

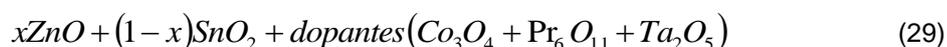
### 3 Materiais e métodos

#### 3.1. Materiais

Na preparação de misturas de pós precursores (formulações) para obtenção das cerâmicas varistoras, foram utilizados os seguintes reagentes químicos pró-análise (P.A):

- 1) óxido de zinco (ZnO), micrométrico (VETEC);
- 2) óxido de zinco (ZnO), nanométrico (ALDRICH);
- 3) óxido de estanho IV (SnO<sub>2</sub>), micrométrico (MERCK)
- 3) óxido de estanho IV (SnO<sub>2</sub>), nanométrico (ALDRICH);
- 4) óxido de cobalto II/III (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), micrométrico (ALDRICH);
- 5) óxido de cobalto II/III (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), nanométrico (ALDRICH);
- 6) óxido de praseodímio III/V (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), micrométrico (ALDRICH);
- 7) óxido de praseodímio III/V (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), nanométrico, (ALDRICH);
- 8) óxido de tântalo V (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), micrométrico (ALDRICH);
- 9) álcool isopropílico (VETEC);

As composições utilizadas para o preparo das cerâmicas varistoras podem ser genericamente representadas por (equação 29):



Sendo o percentual molar (100.x, onde x é a fração molar) igual tanto para o ZnO quanto para o SnO<sub>2</sub>. Já os dopantes tiveram seus percentuais fixados em: (1%mol) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (0,5%mol) Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> e (0,05%mol)Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A base (ou matriz) composta por ZnO e SnO<sub>2</sub> foi escolhida devido às características varistoras associadas aos dois óxidos metálicos. A literatura mostra bons resultados quando se trata da dopagem com ZnO em matriz de SnO<sub>2</sub> com relação a melhoramentos na densificação e nas propriedades varistoras. E, além disso, esta tese tem como objetivo a obtenção de uma

microestrutura formada por homojunções e heterojunções associadas a essas matrizes, para um estudo a respeito do comportamento do transporte de cargas através delas e suas influências sobre as características varistoras e o respectivo desenvolvimento microestrutural.

Os dopantes utilizados foram escolhidos devido às seguintes características: o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é responsável pela intensificação da característica não-ôhmica e eleva a densificação do material, sendo usado como dopante tanto em varistores à base de  $\text{ZnO}$  quanto de  $\text{SnO}_2$ ; o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  devido ao seu bom desempenho na formação de uma estrutura básica mais homogênea (rede de camadas intergranulares) em sistemas à base de  $\text{ZnO}$ , proporcionando elevada densificação (sendo ele o agente promotor de formação de fase líquida durante a sinterização do sistema  $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ); e o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  que influencia no transporte de carga pelo grão e contorno de grão e na formação da barreira de potencial em sistemas à base de  $\text{SnO}_2$ .

Os raios iônicos dos componentes do sistema sob estudo, estão relacionados na tabela 5.

Tabela 5 Raios iônicos dos elementos metálicos [19].

<b>Íons</b>	<b>Raio iônico (nm)</b>
$\text{Zn}^{2+}$	0,074 (+2)
$\text{Sn}^{4+}$	0,070 (+4)
$\text{Pr}^{3+}, \text{Pr}^{4+}$	0,109 (+3), 0,092 (+4)
$\text{Ta}^{5+}$	0,064 (+5)
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	0,074 (+2), 0,063 (+3)

Como pode ser observado na tabela 3, o Sn e o Zn apresentam raios iônicos semelhantes, um dos fatores para serem escolhidos como base do sistema cerâmico estudado. O praseodímio possui raio iônico superior ao do Sn e ao do Zn e, por esse motivo, esse dopante deve ser encontrado segregado nos contornos de grãos. Já o tântalo e cobalto, por apresentarem raios iônicos próximos ao do zinco e do estanho, dependendo do estado de oxidação, podem formar solução sólida com os mesmos difundindo-se para os cerne dos grãos ou se mantendo no contorno de grão, resultando assim em propriedades diferentes entre cerne e contorno de grão (principalmente quanto a não-linearidade). Particularmente o Co, em função da coexistência ou equilíbrio entre dois estados de oxidação, apresenta um caráter anfótero, podendo ser

encontrado tanto como dopante dos grãos quanto da região de contornos de grão.

