

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

JULIANE RUTCKEVISKI CIÓRCERO

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE Nb_2O_5 POR Sb_2O_3 E
EFEITO DA CALCINAÇÃO SOBRE A
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE
VARISTORES DE SnO_2**

PONTA GROSSA

2011

JULIANE RUTCKEVISKI CIÓRCERO

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE Nb_2O_5 POR Sb_2O_3 E
EFEITO DA CALCINAÇÃO SOBRE A
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE
VARISTORES DE SnO_2**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro

PONTA GROSSA

2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

C576e Ciórcero, Juliane Rutkeviski
Estudo da substituição de Nb_2O_5 por Sb_2O_3 e efeito da calcinação sobre a microestrutura e propriedades elétricas de varistores de SnO_2 / .
Juliane Rutkeviski Ciórcero. Ponta Grossa, 2011.
85f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro

1. Propriedades elétricas 2. Varistor. 3. Calcinação. 4. SnO_2 .
5. "Spray-dryer". 6. Sb_2O_3 . I. Pianaro, Sidnei Antônio. II. T.

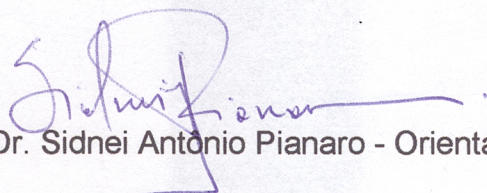
CDD: 620.11

JULIANE RUTCKEVISKI CIÓRCERO

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE Nb_2O_5 POR Sb_2O_3 E
EFEITO DA CALCINAÇÃO SOBRE A
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE
VARISTORES DE SnO_2**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 19 de Dezembro de 2011.



Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro - Orientador

Doutor em Química

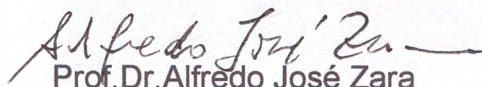
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

Doutor em Química

Pesquisador- PNPd/CAPES



Prof. Dr. Alfredo José Zara

Doutor em Ciências

Universidade Estadual de Ponta Grossa

*Dedico este trabalho a minha mãe Eliana Rutckeviski
que me cuidou, me deu carinho, compreensão, e
amor por todos esses anos, que são os
responsáveis por tudo que hoje realizo.*

AGRADECIMENTOS

- Primeiro a Deus por me capacitar para realizar meus objetivos.
- Ao Professor Sidnei Antônio Pianaro, não só pela confiança, incentivo, e orientação, mas em especial pela sua amizade, minha eterna gratidão e admiração.
- Aos meus pais Eliana Rutckeviski e Carlos Ciórcero Junior pela vida, e por sempre acreditarem em mim, meu eterno amor.
- As minhas irmãs Liana e Roberta por existirem, e me mostrarem muitas vezes o que insisto em não acreditar.
- Aos professores, Sergio, Alfredo, Carlos, Adriana, Milton, Márcio, pelo pronto atendimento sempre que solicitado e em especial pela amizade que levarei para sempre.
- Aos meus mais amigos, confidentes e irmãos, George, Raphael, Francis, Aldo, Gracielle, Daniel, Gislaine, Elaine, Paulinho, Eleomar, minha eterna amizade.
- A todos que foram mais que especiais, durante esses anos, meus tios: Renata, Carlos, Ida, Aroldo, meus primos: Jorel, Lara, Amanda, Marco, minha vó Eli, minha sobrinha Amanda, meu cunhado Adriano e a querida Selma, por estarem em minha vida e fazerem - lá mais bela.
- Agência Financiadora CAPES.

PUBLICAÇÕES

- CIÓRCERO, J.R.; PIANARO, S. A.; BACCI, G.; ZARA, A. J. ; TEBCHERANI, S. M.; LONGO, E. . Influence of the concentration of Sb_2O_3 on the electrical properties of SnO_2 varistors. Journal of Materials Science. Materials in Electronics, v. 22, p. 679-683, 2011.DOI:10:1007/10854-010-0195-7.

- CIÓRCERO, J. R.; PIANARO, S. A.; BACCI,G. ; TEBCHERANI, S. M. ; ZARA, A. J. . Influência da concentração de Sb_2O_3 nas propriedades elétricas de varistores de SnO_2 . In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá,SP.

- CIÓRCERO, J. R.; BACCI,G. ; TEBCHERANI, S. M. ; ZARA, A. J. ; PIANARO, S. A. Análise das propriedades elétricas de cerâmicas varistoras a base de SnO_2 , dopadas com Sb_2O_3 . VIII Encontro de pesquisa; II Simpósio de pós-graduação, 2009, Ponta Grossa.

- CIÓRCERO J. R.; PIANARO, S. A.; KOVALESKI, J. L.; TEBCHERANI, S. M. ; KUBASKI, E. T.; SILVA, S. C.. Processo rápido e de baixo custo para determinação de enxofre em alimentos e fertilizantes utilizando o método espectrofotométrico. 2011 (Patente). Protocolo INPI N° 15110001054.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se sistematicamente a substituição do Nb_2O_5 por Sb_2O_3 na composição de um sistema varistor ternário e estudo da calcinação de sistemas binários e multicomponentes e sua relação microestrutura-propriedade elétricas. Na Parte I do trabalho, estudo da substituição do Nb_2O_5 por Sb_2O_3 , as composições foram preparadas via processamento cerâmico convencional e secadas via "spray-dryer". A conformação foi realizada a 25 MPa e a sinterização foi realizada a $1350^\circ C$ por 2 horas. Com o aumento da concentração de Sb_2O_3 o comportamento não linear da cerâmica foi reduzido, acompanhado da redução do campo elétrico de ruptura e aumento da corrente de fuga. Com o aumento da concentração de Sb_2O_3 de 0,05% para 0,5% em mol, as amostras apresentaram-se mais porosas, sugerindo que concentrações mais elevadas de Sb_2O_3 diminuem a taxa de sinterização. Esta diminuição foi associada ao aumento da concentração de vacâncias de estanho que conduz a processos não densificantes. Na parte II, estudou-se a influência da calcinação ($700^\circ C$, $1000^\circ C$ e $1200^\circ C$) de sistemas binários e multicomponentes. As composições foram preparadas pelo método convencional, com a adição do processo de calcinação. As amostras foram conformadas a 75 MPa e sinterizados a $1300^\circ C$ para os sistemas calcinados a $1200^\circ C$ e $1300^\circ C$ e $1350^\circ C$ por 2 horas para os sistemas calcinados a $700^\circ C$ e $1000^\circ C$. Alguns sistemas estudados apresentaram a fase cassiterita associada a fase SnO. Com a adição de dopantes ocorreu um aumento na densidade dos sistemas e o aumento da temperatura de sinterização também levou a um leve aumento na densidade. A adição de cromo aos sistemas calcinados a $700^\circ C$ e $1000^\circ C$ levou a uma diminuição do campo elétrico de ruptura, com exceção dos sistemas, $99,5\%+0,5\%Sb_2O_3 + 0,5\% Co_3O_4$ e $99,5\%+0,5\%Sb_2O_3 + 0,5\% Co_3O_4$ (excesso) + $0,05\% Cr_2O_3$ (excesso), onde ocorreu a diminuição do campo elétrico de ruptura com a adição de cromo, podendo isto ser explicado através de suas densidades. Todas as amostras calcinadas a $1200^\circ C$, independentemente da composição, apresentaram microestrutura muito semelhantes, apresentaram alta porosidade e pequeno tamanho de grão. A amostra que apresentou o melhor comportamento varistor, com menor corrente

