam a existir duas fontes de aquecimento para a peça: o aquecimento volumétrico por meio das microondas e o calor fornecido (radiação de infravermelho, correntes de convecção, ou condução) pelo susceptor, obtendo-se uma distribuição mais uniforme de temperatura. A qual reduz as tensões térmicas do processo de sinterização, bem como produz uma microestrutura mais uniforme [26].

A sinterização por microondas de cerâmicas eletrônicas à base de ZnO vem sendo investigada, apresentando resultados satisfatórios comparados ao método convencional, destacando-se as altas taxas de aquecimento, menores temperaturas de sinterização, menores tempos gastos e, conseqüentemente, menor consumo de energia. Quanto à frequência utilizada, a aplicação de microondas de 24,5 GHz (ondas milimétricas) apresentou melhores taxas de densificação e características varistoras do que as microondas de 2,45 GHz (ondas micrométricas e padrão em fornos domésticos comerciais). Apesar do óxido de zinco ter se comportado como absorvedor de microondas à temperatura ambiente, um susceptor de carbeto de silício foi utilizado com o objetivo de uniformizar a temperatura em toda a amostra, visto que o calor gerado pela absorção de microondas apresenta-se maior na parte interior do volume. Característica com o campo elétrico de ruptura apresentou-se em torno de 3 ordens de magnitude superior comparado com os sistemas sinterizados convencionalmente, associado com a diminuição do tamanho médio de grãos [6].

O sistema varistor ZnO-V₂O₅ dopado com Mn₃O₄ foi sinterizado por microondas e investigado quanto as propriedades microestrutural e elétrica.

Um forno de microondas comercial (2,45 GHz) foi utilizado, ajustado para uma taxa de aquecimento de 60°C/min e taxa de resfriamento de 145°C/min para temperaturas acima de 500°C. A adição de V₂O₅ reduziu, consideravelmente, a temperatura de sinterização e o tempo de permanência necessário para a densificação e induziu o crescimento de grãos. A incorporação de espécies de Mn₃O₄ não modificou, significativamente, as propriedades de sinterização, mas alterou o comportamento não ôhmico. Os melhores parâmetros de sinterização obtidos foram de 900°C de temperatura de sinterização e 30 min de tempo de permanência no forno, melhorando o coeficiente de não linearidade α e reduzindo a densidade de corrente de fuga devida às modificações dos defeitos químicos introduzidos nas amostras [7].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada obedeceu aos procedimentos convencionais de processamento de cerâmicas à base de SnO_2 , exceto a sinterização por microondas. As etapas são ilustradas no fluxograma da Figura 3.1 e descritas nos subitens seguintes.

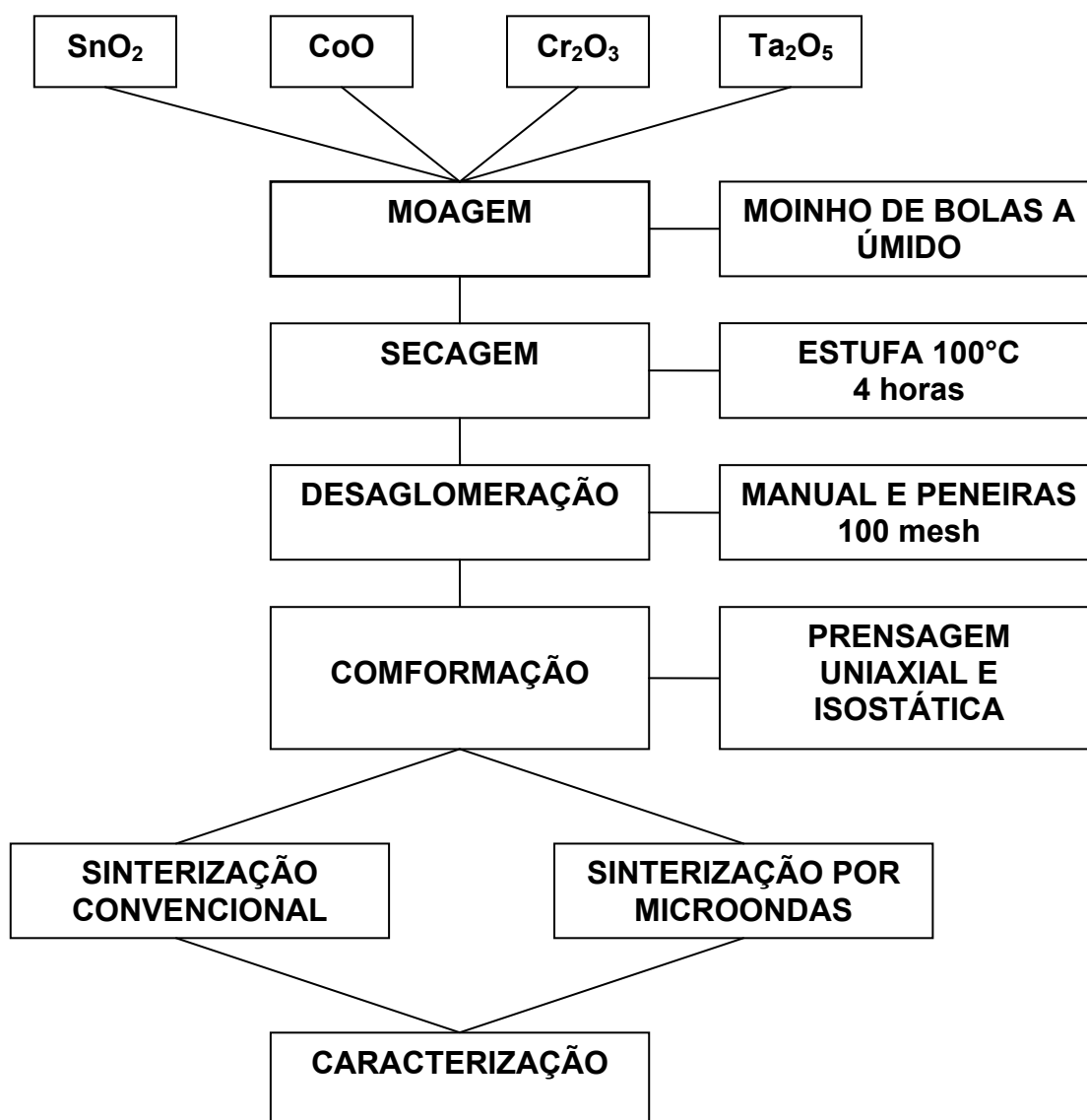


Figura 3.1 Fluxograma de procedimentos experimentais.

3.1 Preparação dos Materiais

A preparação dos materiais foi obtida através de várias etapas de processamento que vão desde a mistura de pós até a conformação dos mesmos para a obtenção do corpo a verde. Os óxidos utilizados foram: SnO₂ (MERCK), CoO (ALDRICH), Cr₂O₃ (ALDRICH) e Ta₂O₅ (MAMORÉ), todos em forma de pós e grau analítico. A Tabela 3.1 mostra a nomenclatura adotada pelo critério das composições utilizadas neste processamento.

Tabela 3.1 Nomenclatura adotada para as composições.

Nomenclatura adotada	Composições em percentagem molar
SCCrTa1	(98,940)%SnO ₂ .1,000%CoO.0,050%Cr ₂ O ₃ .0,010%Ta ₂ O ₅
SCCrTa2	(98,915)%SnO ₂ .1,000%CoO.0,050%Cr ₂ O ₃ .0,035%Ta ₂ O ₅
SCCrTa3	(98,900)%SnO ₂ .1,000%CoO.0,050%Cr ₂ O ₃ .0,050%Ta ₂ O ₅
SCCrTa4	(98,885)%SnO ₂ .1,000%CoO.0,050%Cr ₂ O ₃ .0,065%Ta ₂ O ₅

Os pós cerâmicos foram misturados, moídos e homogeneizados em moinho de bolas por via úmida em álcool isopropílico P.A., em jarros de polipropileno durante 6 horas. Como agente de moagem, foram utilizados bolas de zircônia estabilizada com ítria com diâmetro de 5 mm. A secagem dos pós foi realizada em estufa a 100°C por 4 horas. A desaglomeração foi feita manualmente e, a classificação granulométrica, em peneira de 100 mesh (150 µm). A conformação foi processada por prensagem uniaxial dos pós secos, com pressão de aproximadamente 1,5 MPa, em molde metálico, obtendo-se pastilhas em forma de discos de 9 mm de diâmetro e espessura variando entre 0,7 a 0,9 mm (0,15 g de pós foi padronizado para todas as composições). Em seguida, as pastilhas foram colocadas em dedeiras de látex que foram devidamente seladas a vácuo, imersas em um cilindro metálico contendo álcool isopropílico e, finalmente, prensadas isostaticamente a uma pressão de 150 MPa, com o objetivo de aumentar a densidade a verde.

3.2 Sinterização

O processo de sinterização convencional em laboratórios consiste no aquecimento de amostras em fornos elétricos a resistências. O calor é transferido por irradiação através da superfície do corpo demorando várias horas para que ocorra a sinterização do material. O aquecimento por microondas ocorre de maneira inversa, ou seja, o calor é gerado na parte interna do material, difundindo-se para a superfície através dos mecanismos de rotação dos dipolos elétricos (no caso dos materiais cerâmicos não magnéticos) levando à absorção de energia, convertendo-a em calor [5]. Este último método foi também utilizado neste trabalho de pesquisa, utilizando-se um forno de microondas doméstico de 2,45 GHz adaptado para laboratório.

No processo de sinterização convencional foi utilizado um forno a resistência (JUNG/Modelo 2314), programado para uma taxa de aquecimento de 10°C/min, patamar de 1300°C por 2 horas e resfriamento até a temperatura ambiente. Na sinterização por microondas, utilizou-se um forno de microondas doméstico SANYO, potência de 1300W, frequência padrão de 2,45 GHz, adaptado para laboratório. As pastilhas foram colocadas em um receptáculo de material refratário contendo, na parte interior central, placas de carbeto de silício como função de susceptor e, conseqüentemente, fonte de calor. O uso de susceptor tornou-se necessário devido ao comportamento transparente apresentado pelo dióxido de estanho à temperatura ambiente, à frequência de 2,45GHz. Um termo par tipo K foi inserido até o centro do receptáculo e, então, interligado a um controlador de temperatura externo conforme esquema de montagem da Figura 3.2. A programação usada foi de 120°C/min de taxa de aquecimento, patamar de 1200° C, tempos de permanência no patamar de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, e resfriamento até a temperatura ambiente.

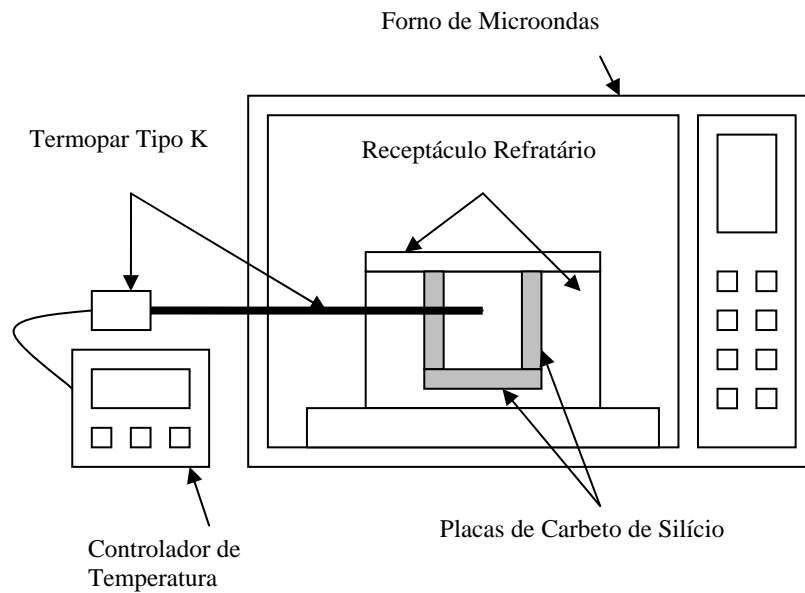


Figura 3.2 Esquema de adaptações no forno de microondas.

A Tabela 3.2 mostra as nomenclaturas utilizadas para identificar as composições quanto aos parâmetros de sinterização. Note que o primeiro algarismo numérico está associado à percentagem molar do Ta_2O_5 , onde 1 = 0,010%, 2 = 0,035%, 3 = 0,050% e 4 = 0,065%. O segundo algarismo numérico significa que as composições foram sinterizadas por microondas em diferentes tempos de permanência no forno, onde 1 = 10 min, 2 = 20 min, 3 = 30 min, 4 = 40 min, 5 = 60 min e 6 = 60 min.

Tabela 3.2 Nomenclatura das composições quanto aos parâmetros de sinterização.

Sistema - (98,95-X)%SnO₂.1,000%CoO.0,050%Cr₂O₃.X%Ta₂O₅		
Composições	Sinterização	Ta₂O₅ (%)
SCCrTa1	Convencional 1300°C por 2 horas	0,010
SCCrTa2	Convencional 1300°C por 2 horas	0,035
SCCrTa3	Convencional 1300°C por 2 horas	0,050
SCCrTa4	Convencional 1300°C por 2 horas	0,065
SCCrTa11	Por microondas 1200°C por 10 minutos	0,010
SCCrTa12	Por microondas 1200°C por 20 minutos	
SCCrTa13	Por microondas 1200°C por 30 minutos	
SCCrTa14	Por microondas 1200°C por 40 minutos	
SCCrTa15	Por microondas 1200°C por 50 minutos	
SCCrTa16	Por microondas 1200°C por 60 minutos	
SCCrTa21	Por microondas 1200°C por 10 minutos	0,035
SCCrTa22	Por microondas 1200°C por 20 minutos	
SCCrTa23	Por microondas 1200°C por 30 minutos	
SCCrTa24	Por microondas 1200°C por 40 minutos	
SCCrTa25	Por microondas 1200°C por 50 minutos	
SCCrTa26	Por microondas 1200°C por 60 minutos	
SCCrTa31	Por microondas 1200°C por 10 minutos	0,050
SCCrTa32	Por microondas 1200°C por 20 minutos	
SCCrTa33	Por microondas 1200°C por 30 minutos	
SCCrTa34	Por microondas 1200°C por 40 minutos	
SCCrTa35	Por microondas 1200°C por 50 minutos	
SCCrTa36	Por microondas 1200°C por 60 minutos	
SCCrTa41	Por microondas 1200°C por 10 minutos	0,065
SCCrTa42	Por microondas 1200°C por 20 minutos	
SCCrTa43	Por microondas 1200°C por 30 minutos	
SCCrTa44	Por microondas 1200°C por 40 minutos	
SCCrTa45	Por microondas 1200°C por 50 minutos	
SCCrTa46	Por microondas 1200°C por 60 minutos	

3.3 Caracterização Física

3.3.1 Medições da Densidade

O Método geométrico foi empregado na obtenção dos resultados das densidades das pastilhas à verde e sinterizadas, calculadas pela expressão $\rho=m/V$, onde ρ é a densidade em g.cm^{-3} , m é a massa em g e V é o volume em cm^3 . As superfícies das pastilhas sinterizadas foram lixadas com o objetivo de minimizar a introdução de erros durante as medições dimensionais devido a rebarbas. As dimensões das pastilhas foram medidas através de um paquímetro digital (escala em milímetros e duas casas decimais), onde o diâmetro considerado foi o valor da média aritmética entre as medições ortogonais. A pesagem foi feita por meio de uma balança analítica (escala em gramas e quatro casas decimais). Os valores das densidades obtidas foram definidos pela média aritmética calculada entre três pastilhas de cada lote. A densidade relativa também foi referenciada e calculada em relação à densidade teórica do óxido de estanho ($\rho=6,95 \text{ g.cm}^{-3}$).

3.3.2 Difratometria de Raios-X

As amostras foram caracterizadas por meio de um difratômetro de raios X de alta resolução (Rigaku Dmax/2500PC), utilizando radiação CuK_α e ângulo 2θ variando entre 25° e 75° .