Com relação à notação geral representada pela equação 29, a tabela 6 apresenta todos os sistemas de cerâmicas varistoras estudados ao longo desta tese.

Tabela 6 Composição química dos sistemas de cerâmicas varistoras estudados

Designação	Composição química (%mol)
<b>Sistemas com matrizes separadas</b>	
48h-ZCP <sub>μm</sub>	98,5.ZnO+1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (micrométrico) - 48h de moagem
48h-SCTa <sub>μm</sub>	98,95.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico) - 48h de moagem
<b>Sistemas sem dopantes</b>	
ZS <sub>μm</sub>	50.ZnO + 50.SnO <sub>2</sub> (micrométrico)
<b>Sistemas incompletos</b>	
ZSC <sub>μm</sub>	49,5.ZnO+49,5.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (micrométrico)
ZSCP <sub>μm</sub>	49,25.ZnO+49,25.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (micrométrico)
<b>Sistemas completos</b>	
ZSCPTa <sub>μm</sub>	49,225.ZnO+49,225.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico)
48h-ZSCPTa <sub>μm</sub>	49,225.ZnO+49,225.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico) - 48h de moagem
<b>Sistemas completos sinterizados</b>	
ZSCPTa <sub>μm</sub> - 1	49,225.ZnO+49,225.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico) – ciclo 1
ZSCPTa <sub>μm</sub> - 2	49,225.ZnO+49,225.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico) – ciclo 2
48h-ZSCPTa <sub>μm</sub> -2	49,225.ZnO+49,225.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico) – 48h de moagem - ciclo 2
48h-ZSCPTa <sub>μm</sub> -3	49,225.ZnO+49,225.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico) – 48h de moagem - ciclo 3
48h-ZSCPTa <sub>μm</sub> -4	49,225.ZnO+49,225.SnO <sub>2</sub> +1.Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +0,5.Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> +0,05.Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (micrométrico) – 48h de moagem - ciclo 4

### 3.2. Equipamentos

Seguem abaixo a relação dos equipamentos utilizados nas diferentes etapas desta tese, tanto na etapa de produção das pastilhas varistoras (processamento cerâmico) quanto os relacionados às técnicas de análise e caracterização microestrutural e elétrica dos varistores.

1. Moinho de bolas Pulverisette 6 Fritsch, com jarros e corpos moedores de zircônia estabilizada de elevada densidade;
2. Balança analítica Ohaus Adventurer;
3. Prensa hidráulica Carver, modelo: C;
4. Forno caixa Lindberg/Blue, modelo: Box Furnace;
5. Forno tubular Lindberg/Blue, modelo: 732;
6. Difratorômetro de Raios-X, PANalytical, modelo X'pert pro;
7. Equipamentos de análise térmica: termogravimétrica e termodiferencial; Termogravimetric Analyzers SDT Q600 TA instruments;
8. Dilatômetro Netzsch STA 402/409 E;
9. Microscópio Eletretônico de Varredura, Zeiss, modelo EVO;
10. Impedancímetro Agilent 4294A (40Hz-110Hz)
11. Eletrometros Keithley modelos 616 e 6517A;
12. Fontes de Tensão Tectrol TCSY/TCA;
13. Osciloscópio Tektronix modelo 577.

### 3.3. Métodos

Segue, na figura 24, o fluxograma representando a metodologia empregada na produção e caracterização das cerâmicas varistoras nesta tese.