de fuga foi a FCC25% (75% da formulação varistora, 99,4%SnO₂.0,5%Co₃O₄. 0,05%Nb₂O₅.0,05%Cr₂O₃ e 25% da formulação condutora, 99,0%SnO₂. 0,5%Co₃O₄. 0,5%Sb₂O₃).

Palavras –chave: *Propriedades elétricas, Varistor, calcinação, SnO₂, “Spray-dryer”, Sb₂O₃.*

ABSTRACT

Study of substitution of Nb₂O₅ by Sb₂O₃ and the effect of calcination on the microstructure and electrical properties of SnO₂ - based Varistors.

This work studied systematically the substitution of Nb₂O₅ by Sb₂O₃ in composition of a ternary varistor system and study of calcination of binary and multi-component systems and their relationship microstructure-electric property. In part I of the work, study of substitution of Nb₂O₅ by Sb₂O₃, the compositions were prepared by conventional ceramic processing and dried by "spray-dryer". Pellets were produced at 25 MPa and sintering was produced at 1350°C/ 2h. Increasing the concentration of Sb₂O₃, the nonlinear behavior of ceramics was reduced, accompanied by the reduction of the breakdown electric field and increased leakage current. With increasing concentration of 0.05% Sb₂O₃ to 0.5% (mol%), the samples were more porous, suggesting that higher concentrations of Sb₂O₃ decreases the rate of sintering. This decrease was linked to the increased concentration of tin vacancies that leads to non-densifying processes. In part II, was studied the influence of calcination (700°C, 1000°C and 1200°C) of binary and multi-component systems. The compositions were prepared by the conventional method, with the addition of the calcination process. The samples were comformed at 75 MPa and sintered at 1300°C for systems calcined at 1200°C and 1300°C, and at 1350°C for systems calcined at 700°C and 1000°C. Some studied systems have showed cassiterite phase associated to the SnO phase. With the addition of dopants, there was an increase in density of the systems, and the increase in temperature of sintering also led to a slight increase in density. The addition of chromium to systems calcined at 700°C and 1000°C led to a decrease in the breakdown electric field, with the exception of the systems 99.5% +0.5% Sb₂O₃ + 0.5% Co₃O₄ e 99.5% +0.5% Sb₂O₃ + 0.5% Co₃O₄ (excess) + 0.05% Cr₂O₃ (excess), where there was a decrease of breakdown electric field with the addition of chromium, and this can be explained because of their densities. All samples calcined at 1200°C regardless of the composition, showed very similar microstructure, high porosity

and small grain size. The sample that presented the best varistor behavior with the lower leakage current was the FCC25% (75% of varistor formulation, 99,4%SnO₂. 0,5%Co₃O₄. 0,05%Nb₂O₅. 0,05%Cr₂O₃ and 25% of conductive formulation, 99,0%SnO₂. 0,5%Co₃O₄. 0,5%Sb₂O₃).

Keywords: Electrical Properties, Varistors, Calcination, SnO₂, *Spray-dryer*, Sb₂O₃.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 Estrutura cristalina do SnO ₂	20
FIGURA 3.2 Representação esquemática da curva característica do varistor.....	24
FIGURA 3.3 Microestrutura de um varistor policristalino.....	26
FIGURA 3.4 Modelo proposto para explicar a formação das barreiras de potencial nos contornos de grão - dupla barreira Schottky.....	28
FIGURA 3.5 Representação da atomização via “spray dryer”	32
FIGURA 4.1 Diagrama de blocos do processamento dos materiais.....	38
FIGURA 4.2 Diagrama de blocos do processamento das composições calcinadas SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	41
FIGURA 4.3 Diagrama de blocos processamento de varistores a base de SnO ₂ : sistemas multicomponentes calcinados.....	44
FIGURA 5.1 Micrografias através do MEV com diferentes ampliações mostrando a característica dos grânulos do pó atomizado via “spray-dryer”. (a) Ampliação 600 X; (b) Ampliação 2400 X e (c) Ampliação 24.000 X.....	46
FIGURA 5.2 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb _{0,05}	48
FIGURA 5.3 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb _{0,10}	48
FIGURA 5.4 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb _{0,3}	49
FIGURA 5.5 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb _{0,50}	49