Esta técnica, ilustrada na Figura 3.3, consiste de uma varredura angular de um feixe monocromático de raios X incidindo sobre um material e detecção dos raios que são difratados pelos planos de elevada concentração atômica, ilustrado na Figura 3.4, com o objetivo de identificar as fases da amostra por análise comparativa dos padrões, obedecendo à Lei de Bragg conforme a Equação 3.1 [31]

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.1)$$

onde: n = número inteiro;

λ = comprimento de onda do feixe monocromático;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de difração.

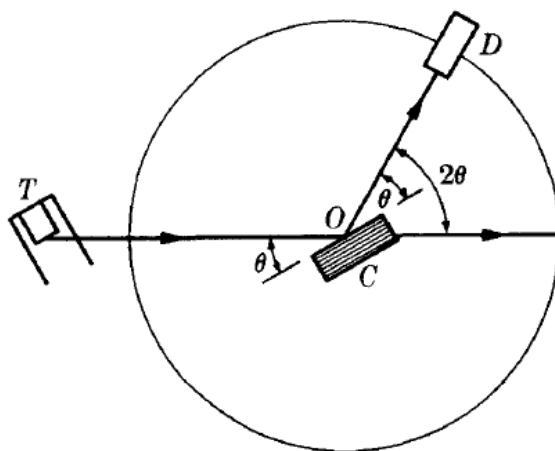


Figura 3.3 Ilustração do funcionamento da técnica de difração por raios X [31].

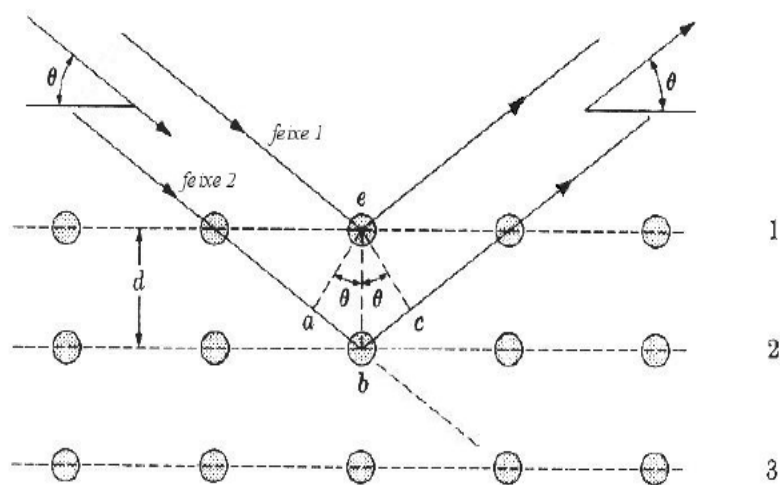


Figura 3.4 Ilustração da difração de raios X em relação aos planos cristalinos [31].

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe fino de elétrons que incide na superfície da amostra, interagindo com o material, e os elétrons que saem da amostra são coletados por um detector que converte os sinais em imagem. Esta técnica permite obter o tamanho médio dos grãos e uma análise qualitativa da morfologia dos grãos, contornos de grãos, poros e algumas fases. A Figura 3.5 ilustra o princípio de funcionamento desta técnica.

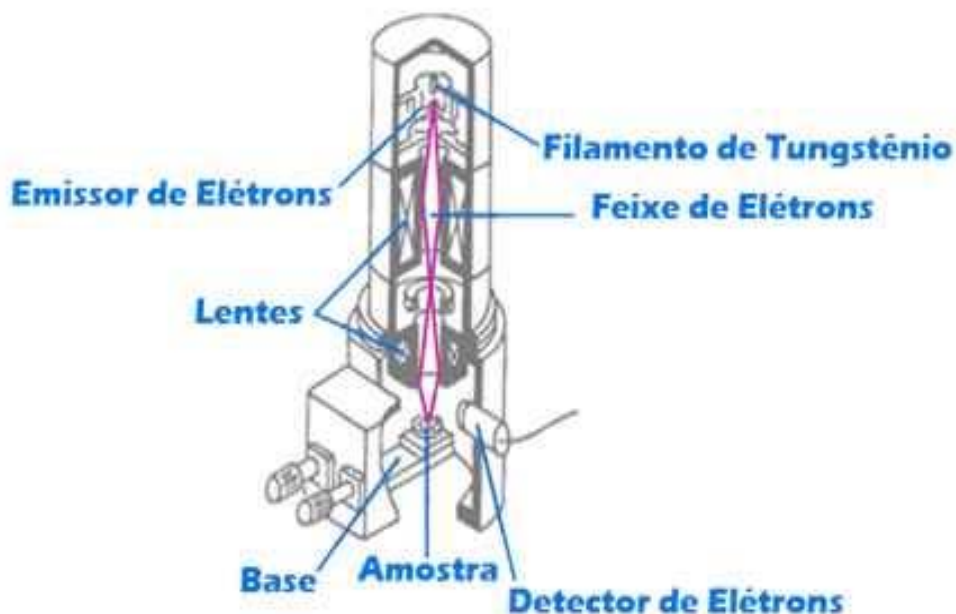


Figura 3.5 Ilustração do funcionamento da técnica de microscopia eletrônica de varredura [32].

As micrografias foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM – SUPRA 35-VP, Carl Zeiss, Germany). As amostras foram lixadas, polidas e submetidas a um ataque térmico (aquecimento e resfriamento sem tempo de permanência no forno) à temperatura de ($T_S - 50^\circ\text{C}$), onde T_S é a temperatura em que as amostras foram sinterizadas, com o objetivo de revelação de grãos [8]. Os diâmetros médios de grão foram obtidos

por meio do método dos interceptos da norma ASTM E112, a partir da Equação 3.2.

$$d = \frac{1,56L}{MN}, \quad (3.2)$$

em que d é o diâmetro médio de grão, L o comprimento da linha aleatória na micrografia, M o aumento da micrografia e N o número de contornos de grão interceptados pela linha [33].

3.4 Caracterização Elétrica

3.4.1 Medidas Elétricas c.c.

Uma fonte de tensão pulsada estabilizada (Keythley 237) foi utilizada para o levantamento da curva característica $J \times E$ à temperatura ambiente e a obtenção do coeficiente de não-linearidade (α), o campo elétrico de ruptura (E_r), e a corrente de fuga (I_f).

As amostras foram lixadas e polidas (lixa n° 400) para a obtenção de superfícies planas e paralelas, em seguida, foi aplicada tinta prata nas faces e secada em forno a 400°C por 15 minutos.

O campo elétrico (E) e a densidade de corrente (J) foram obtidos pela medida de corrente elétrica (I) gerada quando submetida a uma tensão elétrica (V), por meio das Equações 3.3 e 3.4.

$$E = \frac{V}{d}, \quad (3.3)$$

$$j = \frac{I}{A}. \quad (3.4)$$

em que:

d = espessura da amostra (cm)

A = área do eletrodo depositado na superfície da amostra (cm²).

Os valores dos coeficientes de não linearidade (α) foram obtidos por meio da regressão linear da curva $\text{Log } J \times \text{Log } E$ a partir de $J = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$ e o campo elétrico de ruptura (E_r) foi determinado neste ponto ($E_{1\text{mA.cm}^{-2}}$).

A corrente de fuga (I_f) foi determinada, comparativamente, como o valor relativo à voltagem correspondente em 70% do campo elétrico de ruptura [8,34].

A tensão efetiva por barreira foi obtida por meio da Equação 3.5.

$$v_b = E_r \bar{d} \quad (3.5)$$

onde \bar{d} é o diâmetro médio de grãos.

3.4.2 Medidas Elétricas c.a. (Espectroscopia de Impedância)

As medidas de impedância foram realizadas por meio de um analisador de impedância (Solatron – modelo 1260) variando-se a frequência entre 1Hz a 1MHz com a amplitude de 1V e, no segundo método, foi utilizado um sinal composto (c.c. e c.a.), variando-se V_{cc} entre 0 a 38V e fixando a componente c.a. na frequência de 1MHz para a obtenção das capacitâncias de contorno de grãos, todos à temperatura ambiente.

Este método permite analisar o comportamento dinâmico da condução elétrica nos óxidos cerâmicos por meio da aplicação de uma tensão senoidal em várias frequências, obtendo-se as impedâncias complexas, os circuitos elétricos equivalentes, os diagramas de impedância, a energia de ativação, a altura e largura da barreira de potencial nos contornos de grãos [9,35].

A impedância complexa (Z^*) no seu conceito original é dada pela Equação 3.6 e pode ser representada na forma de vetores, podendo ser escrita tanto em coordenadas retangulares quanto em coordenadas polares, pelas Equações 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}, \quad (3.6)$$

$$Z^* = Z' + jZ'', \quad (3.7)$$

$$Z^* = |Z^*|(\cos \theta + j \sin \theta), \quad (3.8)$$

onde V é a voltagem, I é a corrente elétrica, Z' é a parte real da impedância, Z'' é a parte imaginária da impedância e θ é o ângulo de fase (Figura 3.6).

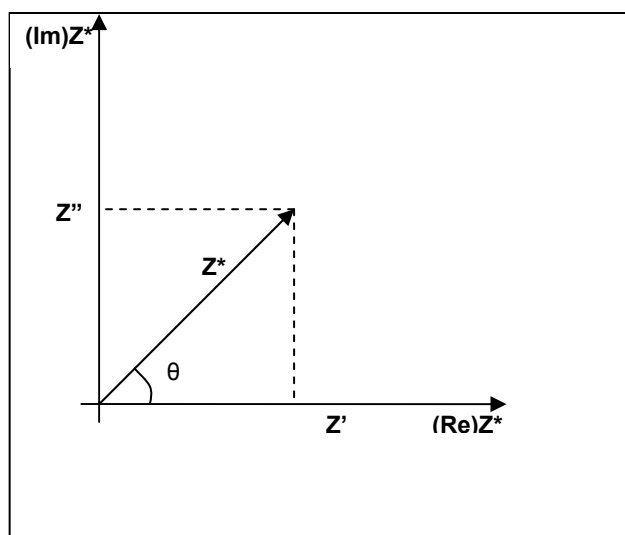


Figura 3.6 Representação da impedância na forma vetorial.

Os diagramas de impedância, como o modelo de Nyquist, que consiste em representar o oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real, para cada frequência, foram utilizados para a modelação dos circuitos elétricos equivalente, obtida por meio do software Zview[®]. Estes diagramas denotam curvas características de associações de circuitos elétricos submetidos a uma diferença de potencial senoidal, assim, a resposta elétrica em termos de impedância pode ser modelada a partir de circuito elétrico equivalente ou associação de circuitos como exemplifica a Figura 3.7 [10,19,35].

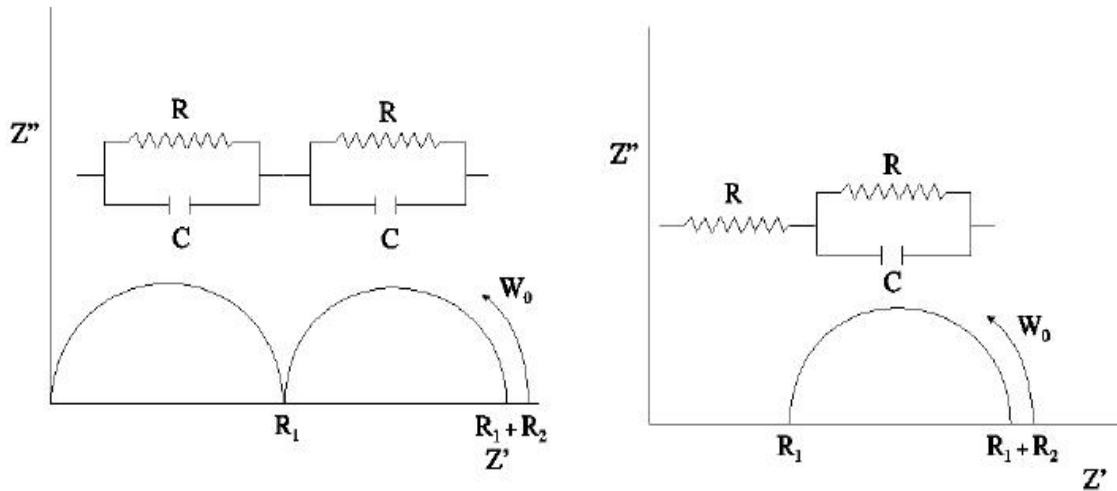


Figura 3.7 Diagramas de impedância para combinações de circuitos RC.

Por meio dos diagramas de impedância, podemos obter os valores de C_g , C_{eg} , C_{el} e R_g , R_{eg} , R_{el} , representando as capacitâncias no grão, contorno de grão, eletrodo e as resistências no grão, contorno de grão, eletrodo, respectivamente.

A altura e a largura das barreiras de potenciais foram obtidas a partir do levantamento do gráfico $C - V$ e pela Equação 3.9 que é similar à aproximação de Mukae e colaboradores (Equação 2.7), porém, inclui parâmetros relativos às capacitâncias totais de contornos de grãos obtidas por medidas de espectroscopia de impedância, às dimensões das amostras e ao número de barreiras efetivas [36].

$$\left(\frac{1}{C_{BL}} - \frac{1}{2C_{BL0}} \right)^2 = \frac{2p^2 \phi_b}{q \varepsilon_r \varepsilon_0 N_d S^2} + \frac{2p}{q \varepsilon_r \varepsilon_0 N_d S^2} V, \quad (3.9)$$

onde, C_{BL0} e C_{BL} são as capacitâncias de contorno de grãos em $V_{cc}=0$ e V volts, respectivamente, calculadas a partir da Equação 3.10,. q é a carga elementar, ε_r é a permissividade relativa (para o SnO_2 é ~ 14) [14], ε_0 é a permissividade no vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), N_d é a densidade volumétrica de cargas doadoras na região de depleção, ϕ_b é a altura da barreira de potencial, V é a tensão em c.c. aplicada, p é o número de barreiras efetivas

obtido pela divisão da espessura das amostras pelo tamanho médio de grãos e S é a área de eletrodo das amostras (m^2).

$$C_{BL} = \frac{-Z''}{|Z|^2 \omega}, \quad (3.10)$$

onde, C_{BL} é a parte real da capacitância de contorno de grãos, Z'' é a parte imaginária da impedância, $|Z|$ é o módulo da impedância e ω é a frequência angular. Os valores das impedâncias foram medidos na frequência fixa de 1 MHz, variando-se V de 2 a 38 V (em corrente contínua), considerando-a como uma frequência típica em que se obtém capacitâncias de contornos de grãos em varistores à base de SnO_2 .

A partir dos gráficos $C - V$ e fazendo-se a regressão linear do trecho crescente da curva, pudemos obter a altura da barreira de potencial, comparando a Eq. 3.9 como uma função $y = A + Bx$, por meio da Equação 3.11.

$$\phi_b = \frac{A}{B\rho} \quad (3.11)$$

A densidade volumétrica de cargas doadoras na região de depleção (N_d) e a largura da barreira de potencial (δ) foram calculadas por meio das Equações 3.12 e 3.13, respectivamente. A densidade superficial de cargas nas interfaces dos grãos (N_{IS}) obedeceu à Equação 2.8, citada anteriormente.

$$N_d = \frac{2\rho^2}{q\varepsilon_r\varepsilon_0 S^2 B}, \quad (3.12)$$

$$\delta = \frac{N_{IS}}{2N_d} \quad (3.13)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Densidades

O método geométrico foi utilizado, conforme descrito anteriormente, com um propósito mais qualitativo visto que a faixa de erro é bem maior devido à exclusão das porosidades existentes. A Figura 4.1 mostra o gráfico que relaciona a variação da densidade relativa em função do tempo de permanência no forno para as composições sinterizadas por microondas e a Tabela 4.1 mostra os valores das densidades das composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.