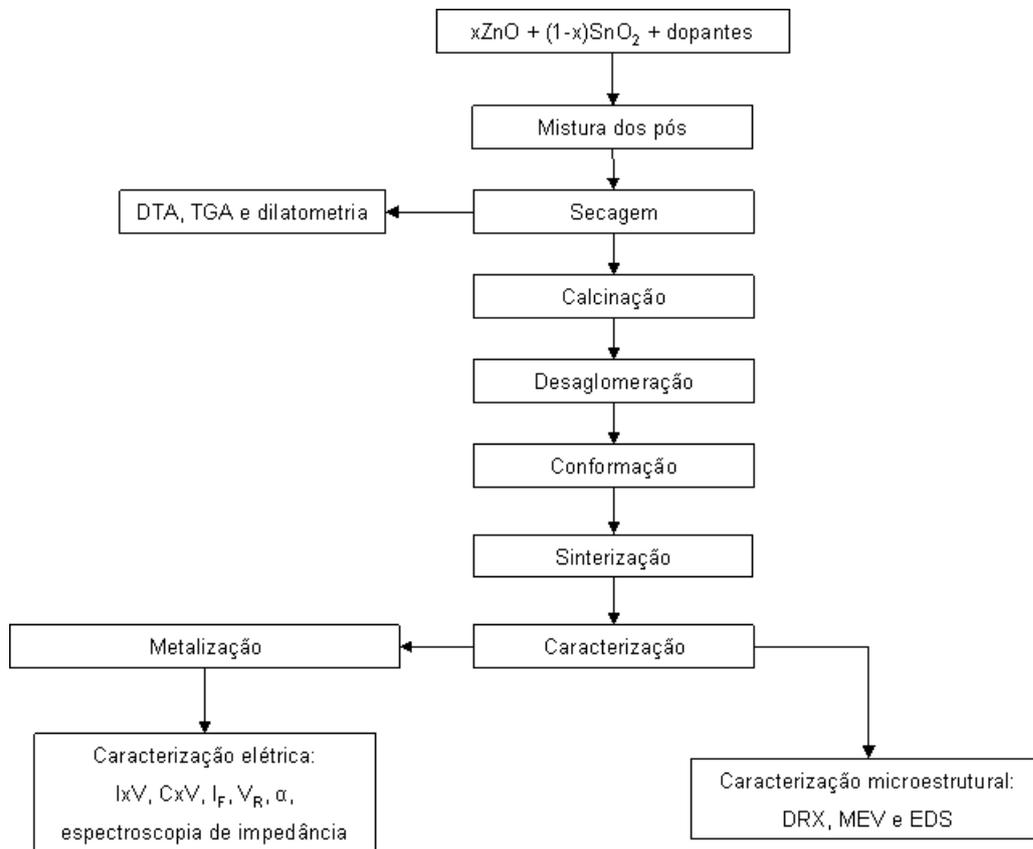


Figura 24 Fluxograma da metodologia utilizada na obtenção e caracterização das cerâmicas varistoras estudadas nesta tese.

### 3.3.1. Processamento cerâmico

Para a obtenção das peças cerâmicas (amostras) utilizadas neste estudo foi empregado o método cerâmico convencional, que consiste na mistura das quantidades adequadas dos pós dos óxidos metálicos que entram na composição de cada cerâmica varistora. Primeiramente os óxidos foram pesados e depositados em gral de ágata, onde foram misturados por 30 min no intuito de obter homogeneidade. Após a homogeneização, a mistura foi colocada no moinho de bolas para uma mistura exaustiva de 48 h, com o uso de álcool isopropílico. Para a mistura no moinho de bolas foi utilizada a proporção mássica de 1/10 entre pó cerâmico e corpos moedores. Foram preparadas duas bateladas de 50g cada uma.

Cada mistura (formulação) umidificada obtida na etapa anterior passou pelo processo de secagem em forno tubular (90 °C por 2 h). Uma alíquota do pó seco foi levada para análise de DTA (análise térmica diferencial) e TGA (análise termogravimétrica) para ser verificada a temperatura adequada de sinterização. Outra alíquota foi reservada para a dilatométrica (realizada a uma taxa de aquecimento constante e igual a 5 °C/min), com intuito de obter um maior entendimento sobre os mecanismos de sinterização e de densificação envolvidos no processo. A dilatométrica fornece a taxa retração linear normalizada sofrida pela amostra durante o tratamento térmico, porém é realizada uma conversão desta taxa de retração linear em taxa de densificação normalizada (ou grau de densificação). Tal conversão só foi possível a partir de trabalhos propostos por Su e Johnson e colaboradores.