FIGURA 5.6 Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas a 1350°C/2horas (a) SCSb0,05 (b) SCSb0,10 (c) SCSb0,30; (d) SCSb0,50.....	50
FIGURA 5.7 Caracterização elétrica J x E dos varistores com diferentes concentrações de Sb ₂ O ₃	51
FIGURA 5.8 Parâmetros físicos dos varistores obtidos a partir da curva característica J x E, para diferentes concentrações de Sb ₂ O ₃	52
FIGURA 5.9 Curvas de distribuição granulométrica dos pós calcinado dos sistemas FC100, FC100Co, FC1000CoCr.....	55
FIGURA 5.10 Curvas de distribuição granulométrica dos pós calcinado dos sistemas FC700Co, FC700CoCr.....	56
FIGURA 5.11 Micrografias dos sistemas FC700A e FC700B.....	57
FIGURA 5.12 Micrografias dos sistemas: (a) FC1000A e (b) FC1000B.....	58
FIGURA 5.13 Micrografias dos sistemas (a) FC700CoA e (b) FC700CoB.....	58
FIGURA 5.14 Micrografias dos sistemas (a) FC1000CoA e (b) FC1000CoB.....	59
FIGURA 5.15 Micrografias dos sistemas (a) FC700CoCrA e (b) FC700CoCrB.....	60
Figura 5.16 Micrografias dos sistemas (a) FC1000CoCrA e (b) FC1000CoCrB.....	60
FIGURA 5.17 Difratoograma de raios X dos sistemas (a) FC700A, (b) FCCo700A e (c) FCCoCr700A.....	61
FIGURA 5.18 Difratoograma de raios X dos sistemas FC700B, FCCo700B, FCCoCr700B.....	61

FIGURA 5.19 Difratoograma de raios X dos sistemas FC1000A, FCCo1000A, FCCoCr1000A.....	62
FIGURA 5.20 Difratoograma de raios X dos sistemas FC1000B, FCCo1000B, FCCoCr1000B.....	63
FIGURA 5.21 Caracterização elétrica J x E dos sistemas (a) FC700CoA e (b) FC700CoCrA.....	65
FIGURA 5.22 Caracterização elétrica J x E dos sistemas (a) FC700CoB e (b) FC700CoCrB.....	65
FIGURA 5.23 Caracterização elétrica J x E dos sistemas (a) FC1000CoA e (b) FC1000CoCrA.....	66
FIGURA 5.24 Caracterização elétrica J x E dos sistemas (a) FC1000CoB e (b) FC1000CoCrB.....	66
FIGURA 5.25 Efeito da calcinação sobre o sistema varistor (FCSCNbCr) e o sistema condutor (FCSCSb).....	67
FIGURA 5.26 Efeito da calcinação sobre a mistura das formulações condutoras (FCSCSb) e varistoras (FCSCNbCr) na proporções representadas no gráfico.....	68
FIGURA 5.27 Micrografia do sistema 95%(FCSCNbCr) e 5%(FCSCSb).....	69
FIGURA 5.28 Micrografia do sistema 90%(FCSCNbCr) e 10%(FCSCSb).....	70
FIGURA 5.29 Micrografia do sistema 85%(FCSCNbCr) e 15%(FCSCSb).....	70
FIGURA 5.30 Micrografia do sistema 80%(FCSCNbCr) e 20%(FCSCSb).....	71
FIGURA 5.31 Micrografia do sistema 75%(FCSCNbCr) e 25%(FCSCSb).....	71

FIGURA 5.32	Micrografia do sistema 70%(FCSCNbCr) e 30%(FCSCSb).....	72
FIGURA 5.33	Micrografia do sistema 65%(FCSCNbCr) e 35%(FCSCSb).....	72
FIGURA 5.34	Micrografia do sistema 60%(FCSCNbCr) e 40%(FCSCSb).....	73
FIGURA 5.35	Micrografia do sistema 55%(FCSCNbCr) e 45%(FCSCSb).....	73
FIGURA 5.36	Micrografia característica do sistema 95% (FCSCNbCr) e 5% (FCSCSb) com polimento e tratamento térmico.....	75
FIGURA 5.37	Micrografia característica do sistema 80% (FCSCNbCr) e 20% (FCSCSb) com polimento e tratamento térmico.....	75
FIGURA 5.38	Micrografia característica do sistema 60% (FCSCNbCr) e 40% (FCSCSb) com polimento e tratamento térmico.....	76
FIGURA 5.39	Micrografia característica do sistema 55% (FCSCNbCr) e 45% (FCSCSb) com polimento e tratamento térmico.....	76
FIGURA 5.40	Difratograma de raio X das amostras sinterizadas a 1350°C/2horas (a)FCC5% (b) FCC10%(c)FCC15% (d)FCC20% (e) FCC25% (f) FCC30% (g) FCC35% (h) FCC 40% (i) FCC 45%.....	77
FIGURA 5.41	Caracterização elétrica J x E dos varistores com diferentes concentrações das formulações condutoras (FCSCSb) e varistoras (FCSCNbCr) nas proporções representadas no gráfico.....	78
FIGURA 5.42	Parâmetros físicos dos varistores com diferentes concentrações das formulações condutoras (FCSCSb) e varistoras (FCSCNbCr) nas proporções representadas no gráfico.....	79

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1 Composição das amostras em estudo.....	43
TABELA 5.1 Simbologia das composições do sistema SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ calcinado.....	54
TABELA 5.2 Densidades relativas dos corpos sinterizados.....	56
TABELA 5.3 diâmetro a 50% e diâmetro médio das amostras obtidas por análise granulométrica.....	68
TABELA 5.4 Densidade das formulações FCC 5% a FCC45%.....	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	19
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1 Estrutura cristalina do SnO ₂	20
3.2 Sinterização do SnO ₂	21
3.2 No estado puro.....	21
3.2.2 No estado dopado.....	21
3.3 Propriedades elétricas fundamentais	24
3.3.1 <i>Curva característica e cálculo dos parâmetros físicos do varistor</i>	24
3.4 Processamento.....	29
3.4.1 Secagem do pó via “spray-dryer”.....	29
3.4.2 Calcinação.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Técnicas experimentais.....	34
4.1.1 Análise Granulométrica (PSD – “Particle size distribution”).....	34
4.1.2 Difração de raios X	35
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4.1.4 Caracterização elétrica.....	37
4.2 Parte I - <i>Influência da concentração de Sb₂O₃ nas propriedades elétricas de varistores de SnO₂ utilizando o método de secagem de pós via “spray dryer.”</i>	37
4.3 Parte II - <i>Influência da calcinação sobre a microestrutura e propriedades elétricas de varistores de SnO₂</i>	40

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6 CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Sendo o Brasil atingido todo ano, por cerca de 100 milhões de raios com intensidade média de 40.000 ampéres, o desenvolvimento de novos sistemas varistores para uso como elemento nas redes de distribuição de energia elétrica é de grande interesse para as indústrias brasileiras [1].