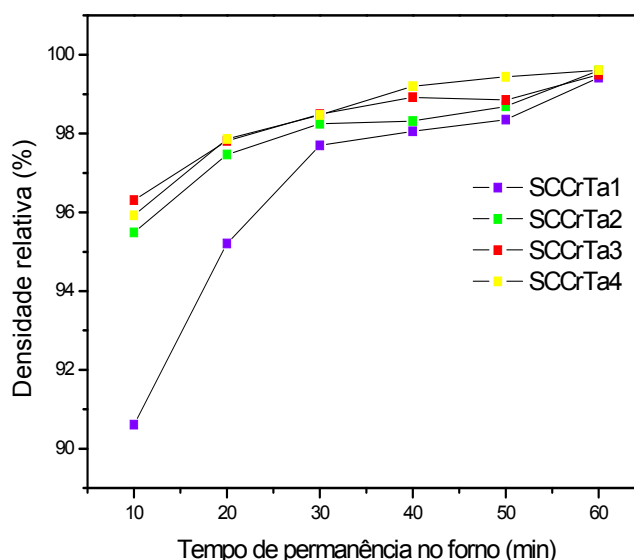


Figura 4.1 Variação da densidade relativa em função do tempo de permanência no forno para as composições sinterizadas por microondas.

O SnO_2 puro apresenta baixa densificação, porém quando dopado com o CoO , o mecanismo de difusão aumenta promovendo uma maior densificação. As mesmas composições, quando sinterizadas por microondas, convergiram para uma maior densificação (em torno de 99% da densidade teórica) no tempo de permanência no forno de 60 minutos, visto que maiores tempos de sinterização promovem o crescimento de grãos e tendem à eliminação de poros.

Tabela 4.1 Densidades das composições sinterizados convencionalmente e por microondas.

Composição	Densidade à verde (g.cm⁻³)	Densidade sinterizada (g.cm⁻³)	Densidade relativa à verde (%)	Densidade relativa sinterizada (%)
SCCrTa1	3,64	6,71	52,37	96,55
SCCrTa2	3,89	6,74	55,97	96,98
SCCrTa3	3,71	6,80	53,38	97,84
SCCrTa4	4,23	6,77	60,86	97,41
SCCrTa11		6,30		90,61
SCCrTa12		6,62		95,21
SCCrTa13	3,64	6,79	52,37	97,70
SCCrTa14		6,81		98,06
SCCrTa15		6,84		98,35
SCCrTa16		6,91		99,42
SCCrTa21		6,64		95,49
SCCrTa22		6,77		97,47
SCCrTa23	3,89	6,83	55,97	98,25
SCCrTa24		6,83		98,32
SCCrTa25		6,86		98,69
SCCrTa26		6,92		99,60
SCCrTa31		6,69		96,31
SCCrTa32		6,80		97,81
SCCrTa33	3,71	6,84	53,58	98,49
SCCrTa34		6,87		98,92
SCCrTa35		6,87		98,85
SCCrTa36		6,92		99,50
SCCrTa41		6,69		96,26
SCCrTa42		6,74		97,00
SCCrTa43	4,23	6,85	60,86	98,54
SCCrTa44		6,85		98,60
SCCrTa45		6,87		98,89
SCCrTa46		6,93		99,76

4.2 Difração de Raios X

As análises por difração de raios X mostraram que não houve a formação de outras fases além da cassiterita do SnO_2 de acordo com a ficha JCPDS 41-1445, como pode ser visto na Figura 4.2.

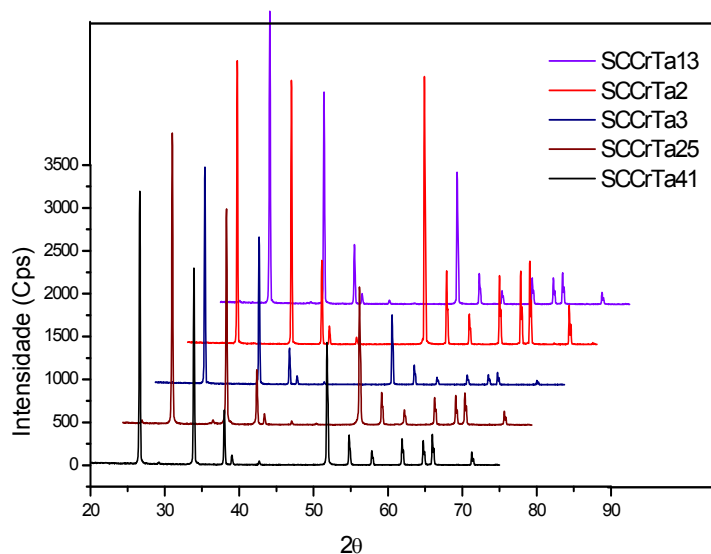
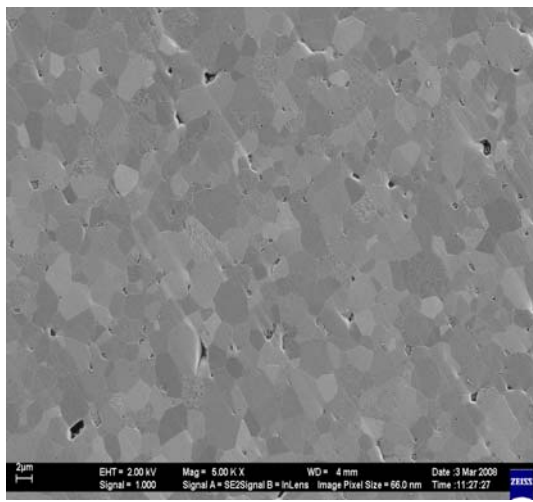


Figura 4.2 Difrátogramas de raios X das composições estudadas.

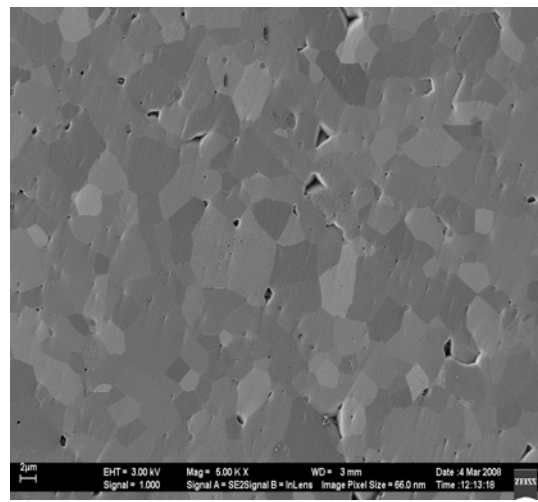
Provavelmente, o não aparecimento da segunda fase advém do fato que as quantidades dos dopantes adicionados ao SnO_2 serem muito pequenas, e se ocorreu a formação de outra fase, estava abaixo do limite de detecção do difratômetro de raios X. Por meio da técnica de espectroscopia dispersiva de raios X, associada à microscopia eletrônica de transmissão, é possível localizar outras fases [19].

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

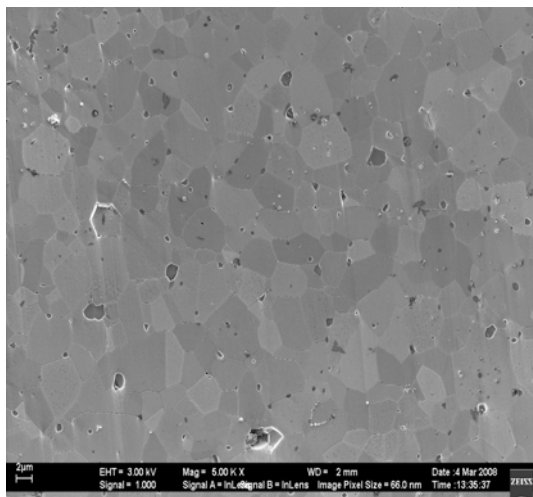
As micrografias das composições sinterizadas convencionalmente encontram-se na Figura 4.3 e das composições sinterizadas por microondas, são mostrados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7.



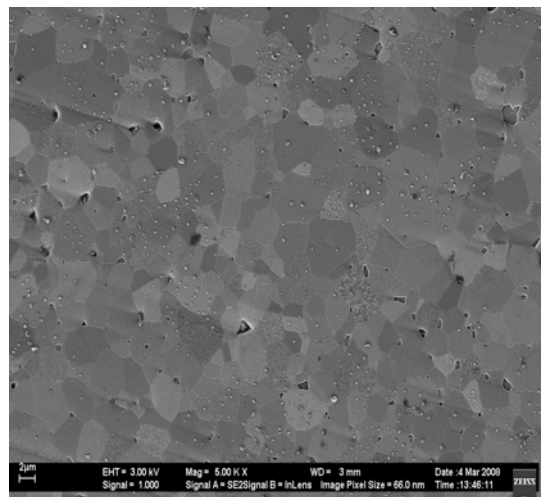
SCCrTa1



SCCrTa2

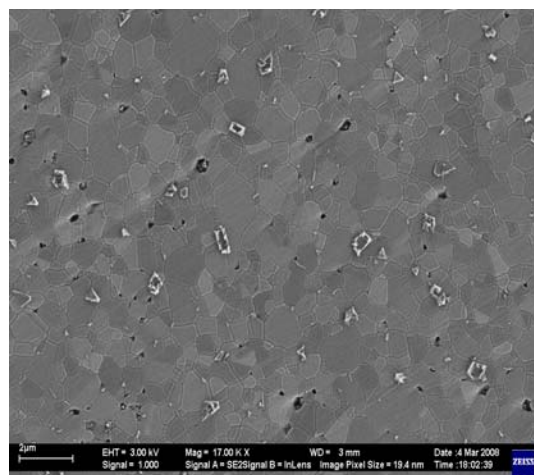
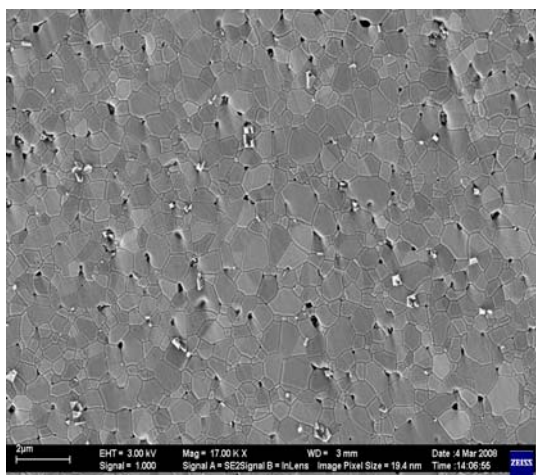


SCCrTa3

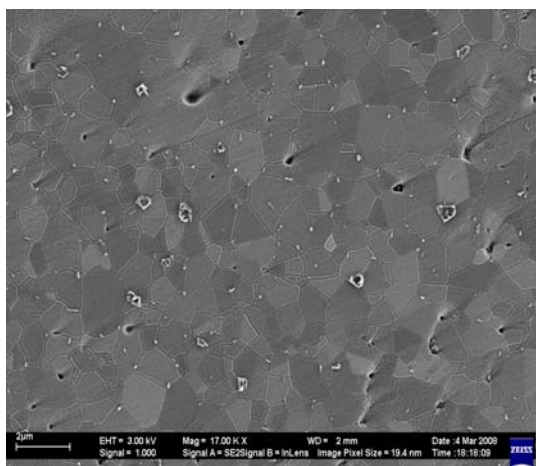


SCCrTa4

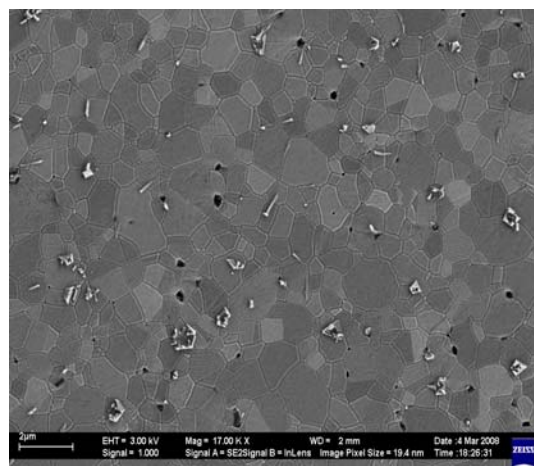
Figura 4.3 Micrografias das composições sinterizadas convencionalmente.



SCCrTa11



SCCrTa12



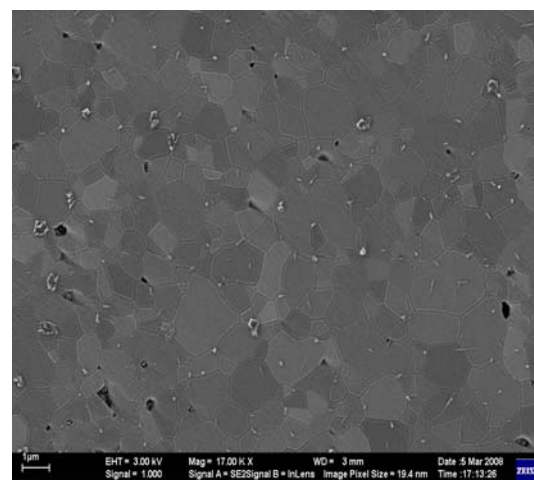
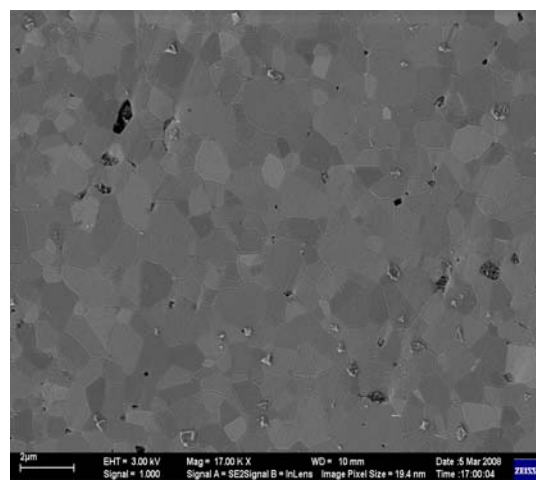
SCCrTa13

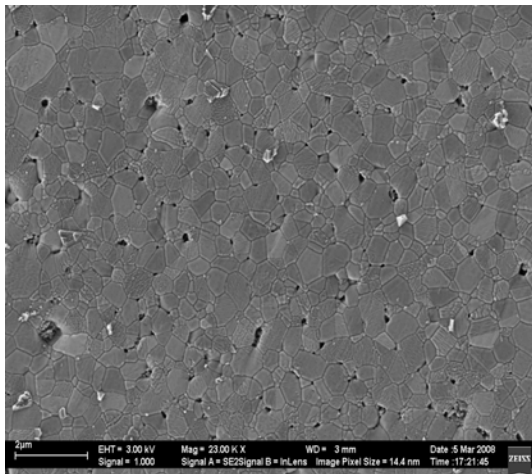
SCCrTa14

SCCrTa15

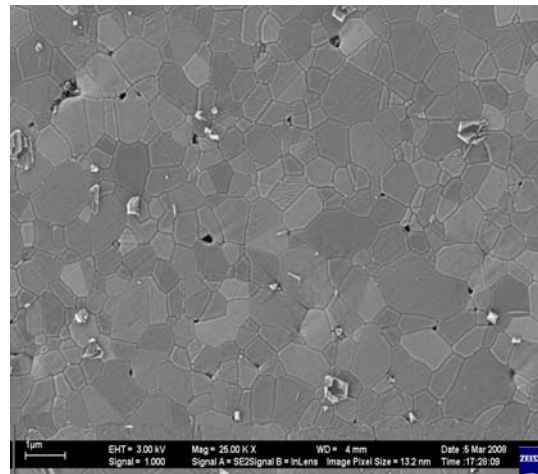
SCCrTa16

Figura 4.4 Micrografias da composição SCCrTa1 (0,010% Ta_2O_5) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.