Na pesquisa realizada por Su e Johnson [147, 148] a partir dos desenvolvimentos de Hansen [149] e colaboradores realizou a conversão da taxa de retração linear em taxa de densificação normalizada. Os autores obtiveram a seguinte expressão, como mostra a equação 30.

$$\Phi(\tilde{n}) = \Theta(t, T) \quad (30)$$

A função  $\Phi(\tilde{n})$  representa os parâmetros intrínsecos (materiais, microestruturais), sendo dada por (equação 31):

$$\Phi(\tilde{n}) = \frac{k_B}{\gamma \Omega_o D_o \rho_o} \int \frac{d_G^n(\tilde{n})}{3\Gamma(\tilde{n})} d\tilde{n} \quad (31)$$

Já a função  $\Theta(t,T)$  representa o conjunto de parâmetros cinéticos (temporais) e térmicos (energéticos), como mostra a equação 32.

$$\Theta(t,T) = \int_{t=0}^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) dt \quad (32)$$

Nas equações acima,  $\rho$  é a densidade relativa,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\gamma$  é a energia superficial (ou interfacial),  $\Omega_0$  é o volume atômico,  $d_G$  é o tamanho médio de grão,  $n$  é um parâmetro que define a predominância de um certo mecanismo de transporte de massa,  $Q_s$  é a energia de ativação aparente para o processo de sinterização (para todo o processo de sinterização, e não apenas para os estágios iniciais),  $t$  é o tempo,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $D_0$  é o coeficiente de difusão, que pode assumir um valor  $D_{V0}$  para difusão via reticulado cristalino ou  $D_{CG0}$  para difusão via contornos de grão.  $\Gamma$  é um parâmetro de escala que é função da densidade e dos mecanismos predominantes que resultam na densificação do material (também podendo assumir valores diferentes conforme a difusão seja predominantemente via reticulado cristalino ou via contornos de grão).

A ligação entre os fatores geométricos e a densidade (ou grau de densificação) é obtida através da equação 33.

$$\rho(t) = \frac{\left(1 + \frac{(L_f - L_i)}{L_i}\right) \left(1 + \frac{(d_f - d_i)}{d_i}\right)^2}{\left(1 + \frac{\Delta L(t)}{L_i}\right) \left(1 + \left[\frac{(d_f - d_i)L_i}{(L_f - L_i)d_i}\right] \frac{\Delta L(t)}{L_i}\right)^2} \tilde{n}_f \quad (33)$$

Onde  $L_i$  e  $L_f$  são, respectivamente, os comprimentos inicial e final das amostras;  $d_i$  e  $d_f$  são, respectivamente, os diâmetros inicial e final das amostras;  $\Delta L = L_f - L_i$ .

Com base nesta abordagem [150-152] pode-se então equacionar a relação entre os fatores geométricos com os microestruturais equação 34:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{3\Omega_0 \tilde{D}_0 \Gamma(\tilde{n})}{k_B d_G^n(\tilde{n})} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \quad (34)$$

Em seguida, passou pela etapa de calcinação (800 °C por 1h, taxa de aquecimento 5 °C/min), para se obter uma composição química adequada para as etapas seguintes de produção da pastilha varistora.

Após esta etapa cada mistura foi cominuída e homogeneizada em gral de ágata e passou por um processo de conformação através da prensagem uniaxial a seco em uma matriz de aço, que consistiu de um ciclo de prensagem lento, com um patamar de repouso ( $\pm 30$  s) a cada adição de 1 ton na pressão e um tempo maior de repouso ( $\pm 2$  min) na pressão máxima (4 ton), seguido de uma liberação lenta da pressão. A quantidade de pó usada na conformação de cada pastilha foi de aproximadamente 0,900 g ( $\pm 0,005$  g).