Os varistores são materiais que apresentam comportamento não linear entre corrente e tensão, podendo também ser denominados de resistores variáveis ou não-ôhmicos [2]. Atuam em sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica protegendo-os de possíveis defeitos causados por sobre tensão [3]. São utilizados como dispositivos de proteção para alta tensão (para-raios) ou baixa tensão (aparelhos eletroeletrônicos), desempenhando uma importante função de limitar o nível de tensão e proteger os equipamentos.

Na década de 30, foi desenvolvido o primeiro sistema varistor policristalino não-ôhmico para alta tensão à base de carbeto de silício. Eram formados de partículas parcialmente sinterizadas de SiC. Devido às suas propriedades superiores, substituíram os retificadores de selênio, que foram desenvolvidos pela empresa Bell. Os varistores de selênio apresentavam baixos coeficientes de não-linearidade, $\alpha=5$, e foram utilizados para aplicações em baixa tensão. Matsuoka et al.,(1969), desenvolveu um sistema para utilização em alta tensão à base de ZnO, com um alto coeficiente de não-linearidade ($30 \leq \alpha \leq 50$), baixa corrente de fuga e alta dissipação de energia [4].

Outros varistores estudados na literatura são à base de titanato de estrôncio (SrTiO_3) [5], óxido de titânio (TiO_2) [6] e óxido de tungstênio (WO_3) [7], porém o coeficiente de não-linearidade destes óxidos são muito baixos, geralmente entre 2 e 12.

O varistor à base de SnO_2 , objeto do presente estudo, foi desenvolvido em 1995 no Brasil por Pianaro e colaboradores [8]. A composição básica era formada pelo SnO_2 dopado com CoO. A partir da adição de dopantes como Nb_2O_5 e Cr_2O_3 , foi obtido comportamento varistor com $\alpha=41$ e $E_r=4000$ V/cm, valores similares ao

varistor de óxido de zinco comercial [8-10]. O sistema varistor à base de SnO_2 possui algumas vantagens frente aos varistores comerciais a base de ZnO , como a presença de uma única fase, a cassiterita [11,12], o que facilita o estudo da função dos óxidos dopantes, já que nas cerâmicas varistoras à base de ZnO , por serem formadas por um sistema microestrutural polifásico, o estabelecimento do papel específico de cada dopante sobre a formação da microestrutura e, por conseqüência, sobre as propriedades elétricas é mais complexo [13]. O sistema varistor à base de SnO_2 , pode também apresentar elevada quantidade de barreiras efetivas (85%) comparativamente ao sistema à base de ZnO que apresenta cerca de (30%). Outra vantagem do varistor de SnO_2 que pode ser destacada frente ao varistor de ZnO é sua composição química mais simples, necessitando de uma menor quantidade de dopantes para se obter propriedades similares a dos varistores de ZnO multicomponentes. Além disso, possuem maior resistência quanto à degradação química e elétrica, sem contar que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cassiterita [1,9,12].

2 OBJETIVOS

- Estudar a substituição do Nb_2O_5 por Sb_2O_3 na formulação de varistores à base de SnO_2 ;
- Aplicar o processo de secagem do pó via "spray-dryer" e caracterizar os grânulos resultantes de composições varistoras à base de SnO_2 ;
- Estudar diferentes variáveis de processos de calcinação, para obtenção da composição cerâmica varistora à base de SnO_2 ;
- Caracterização das propriedades varistoras visando a obtenção de campo elétrico de ruptura mais baixos do que composições tradicionais multicomponentes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Estrutura cristalina do SnO_2

O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor do tipo n, com estrutura cristalina do tipo rutilo, e densidade teórica igual a $6,95 \text{ g/cm}^3$ [14]. A célula unitária é formada por um átomo de estanho central rodeado por seis átomos de oxigênio enquanto que o átomo de oxigênio é rodeado por três átomos de estanho, como vizinhos mais próximos, nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero, conforme figura 3.1, apresentando número de coordenação 3 para o ânion (O) e 6 para o cátion (Sn). Os parâmetros de rede determinados por Baur são: $a = 4,737 \text{ \AA}$, $b=3,190 \text{ \AA}$ e $c= 3,185 \text{ \AA}$ [15], e o raio iônico para o Sn^{+4} e o O^{2-} são $0,69 \text{ \AA}$ e $1,36 \text{ \AA}$ [4,16], respectivamente. O estrutura cristalina do SnO_2 apresenta sítios intersticiais que possibilitam a entrada de íons, facilitando o processo de difusão através da rede [16].

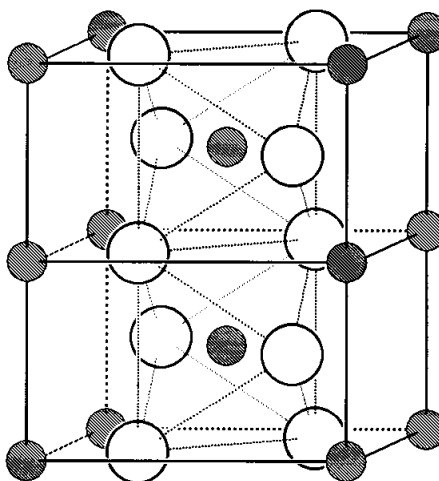
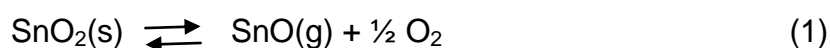


FIGURA 3.1 - Estrutura cristalina do SnO_2 [17].

3.2 Sinterização do SnO₂

3.2.1 No estado puro.

O SnO₂ quando sinterizado sem a presença de dopantes não densifica devido a predominância de mecanismos não densificantes do tipo evaporação-condensação. Devido a sua alta pressão de vapor em elevadas temperaturas, [12,18], a seguinte reação de decomposição [19] ocorre (equação 1):



Como resultado tem-se uma microestrutura porosa com pouca ou nenhuma densificação, caracterizada apenas pelo crescimento de grão e alteração na forma e tamanho dos poros.

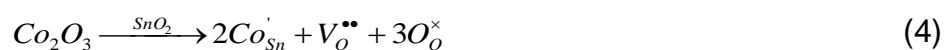
Na forma de cerâmica porosa, as propriedades sensoras são predominantes devido à grande área superficial para a absorção de gases [20,21], possuindo também outras aplicações importantes como em catalisadores, equipamentos eletro-ópticos e células fotovoltaicas [18].