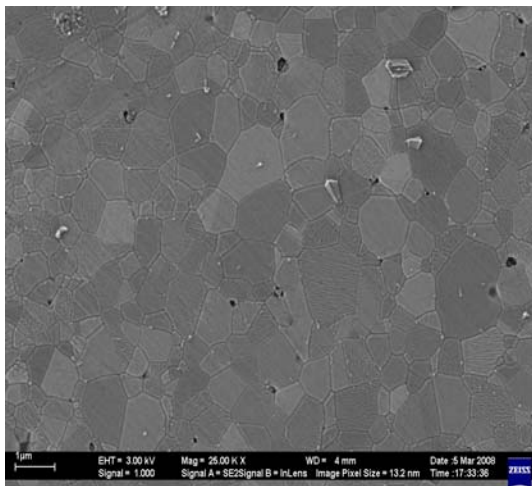




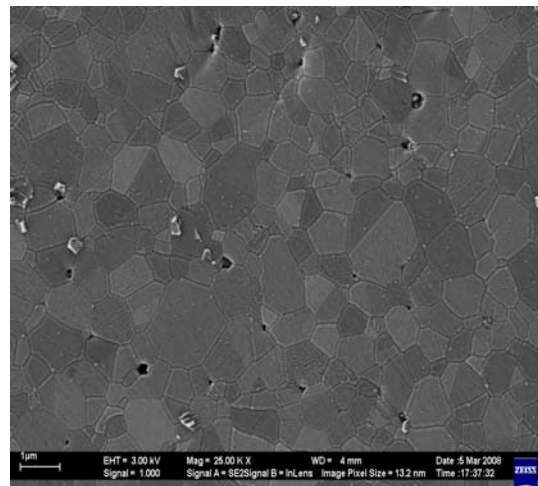
SCCrTa21



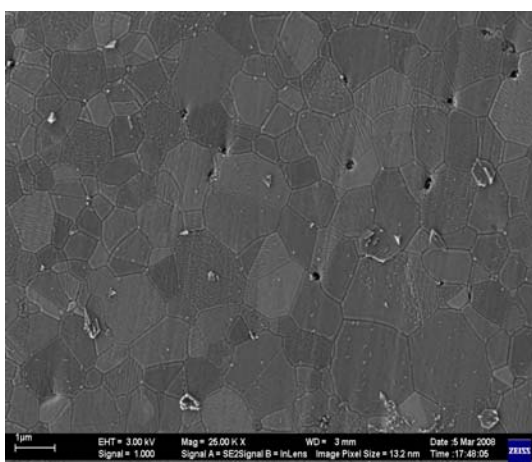
SCCrTa22



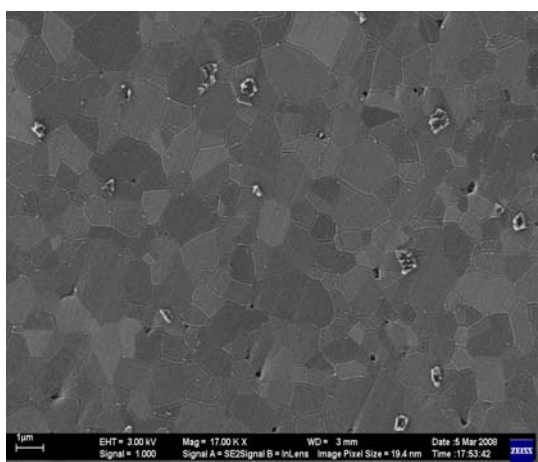
SCCrTa23



SCCrTa24

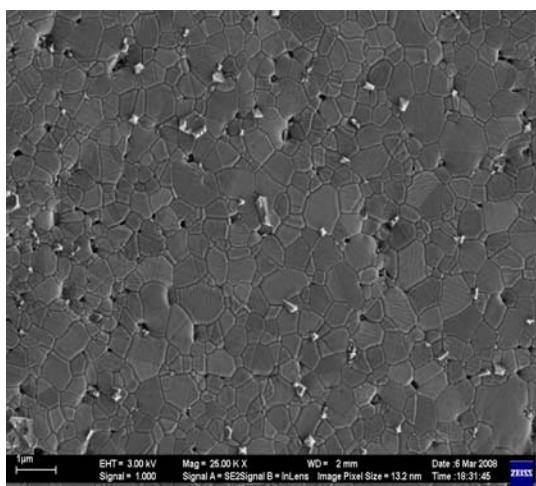


SCCrTa25

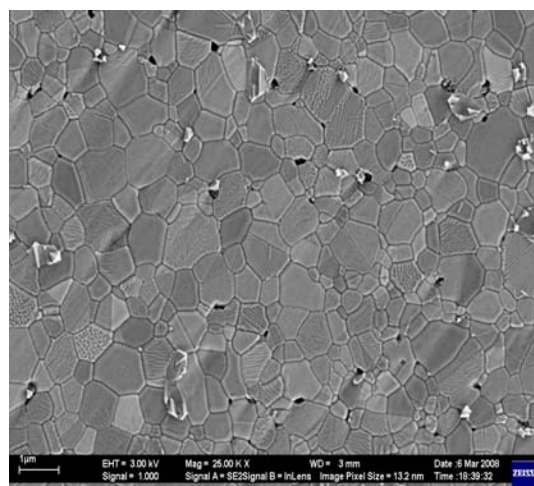


SCCrTa26

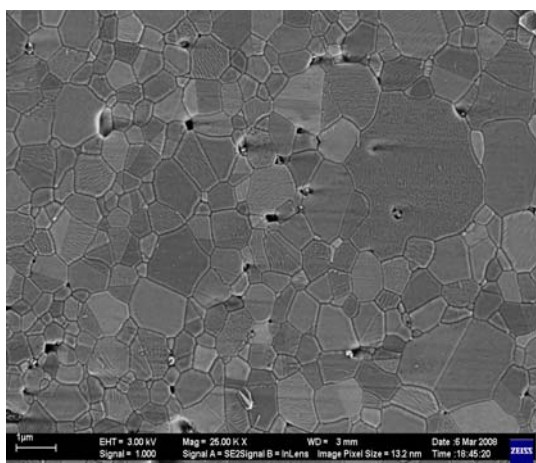
Figura 4.5 Micrografias da composição SCCrTa2 (0,035% Ta₂O₅) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.



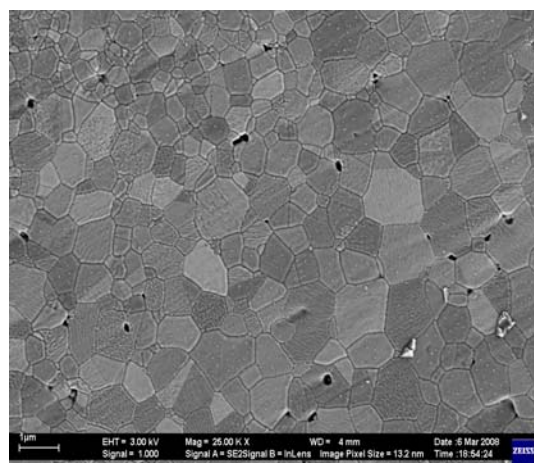
SCCrTa31



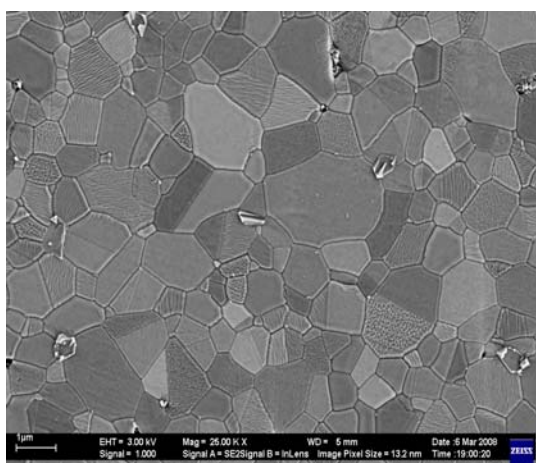
SCCrTa32



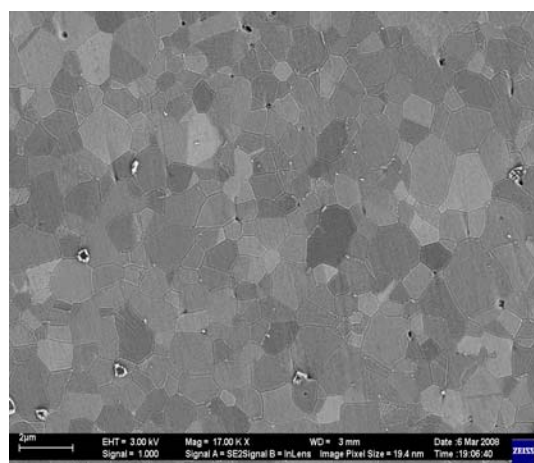
SCCrTa33



SCCrTa34

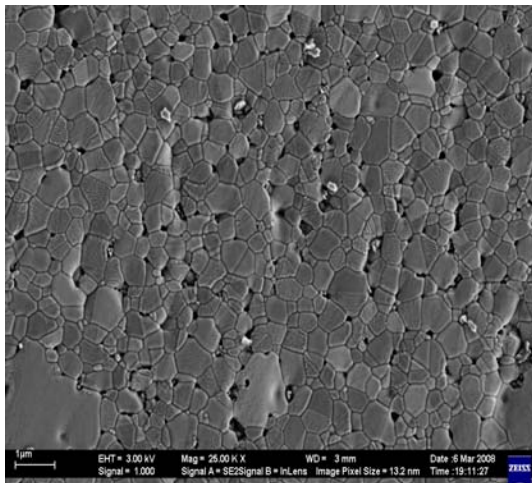


SCCrTa35

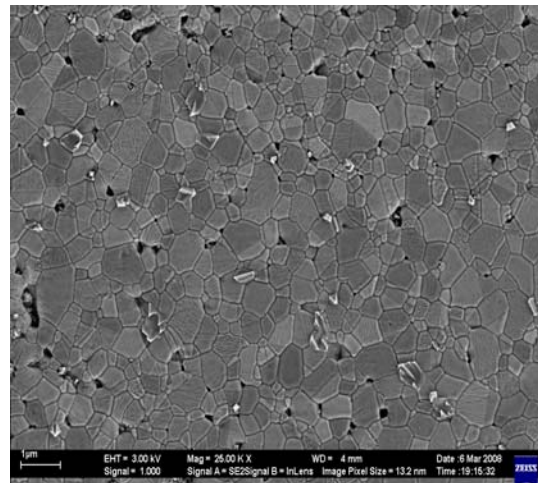


SCCrTa36

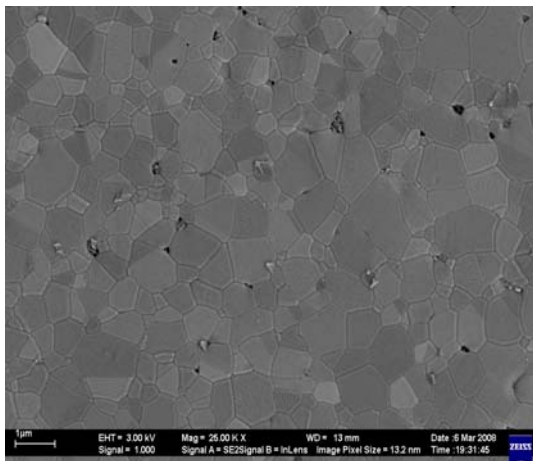
Figura 4.6 Micrografias da composição SCCrTa3 (0,050% Ta₂O₅) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.



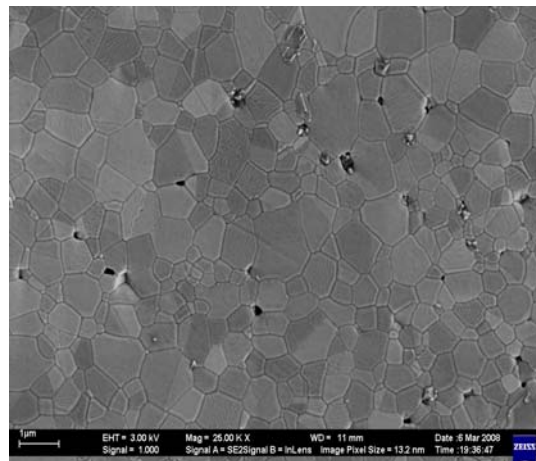
SCCrTa41



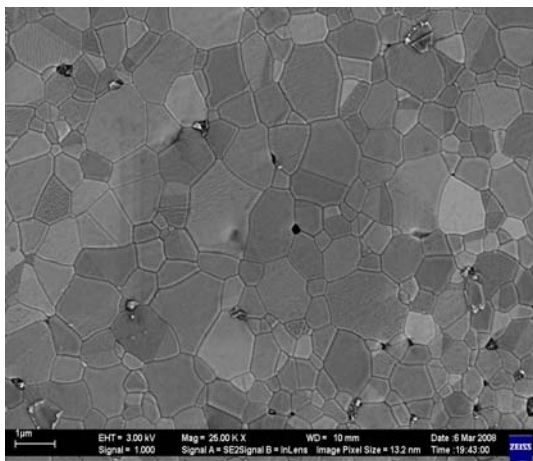
SCCrTa42



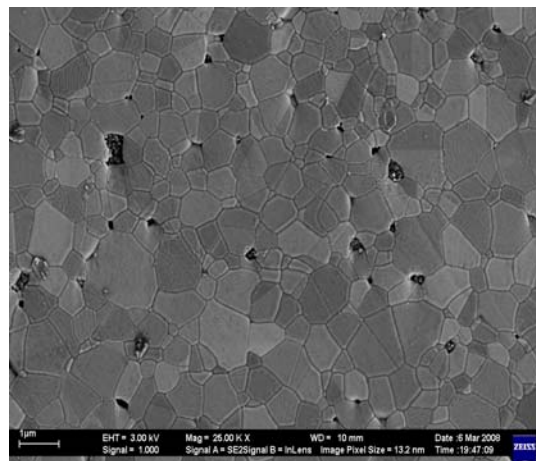
SCCrTa43



SCCrTa44



SCCrTa45



SCCrTa46

Figura 4.7 Micrografias da composição SCCrTa4 (0,065% Ta₂O₅) sinterizada por microondas em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.

Tabela 4.2 Tamanho médio de grãos das composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.

TAMANHO MÉDIO DE GRÃOS DE CADA SISTEMA									
(μm)									
SCCrTa1	3,47	SCCrTa11	0,83	SCCrTa21	0,73	SCCrTa31	0,85	SCCrTA41	0,84
SCCrTa2	5,01	SCCrTa12	0,95	SCCrTa22	0,91	SCCrTa32	0,82	SCCrTA42	0,76
SCCrTa3	4,86	SCCrTa13	1,26	SCCrTa23	1,01	SCCrTa33	1,04	SCCrTA43	1,09
SCCrTa4	4,80	SCCrTa14	1,15	SCCrTa24	1,08	SCCrTa34	0,98	SCCrTA44	1,04
		SCCrTa15	1,32	SCCrTa25	1,31	SCCrTa35	1,24	SCCrTA45	1,17
		SCCrTa16	2,26	SCCrTa26	1,60	SCCrTa36	0,96	SCCrTA46	1,03

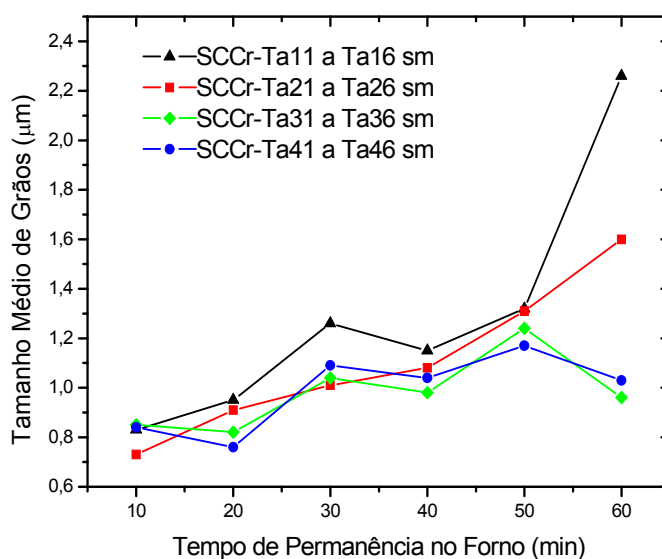


Figura 4.8 Variação do tamanho médio de grãos em função do tempo de permanência no forno para as composições sinterizadas por microondas.