A sinterização das pastilhas obtidas após a conformação do pó cerâmico (corpo a verde) foi realizada em forno tipo caixa sob atmosfera normal (ar). Foram utilizados sete tipos diferentes de ciclos de sinterização, como mostra a figura 25.

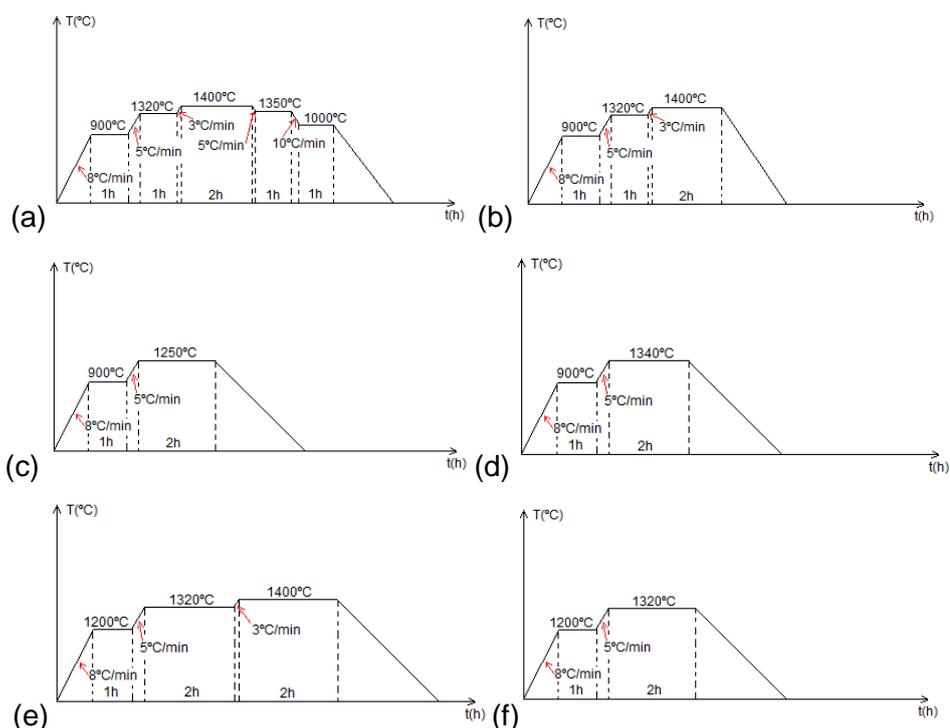


Figura 25 Ciclos de sinterização utilizados nesta tese: (a) ciclo 1, (b) ciclo 2, (c) ciclo 3, (d) ciclo 4, (e) ciclo do Sn e (f) ciclo do Zn.

Todos estes ciclos foram utilizados com o intuito de se obter uma maior compreensão acerca do desenvolvimento da microestrutura, durante a etapa de sinterização, da cerâmica varistora com composição química estudada nesta tese (equação 29). Alíquotas de cada amostra sinterizada foram analisadas por

difração de raios-X (DRX) para identificação das fases formadas durante a sinterização. As pastilhas obtidas e utilizadas na caracterização elétrica e microestrutural possuem uma espessura média de 1,6 mm, um diâmetro médio de 12,6 mm e uma área de seção reta média de 1,25 cm<sup>2</sup>.

### 3.3.2. Caracterização microestrutural e elétrica

Com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram estudadas as características microestruturais: grãos, fases intergranulares, tipos de junções, precipitados e porosidade. A técnica de EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia) foi utilizada para verificar a composição química elementar pontual e por mapeamento. Foram realizadas medidas de tamanho médio de grão e espessura da fase intergranular através das fotomicrografias.