3.2.2 No estado dopado

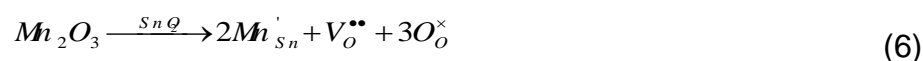
Quando é adicionado baixas quantidades de dopantes com fórmula geral MO, onde M pode ser: (Mn,Fe,Cu,Co,Zn) ao SnO₂, ocorre a densificação [22]. Estes cátions com carga de menor valência, ao substituírem o estanho na rede cristalina, criam defeitos pontuais [8,23], conforme a equação de estado sólido abaixo escrito de acordo com a notação Kröger-VinK [24].



É comumente aceito na literatura que a formação de vacâncias de oxigênio facilitam a difusão do estanho pela rede cristalina promovendo a densificação [23]. Quando adequadamente dopado, estas cerâmicas podem atingir elevada densificação, encontrando uma importante aplicação como varistores cerâmicos [11]. Quando 1,0% mol de CoO é adicionado ao SnO₂ densidades relativas próximas a 98% da densidade teórica podem ser obtidas [11]. Esta densificação pode ser explicada pela formação de solução sólida pela substituição de íons de Sn⁴⁺ por íons Co²⁺ ou Co³⁺ (equação 3 e 4) e geração de vacâncias de oxigênio, defeitos estes que proporcionam caminhos alternativos para transferência de massa durante a sinterização.



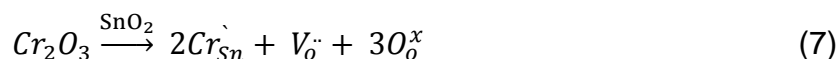
Outro exemplo seria a adição de óxido de manganês (equações 5 e 6):



Um aumento da concentração de CoO no SnO₂ permite o uso de temperaturas mais baixas na sinterização [25]. Pode-se também aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido utilizando-se atmosferas inertes na sinterização tais como argônio e hélio. Elas causam a redução de SnO₂ para SnO, como mostrado na equação 1. Por outro lado,

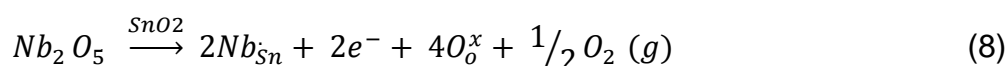
atmosferas ricas em oxigênio inibem a redução do SnO_2 , o que diminui a concentração de vacâncias de oxigênio [26].

Alguns óxidos dopantes contendo íon com carga 3+ melhoram a não linearidade do sistema, tal como observado na dopagem com Cr_2O_3 . A adição de Cr_2O_3 (íons com carga 3+) ao sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ produz um grande aumento do coeficiente de não linearidade (α), porém, quando em excesso, produzem cerâmicas altamente porosas com uma diminuição no tamanho de grão, degradando as propriedades não-ôhmicas [27]. Este aumento de α foi associado à criação de defeitos cristalinos $\text{Cr}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}$, segundo a reação:



A dependência da microestrutura com a adição de Cr_2O_3 sugere que este óxido, em concentrações superiores a 0.05% em mol esteja presente na região do contorno de grão o que dificulta a densificação do material [8]. Outros óxidos tais como o La_2O_3 e Pr_2O_3 segregam no contorno de grão e aumentam a resposta não linear da cerâmica [28].

A presença combinada de Nb_2O_5 e Cr_2O_3 , em quantidades otimizadas, melhoram as propriedades varistoras do SnO_2 , sendo o Nb_2O_5 responsável pelo aumento da condutividade elétrica dos grão, conforme a equação abaixo:



Comportamento similar foi verificado pela substituição do Nb_2O_5 por Ta_2O_5 [29]. O Sb_2O_3 foi estudado por Dhage (2003), [30] em substituição ao Nb_2O_5 onde se verificou que o óxido de antimônio age como um condutor aumentando a condutividade do óxido de estanho. Entretanto, não foi realizado até o presente

momento, um estudo sistemático da adição de diferentes concentrações deste óxido em varistores de SnO_2 .

3.3 Propriedades elétricas fundamentais

3.3.1 Curva característica e cálculo dos parâmetros físicos do varistor.

A figura 3.2 representa a curva característica de um varistor cerâmico com elevada propriedade não-ôhmica.

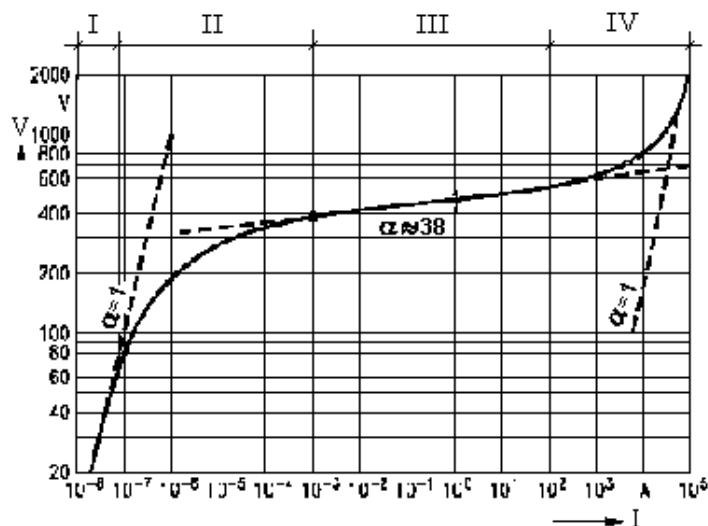


FIGURA 3.2 – Representação esquemática da curva característica do varistor [8].

Na região I, denominada região ôhmica ou linear, existe linearidade entre a corrente e a tensão e o varistor comporta-se como um resistor ôhmico e a condução elétrica é dependente da temperatura [31], sendo a propriedade isolante governada pela resistividade dos contornos de grão do material [32].

Na região II, ou de pré ruptura, é uma região de transição entre a região linear e a região de ruptura, sendo a condução elétrica nesta região também é dependente da temperatura. A corrente de fuga do varistor também é determinada nesta região, parâmetro este importante associado à degradação do material [33].

Na região III, conhecida por região de ruptura, o material funciona como um varistor propriamente dito, ou seja, sua resistência elétrica diminui drasticamente com pequenos aumentos de tensão, passando de resistivo para condutor e a condução elétrica passa a ser independente da temperatura [8].