As micrografias não apresentaram a formação de outras fases, em concordância com os resultados obtidos por difração de raios-X. Os tamanhos médios de grãos calculados para as composições sinterizadas por microondas foram consideravelmente menores em relação às composições sinterizadas convencionalmente, o que era esperado, pois maiores taxas de aquecimento e menores tempos de permanência no forno promovem este efeito [27]. Os

tamanhos médios de grãos das composições sinterizadas convencionalmente comparam-se com os valores obtidos na literatura quando sinterizados a 1300°C por 1 hora [23]. Houve um crescimento muito leve de grãos com a variação do tempo de permanência no forno até 50 min para todas as composições, onde, a partir deste tempo, as composições SCCrTa16 e SCCrTa26 apresentaram uma maior elevação até 60 min, contrário às composições SCCrTa36 e SCCrTa46 que apresentaram uma redução, quando sinterizadas por microondas (Figura 4.8). Sugere-se que maiores concentrações de Ta_2O_5 promovem uma redução de crescimento de grãos associados a maiores tempos de permanência no forno, semelhante aos observados nas composições sinterizados convencionalmente relativo às referidas concentrações (Tabela 4.2).

4.4 Medidas Elétricas em c.c.

As curvas $J \times E$ das composições sinterizadas convencionalmente e sinterizados por microondas, são mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.

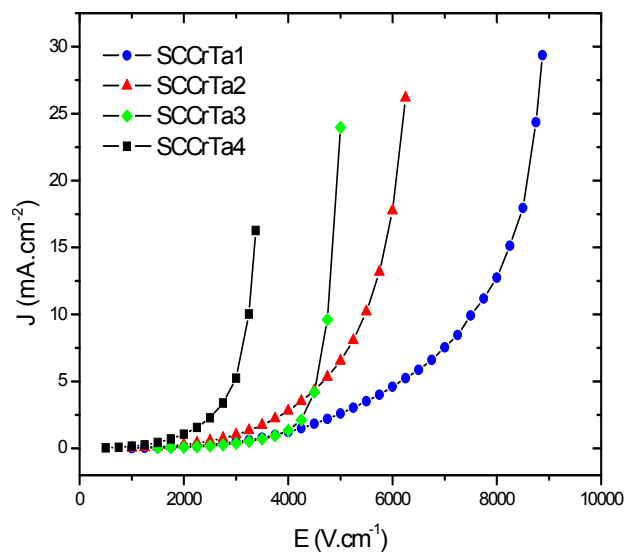


Figura 4.9 Curva $J \times E$ das composições sinterizadas convencionalmente.

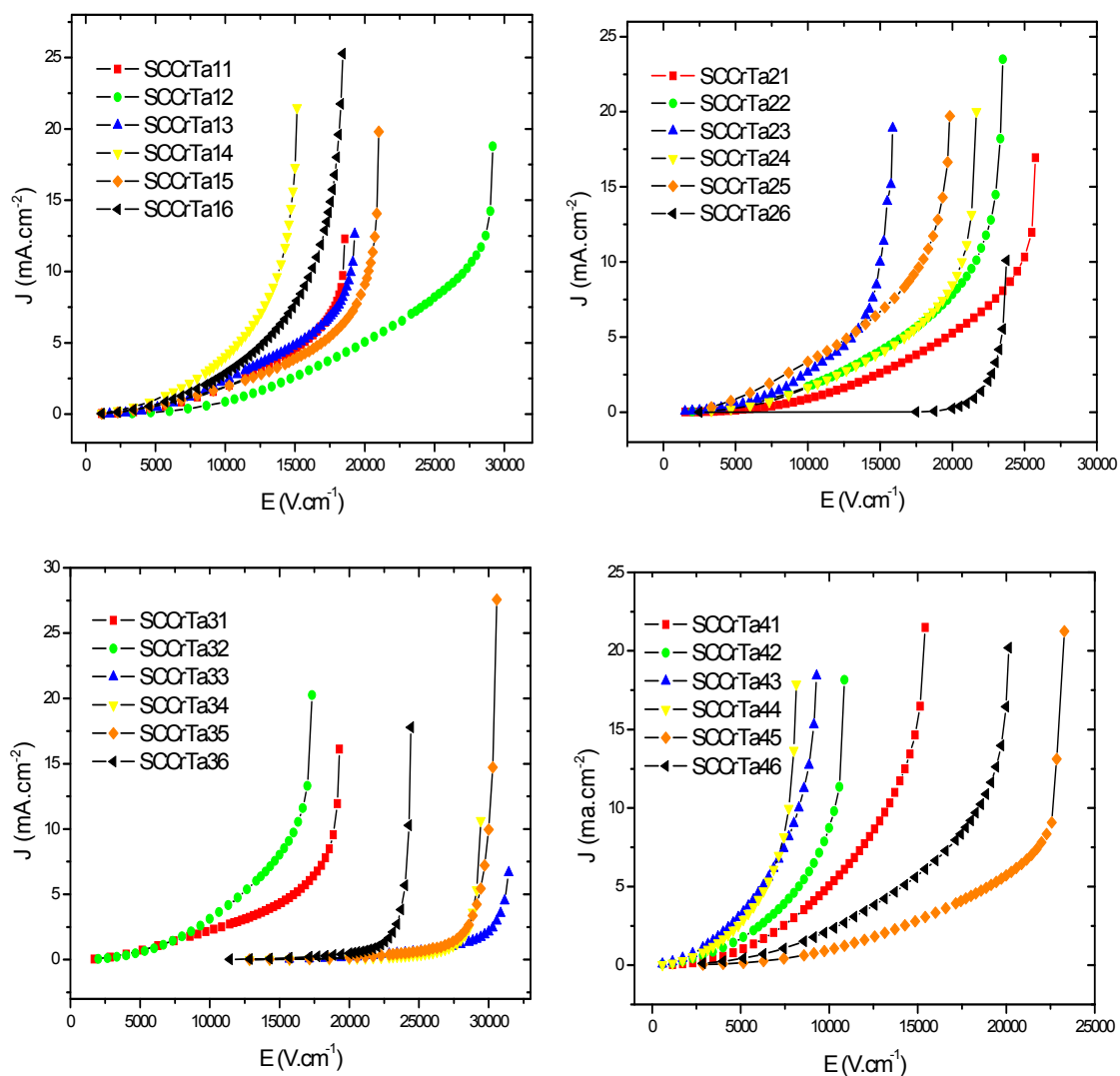


Figura 4.10 Curvas $J \times E$ das composições sinterizadas por microondas.

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros obtidos por meio dos ensaios em corrente contínua: o coeficiente de não linearidade α , o campo elétrico de ruptura E_r , o diâmetro médio de grãos \bar{d} , a voltagem por barreira v_b e a corrente de fuga I_f para as composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.

Tabela 4.3 Parâmetros obtidos por ensaios em corrente contínua das composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.

Composições	α	E_r (V.cm ⁻¹)	\bar{d} (μ m)	v_b (V/b)	I_f (μ A)	Sinterização
SCCrTa1	3,6	3750	3,47	1,30	161	Convencional
SCCrTa2	4,2	3000	5,01	1,50	59	
SCCrTa3	13	3750	4,86	1,82	90	
SCCrTa4	5,0	2000	4,8	0,96	157	
SCCrTa11	2,5	7486	0,83	0,62	147	Por microondas
SCCrTa12	2,4	10230	0,95	0,97	129	
SCCrTa13	1,9	6755	1,26	0,85	157	
SCCrTa14	2,4	4870	1,15	0,56	178	
SCCrTa15	2,0	6970	1,32	0,92	185	
SCCrTa16	2,5	6276	2,26	1,42	193	
SCCrTa21	2,6	10600	0,73	0,77	138	Por microondas
SCCrTa22	2,3	8000	0,91	0,73	154	
SCCrTa23	3,2	7400	1,01	0,75	161	
SCCrTa24	2,3	8600	1,08	0,93	165	
SCCrTa25	1,9	5200	1,31	0,68	170	
SCCrTa26	24	21600	1,6	3,46	12	
SCCrTa31	1,8	6193	0,85	0,53	178	Por microondas
SCCrTa32	2,5	6450	0,82	0,53	148	
SCCrTa33	13	27450	1,04	2,85	42	
SCCrTa34	38	27350	0,98	2,68	45	
SCCrTa35	23	26600	1,24	3,30	51	
SCCrTa36	28	22100	0,96	2,12	48	
SCCrTa41	2,4	4900	0,84	0,41	154	Por microondas
SCCrTa42	2,3	3800	0,76	0,29	184	
SCCrTa43	2,1	2750	1,09	0,30	183	
SCCrTa44	2,4	3050	1,04	0,32	178	
SCCrTa45	2,7	10000	1,17	1,17	125	
SCCrTa46	2,4	7360	1,03	0,76	158	

Os ensaios c.c. das composições sinterizadas convencionalmente (Figura 4.9) mostraram que as amostras SCCrTa3 apresentaram melhores desempenho relativos à α e E_r , e das composições sinterizadas por microondas, as amostras SCCrTa26, SCCrTa33, SCCrTa34, SCCrTa35 e SCCrTa36 apresentaram valores superiores, visto que estas curvas (Figura 4.10) exibiram mudanças bruscas de inclinação entre a região linear e a região de ruptura e que os elevados valores de E_r estão associados aos menores valores de \bar{d} (Tabela 4.3) [12].

Varistores de melhores desempenhos devem apresentar valores de v_b elevados e de I_f baixos. As tensões por barreira (v_b) estão associadas às alturas das barreiras de potencial efetivas, enquanto que elevadas correntes de fuga (I_f) promovem maior produção de calor, por efeito Joule, levando à deterioração das propriedades não-ohmicas nos varistores [19]. A Tabela 4.3 mostra que as composições que apresentaram melhores desempenhos relativos à v_b e I_f foram SCCrTa3, SCCrTa26, SCCrTa33, SCCrTa34, SCCrTa35 e SCCrTa36.

4.5 Medidas Eléctricas em c.a. (Espectroscopia de Impedância)

Os diagramas de Nyquist de todas as composições foram levantados, conforme mostram as Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15.

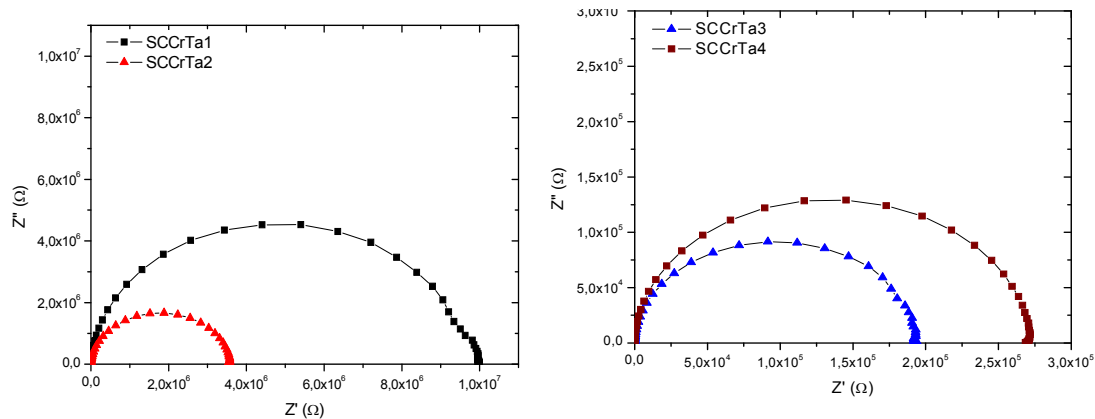


Figura 4.11 Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa1 a SCCrTa4, sinterizadas convencionalmente.

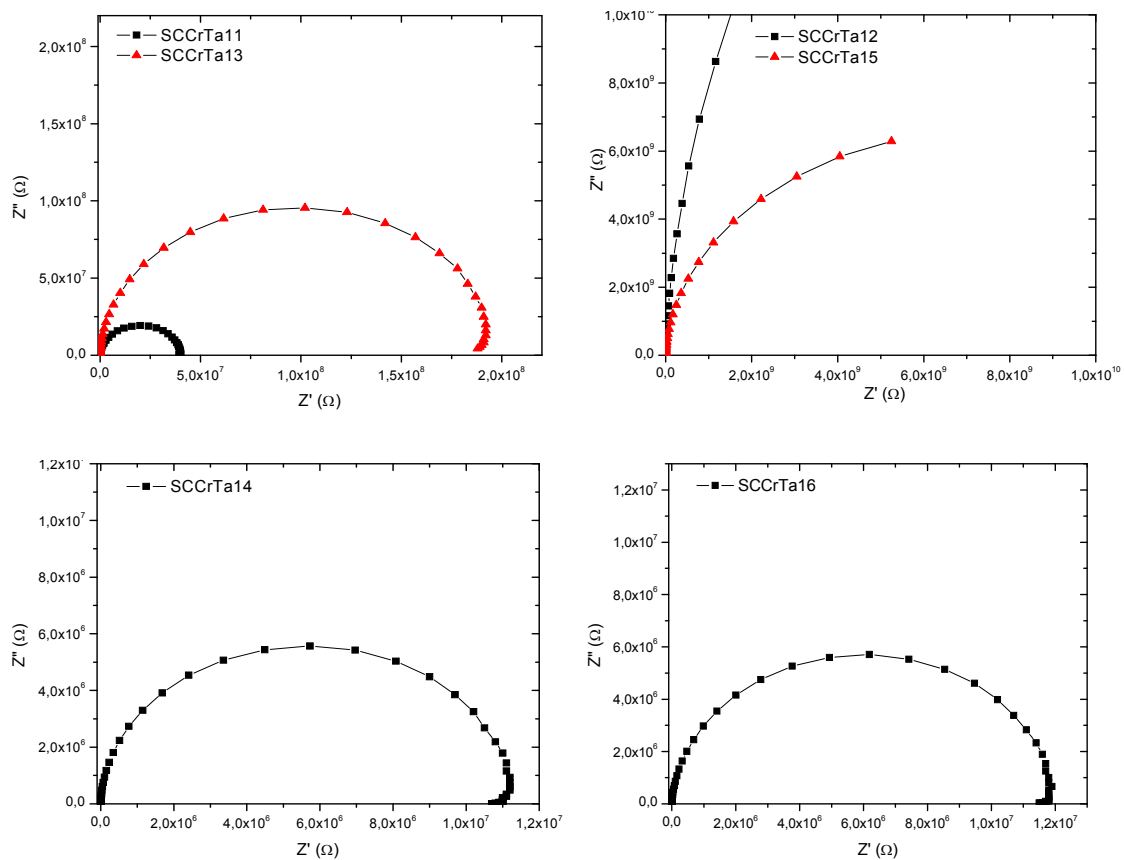


Figura 4.12 Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa11 a SCCrTa16, sinterizadas por microondas.