A caracterização elétrica das pastilhas foi realizada depois de adequada preparação das pastilhas, que consistiu no lixamento até a obtenção de faces paralelas e recobrimento das superfícies das pastilhas com tinta condutora à base de prata (56-62% de prata finamente granulada), fixação das conexões condutoras (fios de cobre estanhados), e aplicação de colarinho isolante constituído por esmalte (vidrado) sem pigmentos metálicos, como mostrado na figura 26.



Figura 26 Pastilhas preparadas para a caracterização elétrica.

Foram preparadas sete pastilhas de cada amostra, como pode ser observado na figura 26. Para garantir que os resultados obtidos poderiam ser

reproduzidos, foram preparadas duas bateladas no moinho de bolas e mantido todo o processamento cerâmico para cada amostra.

Depois da preparação das amostras foram obtida as curvas  $V \times I$  e  $C \times V$  e destas curvas foram retirados os parâmetros característicos de um varistor: tensão de chaveamento, coeficiente de não-linearidade e corrente de fuga. A espectroscopia de impedância foi utilizada para verificar a diferença entre as características elétricas das diferentes junções e microestruturas formadas, ou seja, estudar a cinética do comportamento eletrotérmico.

Em heterojunções macroscópicas  $ZnO/SnO_2$  foi realizada caracterização elétrica com objetivo de comparar o comportamento de transporte de carga com o das homo e heterojunções no sistema policristalino (pastilhas cerâmicas).

Foram obtidas as curvas  $V \times I$  e  $C \times V$  e, a partir destas informações, foram determinados parâmetros eletrotérmicos relevantes. Os parâmetros elétricos que determinam o comportamento varistor foram determinados a partir dos gráficos da tensão versus corrente elétrica. O coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) foi calculado mediante regressão linear dos pontos da curva  $V \times I$  entre  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , ou seja, na zona de transição entre o comportamento ôhmico e não-ôhmico. O campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) foi obtido como sendo o campo elétrico a uma densidade de corrente de  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  (80% do ponto de transição) enquanto que  $J_f$  a corrente de fuga ( $J_f$ ) definida como a corrente que atravessa a amostra num campo elétrico de 80% do campo elétrico de ruptura.

A partir das curvas  $C \times V$  foram extraídos parâmetros como altura da barreira de potencial, espessura da camada de depleção e concentrações de doadores e de estados espaciais utilizando a análise de Mott-Shottky [150-152], como mostram as equações 35 e 36.

$$\left( \frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0} \right)^2 = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0 N_d} (\phi + V) \quad (35)$$

$$N_{ES} = \left( \frac{2N_d\epsilon_r\epsilon_0\phi}{q} \right)^2 \quad (36)$$

Onde  $C$  é a capacitância por unidade de área de um contorno de grão sob uma tensão,  $C_0$  é o valor de  $C$  quando  $V$  é nulo,  $q$  é a carga elétrica elementar,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_r$  permissividade elétrica do

material,  $N_D$  a concentração de doadores,  $\Phi$  a altura da barreira de potencial,  $V$  tensão aplicada e  $N_{ES}$  a concentração de estados espaciais.

Considerando-se que as propriedades não-ôhmicas dos varistores à base de ZnO e SnO<sub>2</sub> devem-se à presença de barreiras de potencial do tipo Schottky nos contornos de grãos, resultantes da separação de cargas em que estados interfaciais negativos nos contornos de grãos são contrabalançados por estados positivos na camada de depleção, provocando o aparecimento da barreira de potencial, cuja altura é dada pela equação 37.

$$\phi = \frac{e^2 N_{ES}^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 N_D} \quad (37)$$

A largura da barreira de potencial é determinada pela equação 38.

$$\omega = \frac{N_{ES}}{2N_D} \quad (38)$$

A concentração de doadores ( $N_d$ ) é obtida a partir da regressão dos dados, como componente do coeficiente angular da curva  $C \times V$ .

Toda a preparação das amostras e as análises de difração de raios-X, análise térmica, MEV, EDS e análise elétrica foram realizadas no CEPTEL (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica). Já a análise de dilatométrica foi realizada na UFSCAR (Universidade Federal de São Carlos).