Na região IV, ou como também denominada de região de pós ruptura, o comportamento elétrico volta a ser ôhmico sendo este comportamento associado à resistividade elétrica do interior dos grãos do varistor [34].

Os parâmetros físicos mais importantes são calculados na região III da curva característica do varistor. O coeficiente de não linearidade, α , pode ser calculado entre dois pontos nesta região pela equação abaixo:

$$E = C X J^\alpha \quad (9)$$

Aplicando-se log, tem-se:

$$\alpha = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (10)$$

Sendo I a corrente, V a tensão e C uma constante associada a resistência não linear do varistor [4,12].

Outra característica importante é o campo elétrico de ruptura que está relacionado com o número médio de barreiras de potencial por unidade de comprimento (Figura 3.3).

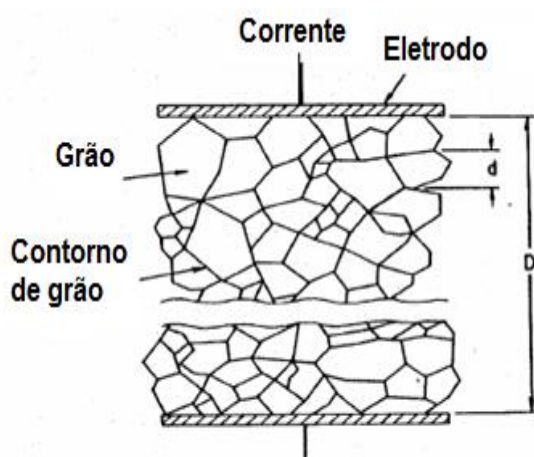


FIGURA 3.3 – Microestrutura de um varistor policristalino [1].

Quando o material está sujeito a um campo elétrico interno, surge uma queda de tensão no sentido grão-contorno de grão, sendo que essa barreira de tensão formada de acordo com a natureza do dopante é dependente da quantidade de defeitos induzida por este. Definida por v_b e expressa em volts por barreira, pode ser calculada por:

$$V_r = n \cdot V_b \quad (11)$$

Sendo a tensão de ruptura (V_r) dependente do número médio de barreiras efetivas formadas (n), variando este valor de 2 a 4 volts [32]. Levando-se em conta que o número médio de barreiras formadas no material é inversamente proporcional ao tamanho médio do grão, tem-se:

$$V_r = \frac{D \cdot X \cdot V_b}{d} \quad (12)$$

Sendo D o valor do espaçamento entre os eletrodos e d o diâmetro médio dos grãos. O valor do campo elétrico de ruptura de um varistor é que determina a aplicação destes em baixa (até 50 Volts), média (até 500 Volts) ou alta tensões (acima de 500 Volts). Para se ter um bom varistor deve-se ter uma barreira de potencial na região do contorno do grão alta e efetiva, para que os elétrons não consigam atravessar a região do contorno de grão quando é claro, um campo elétrico menor que o campo de ruptura (V_r) quando for aplicado, caso seja aplicado um campo elétrico maior que o campo de ruptura, haverá uma deformação na barreira de potencial e o material vira um condutor elétrico, na medida em que esse campo elétrico é retirado o material volta novamente a ser um isolante devido às barreiras de potencial tornarem-se novamente efetivas [20].

Para atingir um valor determinado de campo elétrico, pode-se modificar o tamanho médio de grão com o objetivo de alterar o número médio de barreiras elétricas formadas, mantendo-se a espessura constante, pode-se também realizar uma mudança na espessura da peça e permanecer com o tamanho médio de grão fixo, por exemplo, quando se aumenta o tamanho médio de grão para uma espessura fixa, ocorre a redução na tensão de ruptura devido a uma diminuição do número de barreiras por unidade de comprimento e quando se modifica o tamanho médio da amostra, sem aumentar o tamanho médio dos grãos obtêm um aumento na tensão de ruptura, pois gera um aumento no número de barreiras efetivas [27].

Sendo a maioria dos sistemas varistores a base de SnO_2 monofásicos as propriedades de condução é fundamentada em um modelo chamado dupla barreira Schottky, cujo seu princípio é que para se obter um bom varistor necessita-se da existência e de uma diferença maior quanto for possível entre um contorno de elevada resistividade associada a um grão de elevada condutividade, proposta por Pianaro (1995), [8] onde se considera apenas o efeito de uma solução sólida formada pelo SnO_2 e seus dopantes, representado na Figura 3.4, [8,33]. Este modelo é caracterizado por uma região de contorno de grão cheia de defeitos atuando como isolante com nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos e com diferença na densidade de estados eletrônicos [13].

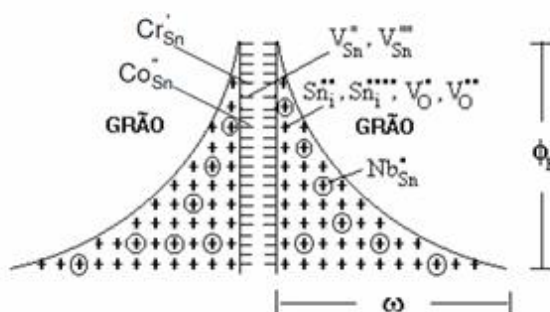


FIGURA 3.4- Modelo proposto para explicar a formação das barreiras de potencial nos contornos de grão - dupla barreira Schottky- [8].

Neste modelo observa-se uma grande concentração de cargas negativas na superfície dos grãos de SnO_2 , devido as vacâncias de estanho, substituição de íons de estanho por íons de cobalto [8].

Sabe-se que a barreira de potencial é caracterizada por uma região extremamente rica em defeitos e a presença destes defeitos altera significativamente o chamado “gap” de energia ou banda proibida estando este valor para um varistor típico de SnO_2 na ordem de 3,5 eV [35].

Devido a um aumento brusco da corrente, ocorre a perda temporária da eficiência da barreira de potencial, o que faz com que os elétrons encontrem uma pequena resistência na região de contorno de grão, favorecendo assim, a condução entre os grãos, e desta forma os elétrons podem atravessar as barreiras não efetivas gerando a corrente de fuga (I_f). A corrente de fuga é determinada como o valor da corrente que passa pelo varistor quando a tensão corresponde a 80% do valor da tensão de ruptura. Estando a corrente de fuga relacionado com a degradação do varistor [32]. A corrente de fuga pode ocorrer devido ao aumento da temperatura facilitando assim a passagem dos elétrons pelas barreiras de potencial [36].