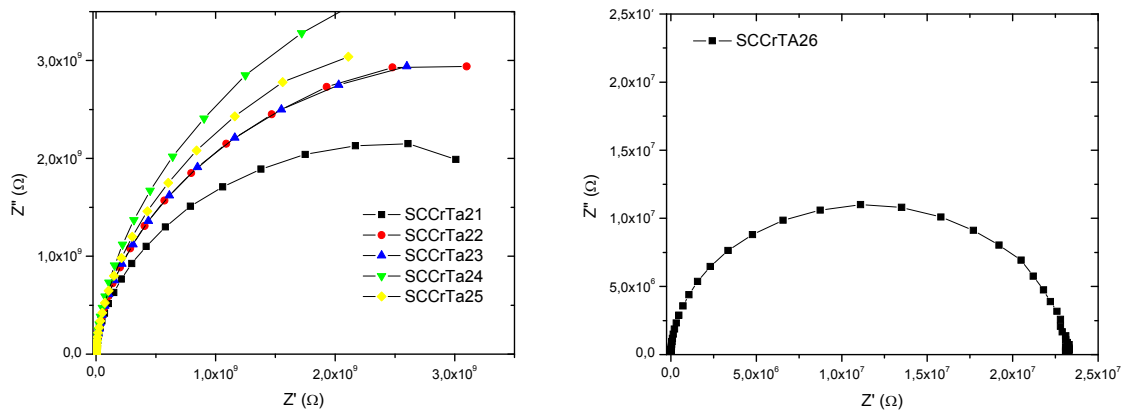


Figura 4.13 Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa21 a SCCrTa26, sinterizadas por microondas.

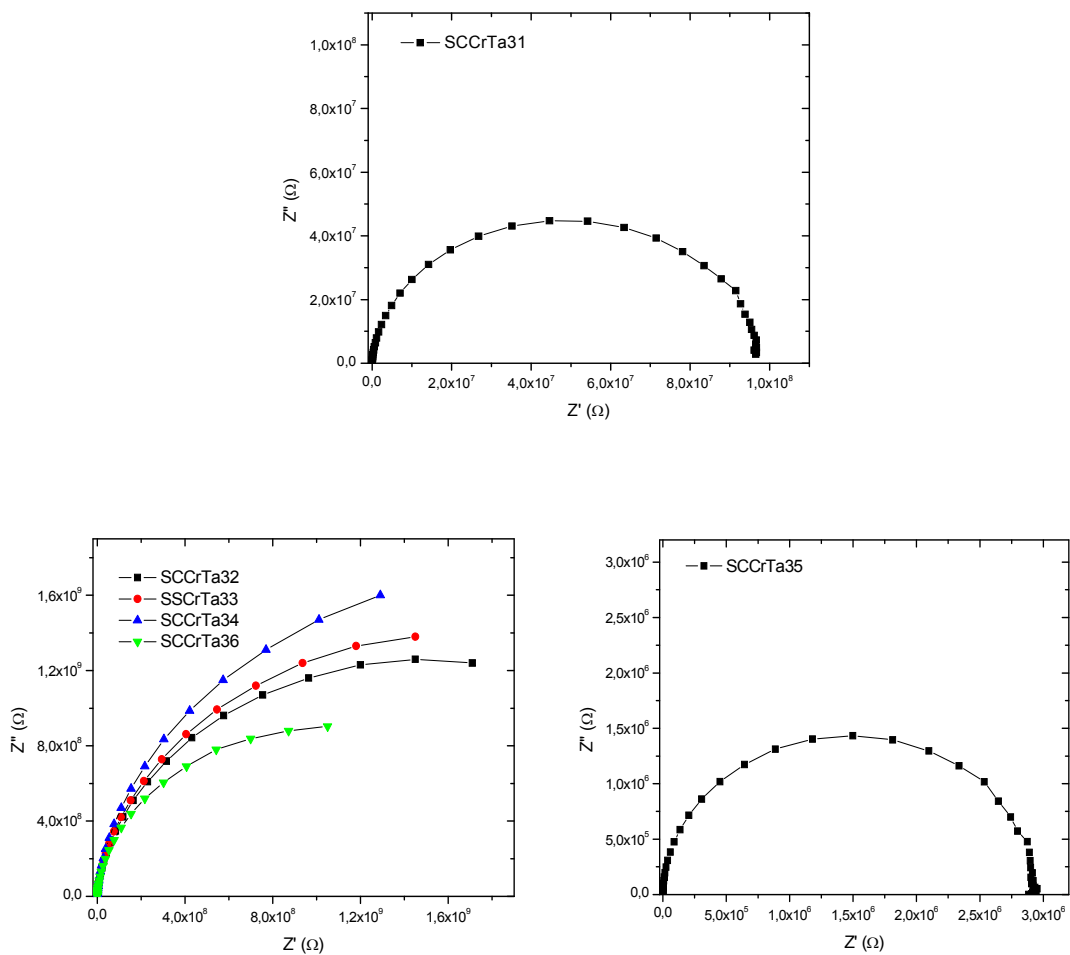


Figura 4.14 Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa31 a SCCrTa36, sinterizadas por microondas.

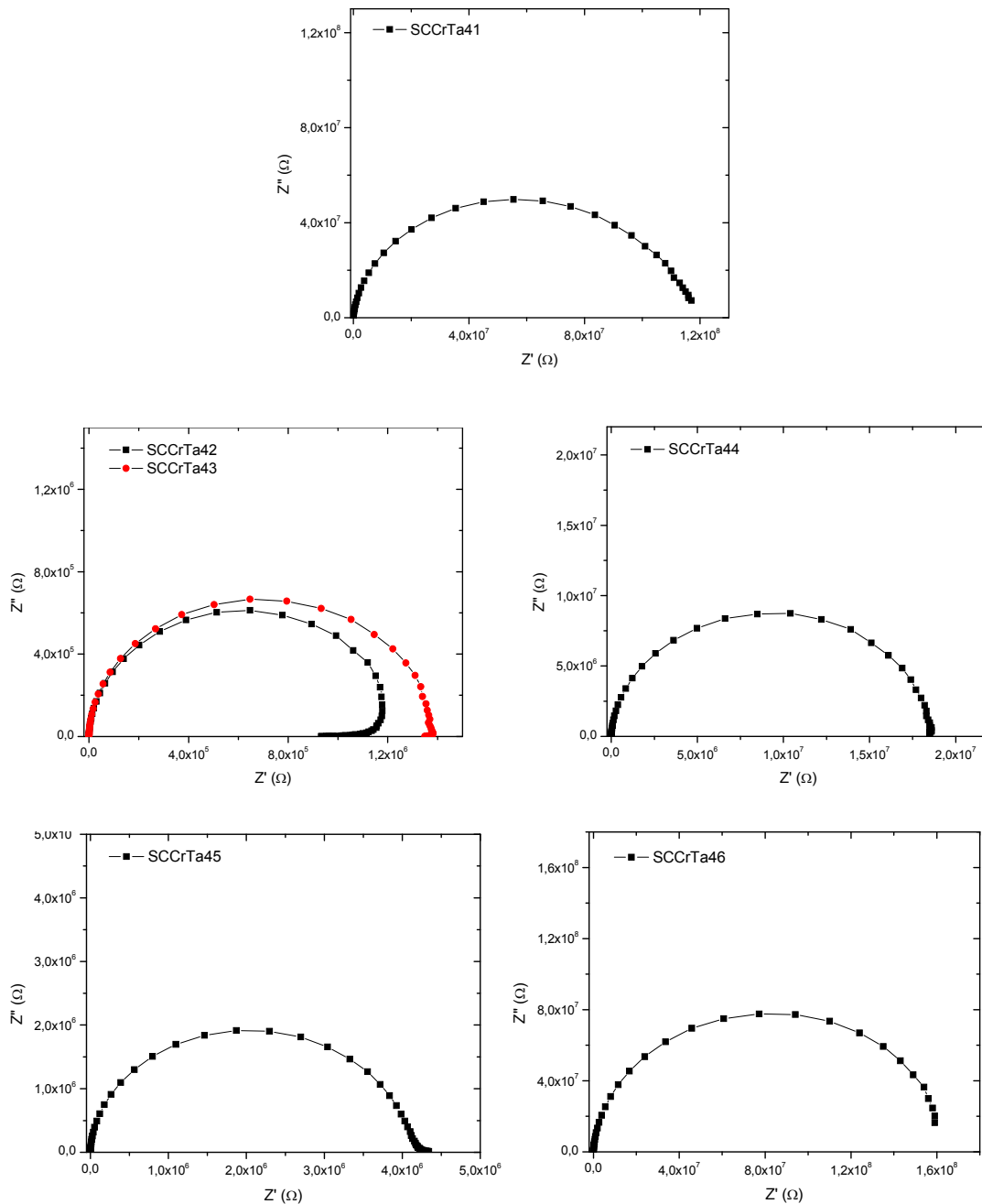


Figura 4.15 Diagramas de Nyquist das composições SCCrTa41 a SCCrTa46, sinterizadas por microondas.

Todas as composições apresentaram comportamento similar aos encontrados na literatura [38], onde o modelo do circuito equivalente tradicional (Fig. 4.16) e os valores dos parâmetros de circuito, obtidos por meio do software Zview[®] (Chi-Squared da ordem de 10^{-2} a 10^{-3}), encontram-se nas Tabelas 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8.

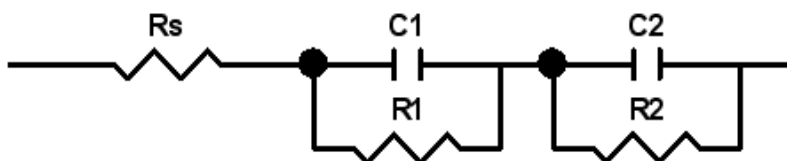


Figura 4.16 Circuito equivalente para as composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.

Tabela 4.4 Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa1 a SCCrTa4.

Composições	Elemento	Valor	Unid.	Erro (%)	Chi-squared (λ^2)
SCCrTa1	Rs	385,10	Ω	31,74	$1,40 \times 10^{-03}$
	C1	$6,15 \times 10^{-11}$	F	5,00	
	R1	$2,30 \times 10^5$	Ω	12,10	
	C2	$1,19 \times 10^{-11}$	F	0,97	
	R2	$9,30 \times 10^6$	Ω	0,43	
SCCrTa2	Rs	171,20	Ω	21,65	$2,90 \times 10^{-03}$
	C1	$2,43 \times 10^{-10}$	F	5,89	
	R1	$9,96 \times 10^4$	Ω	14,27	
	C2	$5,51 \times 10^{-11}$	F	1,33	
	R2	$3,42 \times 10^6$	Ω	0,56	
SCCrTa3	Rs	43,56	Ω	8,85	$4,00 \times 10^{-03}$
	C1	$5,92 \times 10^{-10}$	F	13,06	
	R1	$6,62 \times 10^4$	Ω	20,58	
	C2	$6,93 \times 10^{-10}$	F	16,50	
	R2	$1,27 \times 10^5$	Ω	10,67	
SCCrTa4	Rs	18,95	Ω	7,27	$1,10 \times 10^{-03}$
	C1	$6,30 \times 10^{-10}$	F	2,38	
	R1	$2,50 \times 10^5$	Ω	1,30	
	C2	$2,53 \times 10^{-09}$	F	9,44	
	R2	$2,02 \times 10^4$	Ω	16,43	

Tabela 4.5 Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa11 a SCCrTa16.

Composições	Elemento	Valor	Unid.	Erro (%)	Chi-squared (λ^2)
SCCrTa11	Rs	408,30	Ω	19,58	$2,60 \times 10^{-03}$
	C1	$1,60 \times 10^{-11}$	F	0,67	
	R1	$3,93 \times 10^7$	Ω	0,27	
	C2	$1,16 \times 10^{-10}$	F	4,96	
	R2	$5,17 \times 10^5$	Ω	12,65	
SCCrTa12	Rs	395,10	Ω	18,14	$9,20 \times 10^{-03}$
	C1	$1,37 \times 10^{-11}$	F	0,26	
	R1	$4,73 \times 10^{10}$	Ω	6,00	
	C2	$1,79 \times 10^{-10}$	F	3,79	
	R2	$8,28 \times 10^6$	Ω	11,16	
SCCrTa13	Rs	359,20	Ω	23,28	$2,90 \times 10^{-03}$
	C1	$1,52 \times 10^{-11}$	F	0,47	
	R1	$1,93 \times 10^8$	Ω	0,42	
	C2	$1,34 \times 10^{-10}$	F	4,42	
	R2	$1,13 \times 10^6$	Ω	12,14	
SCCrTa14	Rs	474,00	Ω	12,85	$7,30 \times 10^{-04}$
	C1	$1,36 \times 10^{-11}$	F	0,27	
	R1	$1,10 \times 10^7$	Ω	0,17	
	C2	$1,50 \times 10^{-10}$	F	3,55	
	R2	$3,73 \times 10^4$	Ω	9,12	
SCCrTa15	Rs	272,50	Ω	28,22	$7,80 \times 10^{-03}$
	C1	$1,27 \times 10^{-11}$	F	0,29	
	R1	$8,18 \times 10^9$	Ω	3,87	
	C2	$1,49 \times 10^{-10}$	F	3,80	
	R2	$5,00 \times 10^6$	Ω	10,87	
SCCrTa16	Rs	505,10	Ω	21,01	$2,20 \times 10^{-03}$
	C1	$1,30 \times 10^{-11}$	F	0,65	
	R1	$1,15 \times 10^7$	Ω	0,26	
	C2	$6,54 \times 10^{-11}$	F	3,45	
	R2	$2,02 \times 10^5$	Ω	8,84	

Tabela 4.6 Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa21 a SCCrTa26.

Composições	Elemento	Valor	Unid.	Erro (%)	Chi-squared (λ^2)
SCCrTa21	Rs	356,40	Ω	55,64	$4,80 \times 10^{-02}$
	C1	$6,44 \times 10^{-11}$	F	4,72	
	R1	$7,90 \times 10^7$	Ω	13,41	
	C2	$2,15 \times 10^{-11}$	F	1,49	
	R2	$4,17 \times 10^9$	Ω	1,81	
SCCrTa22	Rs	389,20	Ω	44,00	$4,40 \times 10^{-02}$
	C1	$8,95 \times 10^{-11}$	F	4,72	
	R1	$4,08 \times 10^7$	Ω	13,98	
	C2	$2,26 \times 10^{-11}$	F	1,08	
	R2	$5,70 \times 10^9$	Ω	2,12	
SCCrTa23	Rs	391,90	Ω	38,10	$4,60 \times 10^{-02}$
	C1	$1,09 \times 10^{-10}$	F	4,86	
	R1	$3,21 \times 10^7$	Ω	14,51	
	C2	$2,68 \times 10^{-11}$	F	1,07	
	R2	$5,59 \times 10^9$	Ω	2,42	
SCCrTa24	Rs	276,70	Ω	43,03	$3,80 \times 10^{-02}$
	C1	$1,30 \times 10^{-10}$	F	4,34	
	R1	$2,12 \times 10^7$	Ω	13,11	
	C2	$2,76 \times 10^{-11}$	F	0,80	
	R2	$7,73 \times 10^9$	Ω	2,63	
SCCrTa25	Rs	210,40	Ω	53,80	$4,50 \times 10^{-02}$
	C1	$1,39 \times 10^{-10}$	F	4,50	
	R1	$2,26 \times 10^7$	Ω	13,51	
	C2	$3,13 \times 10^{-11}$	F	0,89	
	R2	$6,24 \times 10^9$	Ω	2,63	
SCCrTa26	Rs	196,50	Ω	22,02	$2,70 \times 10^{-03}$
	C1	$1,80 \times 10^{-10}$	F	6,70	
	R1	$6,07 \times 10^5$	Ω	15,13	
	C2	$3,00 \times 10^{-11}$	F	1,13	
	R2	$2,24 \times 10^7$	Ω	0,44	

Tabela 4.7 Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa31 a SCCrTa36.

Composições	Elemento	Valor	Unid.	Erro (%)	Chi-squared (λ^2)
SCCrTa31	Rs	421,80	Ω	20,94	$7,10 \times 10^{-03}$
	C1	$1,04 \times 10^{-10}$	F	4,42	
	R1	$2,34 \times 10^6$	Ω	11,58	
	C2	$2,91 \times 10^{-11}$	F	1,19	
	R2	$9,33 \times 10^7$	Ω	0,54	
SCCrTa32	Rs	450,20	Ω	25,03	$3,00 \times 10^{-02}$
	C1	$1,30 \times 10^{-10}$	F	4,18	
	R1	$9,54 \times 10^6$	Ω	12,44	
	C2	$3,51 \times 10^{-11}$	F	0,97	
	R2	$2,09 \times 10^9$	Ω	2,70	
SCCrTa33	Rs	365,80	Ω	23,01	$2,70 \times 10^{-02}$
	C1	$1,78 \times 10^{-10}$	F	4,11	
	R1	$5,81 \times 10^6$	Ω	12,29	
	C2	$4,38 \times 10^{-11}$	F	0,85	
	R2	$2,14 \times 10^9$	Ω	3,10	
SCCrTa34	Rs	324,30	Ω	21,29	$2,40 \times 10^{-02}$
	C1	$2,17 \times 10^{-10}$	F	4,01	
	R1	$3,77 \times 10^6$	Ω	12,00	
	C2	$4,92 \times 10^{-11}$	F	0,74	
	R2	$2,46 \times 10^9$	Ω	3,58	
SCCrTa35	Rs	374,20	Ω	4,70	$8,40 \times 10^{-04}$
	C1	$4,92 \times 10^{-10}$	F	5,73	
	R1	$3,03 \times 10^4$	Ω	13,90	
	C2	$4,27 \times 10^{-11}$	F	0,49	
	R2	$2,89 \times 10^6$	Ω	0,18	
SCCrTa36	Rs	235,60	Ω	22,43	$2,20 \times 10^{-02}$
	C1	$6,12 \times 10^{-11}$	F	0,72	
	R1	$1,46 \times 10^9$	Ω	2,67	
	C2	$2,78 \times 10^{-10}$	F	3,98	
	R2	$2,91 \times 10^6$	Ω	11,89	

Tabela 4.8 Parâmetros de circuitos das composições SCCrTa41 a SCCrTa46.

Composições	Elemento	Valor	Unid.	Erro (%)	Chi-squared (λ^2)
SCCrTa41	Rs	287,90	Ω	35,73	$1,30 \times 10^{-02}$
	C1	$1,12 \times 10^{-10}$	F	4,45	
	R1	$1,72 \times 10^6$	Ω	12,31	
	C2	$3,41 \times 10^{-11}$	F	1,25	
	R2	$9,90 \times 10^7$	Ω	1,48	
SCCrTa42	Rs	138,30	Ω	40,39	$1,80 \times 10^{-03}$
	C1	$2,52 \times 10^{-10}$	F	7,76	
	R1	$1,42 \times 10^4$	Ω	19,49	
	C2	$3,06 \times 10^{-11}$	F	0,91	
	R2	$1,19 \times 10^6$	Ω	0,43	
SCCrTa43	Rs	118,70	Ω	15,22	$1,80 \times 10^{-03}$
	C1	$4,88 \times 10^{-10}$	F	4,85	
	R1	$1,32 \times 10^4$	Ω	12,22	
	C2	$4,95 \times 10^{-11}$	F	0,48	
	R2	$1,35 \times 10^6$	Ω	0,17	
SCCrTa44	Rs	92,01	Ω	29,23	$3,50 \times 10^{-03}$
	C1	$3,12 \times 10^{-10}$	F	4,83	
	R1	$3,85 \times 10^5$	Ω	12,09	
	C2	$6,11 \times 10^{-11}$	F	0,93	
	R2	$1,79 \times 10^7$	Ω	0,39	
SCCrTa45	Rs	118,70	Ω	21,93	$3,60 \times 10^{-03}$
	C1	$3,27 \times 10^{-10}$	F	7,61	
	R1	$1,50 \times 10^5$	Ω	17,03	
	C2	$7,31 \times 10^{-11}$	F	1,72	
	R2	$3,95 \times 10^6$	Ω	0,68	
SCCrTa46	Rs	100,10	Ω	37,81	$1,10 \times 10^{-02}$
	C1	$3,44 \times 10^{-10}$	F	3,92	
	R1	$8,53 \times 10^5$	Ω	11,35	
	C2	$7,82 \times 10^{-11}$	F	0,76	
	R2	$1,58 \times 10^8$	Ω	0,73	

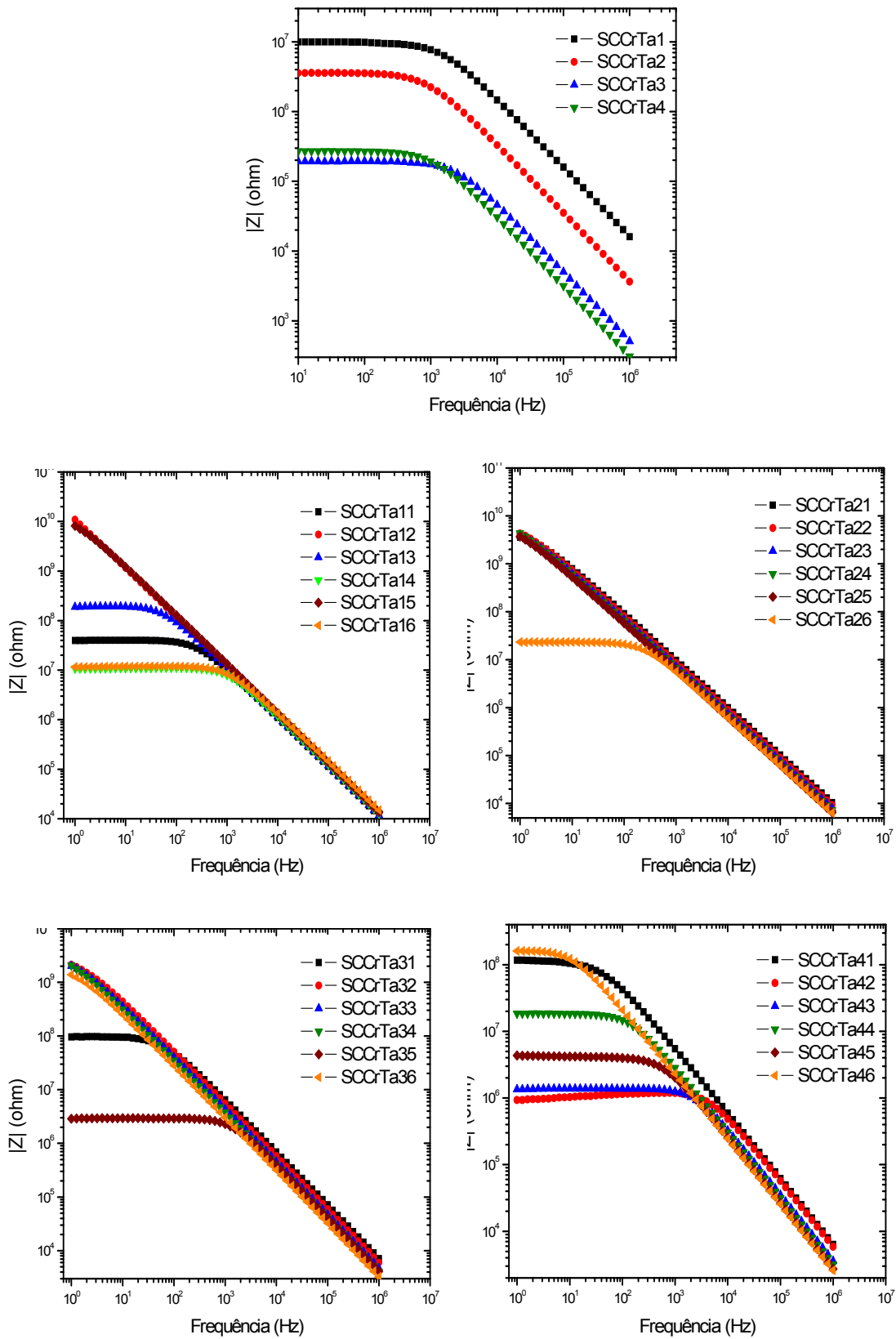


Figura 4.17 Diagrama de Bode das composições sinterizadas convencionalmente e por microondas.

Como podemos observar, os diagramas de Nyquist de algumas composições sinterizadas por microondas não formaram um semicírculo (achatado) completo e as mesmas apresentaram um gráfico reto decrescente nos diagramas de Bode (Figura 4.17). Estas amostras apresentaram impedâncias muito elevadas para a faixa de frequência utilizada nos ensaios (1Hz a 1MHz), associadas aos tamanhos de grãos menores (entre 0,73 a 1,60 μm). Os valores obtidos das resistências de grãos e de contornos de grãos, das amostras sinterizadas por microondas, foram elevados ($\sim 10^6$ e $10^9 \Omega$, respectivamente) comparadas com as amostras sinterizadas convencionalmente ($\sim 10^4$ e $10^6 \Omega$, respectivamente), conforme Tabelas 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8. As resistências R_s apresentaram valores máximos da ordem de 10^2 , enquanto as resistências de grãos e contornos de grãos apresentaram valores mínimos da ordem de 10^4 . Portanto R_s poderia ser considerado como resistência de eletrodo e não ter grande influência na obtenção de parâmetros de circuitos ajustados para o modelo da Figura 4.16 ou para o modelo sem a resistência R_s , como citado na literatura [37]. Outros modelos mais complexos que incorporam a influência das densidades de cargas nos grãos associados à espessura da camada intergranular, foram reportados [36].

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram o comportamento da capacitância em função da voltagem (curva $C - V$), obtidas por ensaios de espectroscopia de impedância à temperatura ambiente, das composições sinterizadas convencionalmente e por microondas, respectivamente. Todas estas curvas $C - V$ demonstraram um comportamento Mott-Schottky que indicam a existência de uma barreira de potencial do tipo Schottky (dupla barreira – back-to-back), pois as capacitâncias $(C_{BL})^2$ cresceram com o aumento da voltagem composta de um sinal variável em corrente contínua (bias) e um sinal alternado a uma frequência fixa de 1 MHz. Este comportamento foi observado para tanto em varistores à base de ZnO quanto à base de SnO₂, que, embora tenham natureza microestrutural distintas, a natureza física da barreira de potencial é a mesma e estaria relacionada com a presença de espécies de oxigênio no contorno de grão [13,14,15,34].

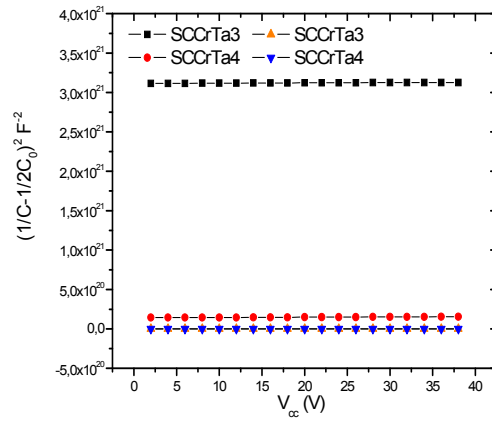
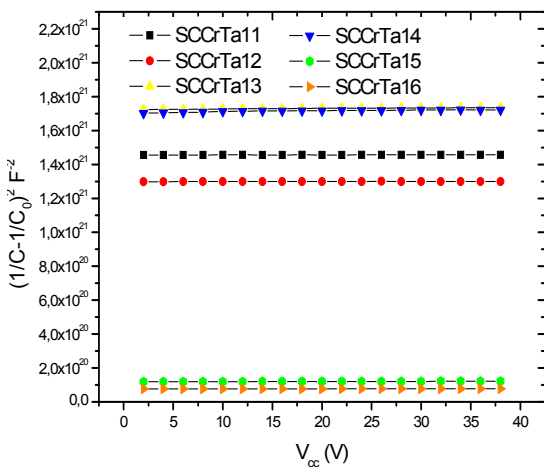
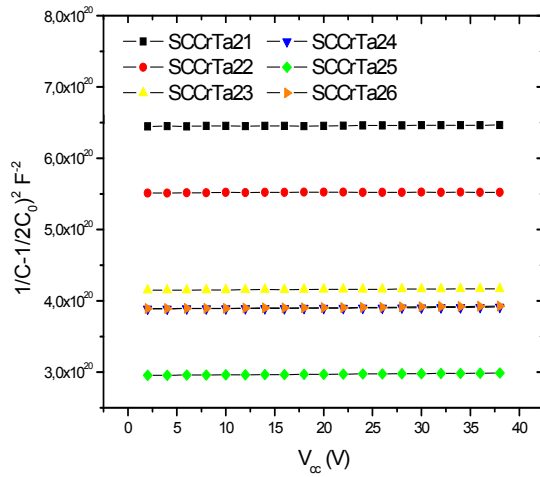


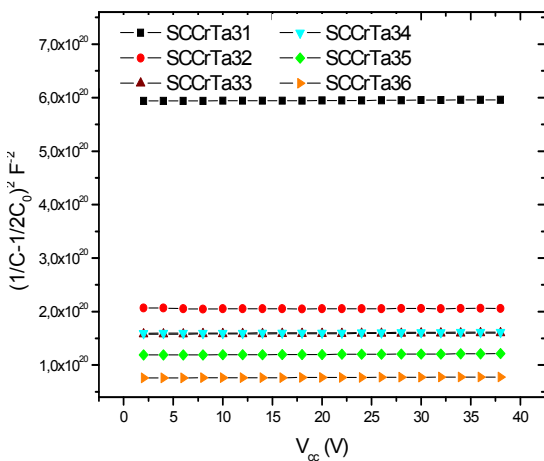
Figura 4.18 Comportamento C x V das composições sinterizadas convencionalmente.



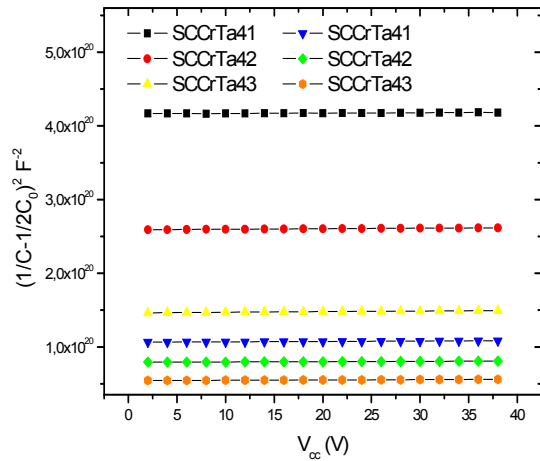
SCCrTa11 a SCCrTa16



SCCrTa21 a SCCrTa26



SCCrTa31 a SCCrTa36



SCCrTa41 a SCCrTa46

Figura 4.19 Comportamento C x V das composições sinterizadas por microondas.

Tabela 4.9 Tabela comparativa de parâmetros obtidos por ensaios c.c. e c.a.