3.4 Processamento

3.4.1 Secagem do pó via “spray-dryer”

O processo cerâmico convencional envolve basicamente as seguintes etapas:

- Mistura e moagem dos pós da composição via úmida;
- Secagem do pó obtido;
- Conformação;
- Sinterização.

Industrialmente, a secagem do pó é realizada via “spray-dryer”, contudo, o estudo deste processo não foi aplicado para varistores de SnO_2 nem em escala laboratorial ou industrial. Desta maneira, este estudo será realizada em escala laboratorial neste trabalho. Para tanto, este capítulo deve-se a importância da secagem por “spray-dryer” para cerâmicas eletrônica.

Sabe-se que a secagem por nebulização e temperatura é o meio mais rápido de se realizar a secagem, formando grânulos finos e uniformes em uma única etapa, o que facilita o escoamento das partículas no processo de prensagem, além de ser o processo mais eficiente utilizado na indústria de cerâmica.

O processo de atomização iniciou-se na metade do século 18, com a secagem de ovos por nebulização e foi patenteado em 1865. Porém, em nível industrial, iniciou apenas na década de 20 com a secagem do leite e do sabão. Após isso, a secagem por nebulização tornou-se muito utilizado em indústrias de plástico, detergentes, pigmentos, produtos alimentícios, farmacêuticos e cerâmicos [37,38]. A eficácia desta técnica é baseada no aumento da área de contato entre o material a ser seco e o ar quente.

A atomização por “spray dryer” é usada como uma etapa diferenciada do processo convencional de secagem em laboratório. Consiste na transformação de uma suspensão aquosa de partículas sólidas em partículas secas, através do atomizador, e apresenta como objetivo principal a obtenção de grânulos de

aglomerados fracos, que durante a compactação a seco, promovam um aumento da densidade.

Um sistema de “Spray Dryer” pode ser explicado da seguinte forma: Inicialmente a barbotina é aspirada por um sistema de bombeamento e aquecida até a temperatura de entrada estabelecida no aparelho; através de um bico atomizador ocorre à entrada da barbotina e do gás (ar ou N₂), que são injetados ao mesmo tempo na câmara de secagem; a barbotina então passa pelo bico atomizador na forma nebulizada devido à ação da compressão de gás, e ao mesmo tempo é secado pelo efeito da temperatura, iniciando-se assim a atomização. Em seguida por sucção o atomizado passa por um ciclone onde ocorre a separação entre as partículas finas e os aglomerados, sendo as partículas finas coletadas em um reservatório, obtendo-se assim o produto final.

Segundo Lavernia e Wu (1996) [39], a atomização é um dos processos mais críticos do processo para a obtenção de pós, isto devido a dificuldade de se controlar alguns passos do processo, como: velocidade do gás, velocidade do líquido, pressão, características físicas e a geometria do atomizador.

A temperatura afeta indiretamente a viscosidade, a tensão superficial e a massa específica, que conseqüentemente influenciam no desempenho do atomizador. Com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da tensão superficial. E à medida que se aumenta a concentração da solução a tensão superficial também aumenta. Por isso, na utilização de líquidos com alta viscosidade necessita-se de uma maior pressão e uma maior temperatura para a formação do jato spray [40]. A tensão superficial do material também influencia na energia a ser gasta para a formação das gotículas, podendo-se utilizar tensoativos para reduzir a tensão superficial, e proporcionar a formação de gotículas menores conjuntamente com o aumento na velocidade de aspensão [41].

Com o aumento da energia para atomização o tamanho da partícula é reduzido, e com o aumento da concentração ou da viscosidade de alimentação o tamanho da partícula tende a crescer [42].

As vantagens de se obter grânulos atomizados estão relacionados às propriedades de densidade e resistência a verde do compacto [43]. Deve-se tomar

cuidado também com o ajuste da velocidade de alimentação, pois velocidades excessivas levam a uma grande diminuição da temperatura de saída e ao acúmulo do material sobre as paredes da câmara de secagem, porque essas gotículas entram em contato com a câmara de secagem antes que seu líquido interno evapore [41].

A forma mais comum dos grânulos obtidos por “spray dryer” é a presença de uma cavidade interna, podendo apresentar formato tipo esfera ou “donutes”, sendo que a presença de maior quantidade de dispersante, que leva a um pH mais alto, acarreta em uma maior predominância do tipo “donutes” [44,45]. e com baixa ou nenhuma concentração de dispersante predomina o tipo esférico, com o interior oco [42]. Quando a suspensão passa pelo atomizador ela é separada em pequenas gotas. Mas devido ao aquecimento da massa, a gota formada diminui seu volume rapidamente por causa da evaporação, que promove uma expansão do atomizado, formando vácuo no seu interior.

Quando a pressão externa aumenta muito, ocorre a explosão, devido à presença de ligante/plastificante, que evaporam com o solvente. Ao final do processo ocorre a formação de um filme plástico na superfície da gota a qual encolhe continuamente pelo efeito de tensão superficial, até a perda total do solvente formando o grânulo [46], conforme está representado na Figura 3.5. Os grânulos apresentam tamanho médio geralmente da ordem de 100 μ m e podem ser mais ou menos densos dependendo das características da suspensão, do tipo do atomizador e das condições de operação.

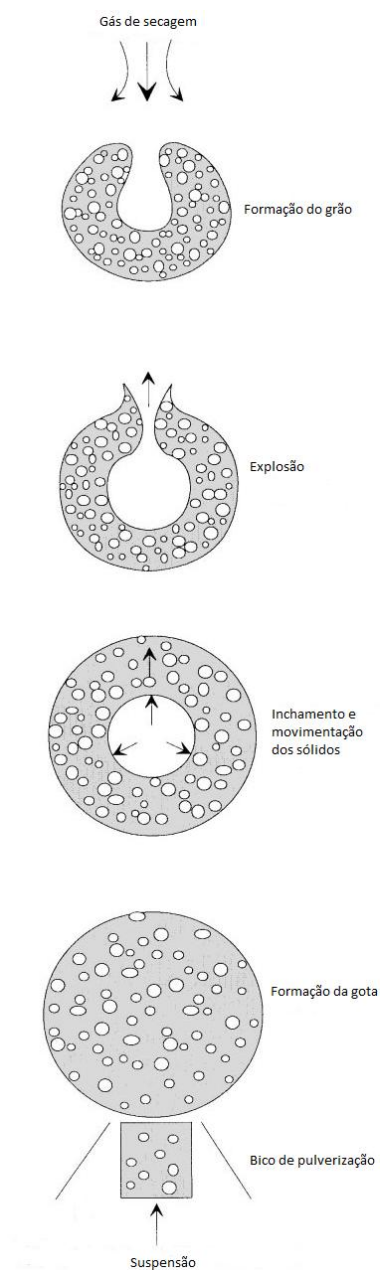


FIGURA 3.5 – Representação da atomização via “spray dryer” [46].