Composições	α	E_r (V.cm ⁻¹)	v_b (V)	\bar{d} (μ m)	Φ_b (V)	$N_d \times 10^{23}$ (m ⁻³)	$N_{IS} \times 10^{16}$ (m ⁻²)	δ (η m)
SCCrTa1	3,6	3750	1,30	3,47	79,52	0,32	6,30	97,74
SCCrTa2	4,2	3000	1,50	5,01	5,26	0,20	1,29	31,65
SCCrTa3	13	3750	1,82	4,86	1,52	4,53	3,26	3,60
SCCrTa4	5	2000	0,96	4,80	1,83	11,20	5,63	2,52
SCCrTa11	2,5	7486	0,62	0,83	116,26	11,90	46,30	19,42
SCCrTa12	2,4	10230	0,97	0,95	133,66	8,62	42,20	24,49
SCCrTa13	1,9	6755	0,85	1,26	24,21	0,89	5,78	32,38
SCCrTa14	2,4	4870	0,56	1,15	16,29	0,69	4,20	30,05
SCCrTa15	2	6970	0,92	1,32	7,17	2,56	5,33	10,40
SCCrTa16	2,5	6276	1,42	2,26	8,22	2,23	5,33	11,93
SCCrTa21	2,6	10600	0,77	0,73	33,06	7,23	19,20	13,30
SCCrTa22	2,3	8000	0,73	0,91	601,69	95,40	298,00	15,62
SCCrTa23	3,2	7400	0,75	1,01	25,53	4,45	13,30	14,89
SCCrTa24	2,3	8600	0,63	1,08	19,42	3,22	9,84	15,27
SCCrTa25	1,9	5200	0,68	1,31	14,50	1,99	6,68	16,79
SCCrTa26	24	21600	3,46	1,60	18,61	1,41	6,36	22,62
SCCrTa31	1,8	6193	0,53	0,85	21,76	5,25	13,30	12,66
SCCrTa32	2,5	6450	0,53	0,95	34,72	14,70	28,10	9,56
SCCrTa33	13	27450	2,85	1,04	8,84	3,61	7,03	9,73
SCCrTa34	38	27350	2,68	0,98	8,63	4,68	7,91	8,45
SCCrTa35	23	26600	3,30	1,24	6,74	3,39	5,94	8,77
SCCrTa36	28	22100	2,12	0,96	4,07	4,17	5,13	6,15
SCCrTa41	2,4	4900	0,41	0,84	20,75	6,61	14,60	11,02
SCCrTa42	2,3	3800	0,29	0,76	8,43	5,12	8,17	7,98
SCCrTa43	2,1	2750	0,30	1,09	5,58	3,31	5,35	8,08
SCCrTa44	2,4	3050	0,32	1,04	5,81	5,69	7,15	6,28
SCCrTa45	2,7	10000	1,17	1,17	5,87	6,04	7,41	6,13
SCCrTa46	2,4	7360	0,76	1,03	3,29	555,00	5,31	0,05

A maioria dos valores, obtidos de altura e largura da barreira de potencial associados às densidades de cargas, foram bastante discrepantes (Tabela 4.9). Acredita-se que a metodologia de ensaios de espectroscopia de impedância utilizada nesta pesquisa à frequência fixa de 1 MHz não obteve o devido valor de C_{BL} , visto que poderia estar situada em outra frequência.

Tabela 4.10 Tabela comparativa de parâmetros obtidos por ensaios c.c. e c.a. (melhores valores).

Composições	α	E_r (V.cm ⁻¹)	v_b (V)	\bar{d} (μ m)	Φ_b (V)	$N_d \times 10^{23}$ (m ⁻³)	$N_{IS} \times 10^{16}$ (m ⁻²)	δ (η m)
SCCrTa3	13	3750	1,82	4,86	1,52	4,53	3,26	3,60
SCCrTa4	5	2000	0,96	4,80	1,83	11,20	5,63	2,52
SCCrTa26	24	21600	3,46	1,60	18,61	1,41	6,36	22,62
SCCrTa33	13	27450	2,85	1,04	8,84	3,61	7,03	9,73
SCCrTa34	38	27350	2,68	0,98	8,63	4,68	7,91	8,45
SCCrTa35	23	26600	3,30	1,24	6,74	3,39	5,94	8,77
SCCrTa36	28	22100	2,12	0,96	4,07	4,17	5,13	6,15

A Tabela 4.9 apresenta os mesmos valores da Tabela 4.10, porém foram separados os resultados que apresentaram melhores coerências para discussões. As composições sinterizadas convencionalmente (SCCrTa3 e SCCrTa4) apresentaram valores de α , E_r e ϕ_b , similares aos citados nas literaturas [15]. As composições sinterizadas por microondas apresentaram melhores valores de não linearidade, elevados campos de ruptura, menores tamanhos médios de grãos. Poderia ser sugerido que a sinterização por microondas promove um aumento da quantidade de barreiras efetivas e do campo de ruptura, associados aos menores tamanhos médios de grãos, embora os mecanismos de sinterização por microondas em cerâmicas à base de SnO₂ ainda não foram abordados com maiores detalhes. Os valores de ϕ_b , N_d e N_{IS} das composições SCCrTa3 e SCCrTa4 (sinterizadas

convencionalmente) apresentaram valores coerentes, porém as demais composições (Tabela 4.10) apresentaram ϕ_b elevados, embora N_d e N_{IS} estivessem coerentes com a ordem de grandeza. Sugere-se que as discrepâncias encontradas estejam associadas à metodologia empregada e pelo erro possível de ser gerado pelo parâmetro p , incorporado por porosidades e formato de grãos diferentes da forma cúbica (Figura 4.20), visto que o cálculo desses parâmetros, por meio da Equação 3.10, considera uma microestrutura homogênea [36].

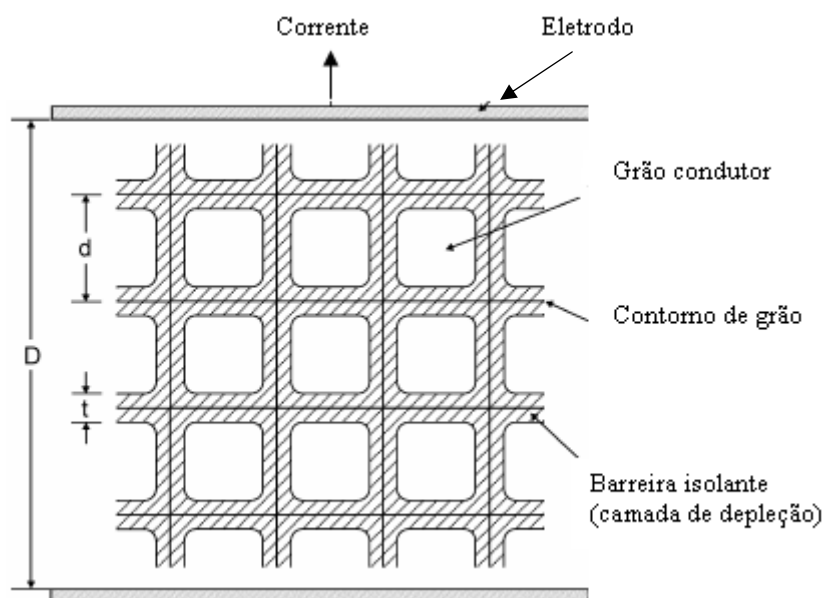


Figura 4.20 Representação esquemática do modelo de blocos para sistemas varistores [36].

Onde D é a espessura da amostra, d é o tamanho de grãos e t é a espessura da camada intergranular de depleção.

5 CONCLUSÕES

As amostras que apresentaram melhores resultados foram as de composição SCCrTa3 (0,050% de Ta), onde maiores coeficientes de não linearidade foram obtidos. As amostras sinterizadas convencionalmente, de composição SCCrTa3, apresentaram valores de α igual a 13 e, quando sinterizadas por microondas, estes valores aumentaram significativamente para valores de até 38, quando permanecidos no forno por 40 minutos, que foi o melhor valor encontrado (composição SCCrTa34). O campo de ruptura E_r , obtido para esta composição sinterizada por microondas durante 40 minutos, apresentou uma elevação significativa em relação ao obtido convencionalmente (de 3750 V.cm⁻¹ para 27450 V.cm⁻¹), associado a uma microestrutura de menores tamanhos de grãos. Tempos de permanência no forno superiores a 40 minutos não melhoraram as propriedades varistoras das composições sinterizadas por microondas, exceto SCCrTa26 que comportou-se diferente, apresentando os melhores valores de α e E_r da mesma composição.

O processamento de varistores à base de SnO₂ por microondas apresentou vantagens e características em relação ao processamento convencional tais como: menor consumo de energia associado à menores tempos de processamento; maiores coeficientes de não linearidade associados à uma nova cinética de sinterização; maiores campos de ruptura associados à microestrutura de menores tamanhos de grãos; e menores correntes de fuga associadas às elevadas barreiras de potenciais.

Portanto, esta forma de processamento levou à obtenção de varistores, à base de SnO₂, com parâmetros relativos a um bom desempenho comparado aos varistores comerciais à base de ZnO ($E_r < 3000$ V.cm⁻¹) [39], ressaltando-se elevadíssimos campos de rupturas que os tornam adequados para a aplicação em redes de alta tensão, além da economia por necessitarem de menores volumes de material comparado com a obtenção de outros varistores de mesma equivalência.

6 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver experimentos semelhantes para as composições processadas convencionalmente que apresentaram melhores parâmetros voltados para a aplicação de varistores à base de SnO₂ em redes de alta tensão, conforme citadas na literatura [38];
- Reavaliar medidas de espectroscopia de impedância, relativos à metodologia empregada, de sistemas processados por microondas, visto que os valores apresentados neste trabalho apresentaram discrepâncias;
- Desenvolver experimentos capazes de monitorar as temperaturas nas pastilhas durante o processo de sinterização por microondas para a obtenção de novos parâmetros relacionados com a cinética da sinterização.

7 REFERÊNCIAS

[1] MEISTER, A. “Modelagem de Varistores de Óxido de Zinco para Estudos de Coordenação de Isolamento”. Dissertação, Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, 2005.

[2] VARISTOR. Disponível em:
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Varistor>. Acessado em 01/07/2008.

[3] Catálogo da Cooper Industries. Disponível em:
<http://www.cooperpower.com>. Acessado em 01/07/2008.

[4] PIANARO, S. A., BUENO, P. R., LONGO, E., VARELA, J. A. “A new SnO₂ varistores system”. Journal of Materials Science Letters. V.14 p.692-694, 1995.

[5] CLARKE, D. R.; SUTTON, W. H. “ Microwave Processing Materials”. Annual Review of Materials Science, n. 26 p. 229-331, 1996.

[6] LIN, I. N.; LEE, W. C.; LIU, K. C.; CHENG, H. F.; WU, M. W.. “On the microwave sintering technology for improving the properties of semiconducting electronic ceramics”. Journal of the European Ceramic Society. N. 21, p. 2085-2088, 2001.

[7] KUO, C. T.; CHENG, C. S.; LIN, I. N. “Microstructure and Nonlinear properties of Microwave-Sintered ZnO-V₂O₅ Varistor: II, Effect of Mn₃O₄ Doping”. Journal of the American, n. 11, p. 2949-2956, 1998.

[8] DIBB, A. “Estudo de um sistema varistor à base de SnO₂ dopado com terras-raras”. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Araraquara/SP, 2002

[9] GUPTA, T. K.. "Application of Zinc Oxide Varistor". Journal of American Ceramic Society. n.7, p.1817-1840, 1990.

[10] CLARKE, D. R.. "Varistor Ceramics". Journal of American Ceramic Society. n.3, p.485-502, 1999.

[11] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA J. A. "Electrical properties of SnO₂ based varistor". Journal of Material Science: Material in Electronics, v. 09, p. 159-165, 1998.

[12] BUENO, P. R., OLIVEIRA, M. M., SANTOS, M. R. C. LONGO, E. "Varistores à base de SnO₂; estado da arte e perspectivas". Cerâmica, n. 299 p.124-130, 2000.

[13] MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, Y. "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors", Journal of Applied Physics, v. 50, n. 6, p. 4475-4476, 1979.

[14] BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; BACELAR JUNIOR, W. K.; LEITE, E. R.; LONGO, E. "Analysis of admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂.CoO-based varistor ceramics". Journal of Applied Physics, v.91 n.9, p.1-8, 2002.

[15] BUENO, P. R.; SANTOS, M. R. CASSIA; LEITE, E. R.; LONGO, E. "Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying nonohmic behavior". Journal of Applied Physics, v. 88, n. 11, p. 6545-6548, 2000.

[16] Tin oxide geometry. Disponível em:

<http://www.webelements.com/compounds>. Acessado em 05/07/2008.

[17] JARZEBSKI, Z. M. "Physical Properties of SnO₂ Materials". Journal of Electrochemical Society". v.123 n.7 p.199-205, 1976.

[18] KINGERY, W. D. "Introduction to Ceramics – second edition". Copyright John Wiley & Sons Inc., cap II, 1975.

[19] OLIVEIRA, M. M. "Estudo da Influência de Al, Pr, Ce e La nas Propriedades Varistoras do sistema $\text{SnO}_2\text{.CoO.Nb}_2\text{O}_5$ e um Novo Modelo de Degradação". Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2002.

[20] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E. "Microstructure and electric properties of a SnO_2 based varistor". *Ceramics International*, n. 25, p. 1-6, 1999.

[21] WANG, C. M.; WANG, J. F.; SU, W. B.; ZANG, G. Z.; OI, P. "Electrical properties of $\text{SnO}_2\text{.CuO.Ta}_2\text{O}_5$ varistor system". *Science Direct*, n. 59, p. 201-204, 2005.

[22] LI, C.; WANG, J.; SU, W.; CHEN, H.; ZHONG, W.; ZHANG, P. "Effect of Mn^{2+} on the electrical nonlinearity of (Ni, Nb)-doped SnO_2 varistors". *Ceramics International*, n. 27, p. 655-659, 2001.

[23] SANTOS, M. R. C.; SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; SENSATO, F. R.; BACELAR, W. K.; LONGO, ELSON; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. "Recent research developments in SnO_2 -based varistor". *Journal of European Ceramic Society*, n. 21, p. 161-167, 2001.

[24] SANTOS, M. R. C.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. "Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO_2 -based varistor". *Journal of European Ceramic Society*, n. 21, p. 161-167, 2001.

[25] ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NOBREGA, J. A. "Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas". *Quím. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, 2004

[26] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. “Sinterização de cerâmicas em microondas – Parte I: Aspectos Fundamentais”. *Cerâmica*, v. 53, p. 1-10, 2007.

[27] LASRI, J.; RAMESH, P. D.; SCHÄCHTER, L. “Energy Conversion during Microwave sintering of a Multiphase Ceramic Surrounded by a Susceptor”. *Journal of American Society*, v. 83, n. 6, p. 1465-1468, 2000.

[28] REED, J. S. “Introduction to the Principles of Ceramic Processing”. Copyright John Wiley & Sons Inc., cap VIII, 1986.

[29] PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. “Densificação rápida de cerâmicas de SnO₂”. *Cerâmica*, v.49, p. 116-119, 2003.

[30] LASHI, J.; SCHÄCHTER, L. “Energy Flow during Microwave Sintering of Zirconia in The Presence of SiC Susceptor”. *Electrotechnical Conference*, 1998. MELECON 98., 9th Mediterranean, v. 01, p. 236-240, 1998.

[31] SMITH, WILLIAM F. “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais – Terceira Edição”. Editora Mc-Graw-Hill, cap. 3, 1998.

[32] Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em:
<http://www.colegiosaofrancisco.com.br/alfa/microscópio/microscopia-eletronica-de-varredura>. Acessado em 08/07/2008.

[33] ORLANDI, M. O. “Caracterização de Sistemas à base de SnO₂-MnO₂”. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos – SP, 2002.

[34] MARQUES, V. P. B. “Influência do Óxido de Cromo nas Propriedades Varistoras do Óxido de Estanho”. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2003.

[35] MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications – second edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[36] BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature". Journal of European Ceramic Society, v. 28, p. 505-529, 2008.

[37] BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; VARELA, J. A., "Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy", Journal of Applied Physics, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.

[38] OLIVEIRA, M. M.; RANGEL, J. H. G.; SOUSA, V. C. DE, LEITE, E. R.; BUENO, P. R.; VARELA J. A. "Desenvolvimento de varistores à base de SnO₂ para aplicação em redes de alta tensão", Cerâmica, n. 52, p. 149-154, 2006.

[39] ZnO-Arresters for Overvoltage Protection in Pulsed Power Circuits, European Electromagnetic Launch Society 12th Topical Meeting 10th to 12th September 2001, Ayr, Institut Für Hochspannungstechnik Und Elektrische Energieanlagen , Technische Universität Braunschweig , Reino Unido. Disponível em:

http://www.htee.tu-bs.de/forschung/veroeffentlichungen/ZNO_Ableiter_2001.pdf
Acessado em 01/07/2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)