Segundo Ribeiro (2001) [38], o teor de umidade e a distribuição granulométrica são fatores determinantes para a fluidez dos pós durante a prensagem, podendo alterar a homogeneidade, resistência mecânica e a regularidade do produto prensado. Foi estudado também o efeito da adição de ligante/plastificante e observou que este quando adicionado antes da moagem produz massa espumante que dificulta a aspiração para a secagem em spray,

enquanto que a adição de dispersante antes da moagem produz massa mais homogênea. Os dispersantes são fundamentais para evitar uma rápida sedimentação das partículas e promover interação repulsiva entre as mesmas [42]. Os plastificantes por sua vez têm a função de formar grânulos que se deformam durante a compactação aumentando a densidade. Uma baixa distribuição de ligante/plastificante durante a atomização pode gerar poros entre as partículas dos grânulos favorecendo a formação de poros intergranulares e oclusos.

3.4.2 Calcinação

A calcinação, etapa do tratamento térmico, gera o crescimento do grão e empescoamentos, permitindo o transporte de massa através do volume dos grãos e uma diminuição da área superficial das partículas diminuindo assim a reatividade do pó. Pode-se obter varistores com diferentes tensões de ruptura, modificando as condições de processamento [34]. Utilizou-se por Eda, Inada e Matsuoka (ano), o método da calcinação, onde foi introduzido grandes grãos que serviram de sementes para a nucleação de outros grãos, este método foi utilizado com sucesso para o óxido de zinco onde foi possível reduzir a tensão de ruptura de 600 V/cm para 6 V/cm [47]. Esta mesma técnica também mostrou-se eficiente em reduzir a tensão de ruptura dos varistores à base de óxido de estanho de baixa tensão, porém não tão significativamente quanto para os varistores a base de óxido de zinco. Para este estudo Moreira (2005) [34], observou que a tensão de ruptura caiu substancialmente em relação à composição tradicional, onde chegou a reduzir de 2800V/cm para 1100V/cm.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados as metodologias dos procedimentos experimentais divididas em duas partes: Parte I – Influência da concentração de Sb_2O_3 nas propriedades elétricas de varistores de SnO_2 utilizando o método de secagem de pós via “spray-dryer” e Parte II – Estudo da calcinação. Serão também apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para o processamento e propriedades finais das cerâmicas sinterizadas. As matérias-primas utilizadas, com suas respectivas procedências foram às seguintes: dióxido de estanho, SnO_2 , (CESBRA), trióxido de cobalto, CO_3O_4 , (RIEDEL), trióxido de antimônio, Sb_2O_3 , (VETEC), trióxido de cromo, Cr_2O_3 , (VETEC) e pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , (CBMM). Todas com grau de pureza analítica superior a 99,95%.

4.1 Técnicas experimentais

4.1.1 Análise Granulométrica (PSD – “Particle size distribution”)

Com o objetivo de se analisar a distribuição granulométrica dos diferentes sistemas cerâmicos estudados bem como a frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho, foi realizado a caracterização de distribuição de partícula utilizando o equipamento CILAS modelo 1064. Esta técnica consiste na dispersão de partículas do pó em um fluido, onde ocorre a decantação pela ação da gravidade; no início do ensaio as partículas estão presentes em todos os tamanhos e distribuídas em todo o volume da célula; a medida que começa a sedimentação, as partículas maiores decantam mais rapidamente que as menores; o tempo para a leitura é na média de três minutos e o resultado é representado através de curvas de distribuição granulométrica das partículas.

4.1.2 Difração de raios X

Foi descoberto em 1914, por De Laue, o fenômeno de difração de raios X, ao projetar raios X através de um cristal sobre uma chapa fotográfica, observou-se após a revelação da chapa, que a imagem apresentava padrões típicos de difração. Como o comprimento de onda dos raios X é da ordem de magnitude das distâncias interatômicas dos cristais, a difração dessas ondas tornou-se uma importante ferramenta para o estudo das estruturas cristalinas. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de raios X monocromático, sobre um material cristalino, usualmente na forma de pó. Se o comprimento de onda da radiação incidente for da ordem do espaçamento dos átomos no retículo cristalino, ocorrerão interferências destrutivas em algumas direções e interferências construtivas em outras. Quando a amostra pulverizada é colocada na trajetória de um feixe de raios X, alguns cristais estarão orientados para satisfazer a lei de Bragg (interferência construtiva), que é expressa pela equação abaixo:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (13)$$

onde:

n = ordem de reflexão

λ = comprimento de onda da radiação

d = espaçamento entre os planos hkl do cristal

θ = ângulo de difração de Bragg [48].

Numa definição simples, cristais são arranjos atômicos cuja estrutura repete-se de forma periódica tridimensional. Entre diferentes cristais a forma básica da célula também varia, bem como os átomos que compõem a célula e as distâncias entre os átomos. Assim, se uma amostra do cristal for varrida por um feixe de raios

X com ângulo de incidência variável e um detector de raios X for posicionado para detectar os raios difratados, pode-se criar um gráfico da intensidade dos raios difratados em função do ângulo de difração, denominado difratograma.

Os picos dos difratogramas foram comparados com os padrões do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), para a identificação das fases obtidas por difração de raios X. Para esta análise utilizou-se tubo de Cu, 40 KV, 30,0 mA, com ângulo de varredura de 5° – 75° e velocidade $2^{\circ}/\text{min}$, fendas 0,5; 0,5; 0,3.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise consiste na utilização de um feixe de elétrons quais são gerados por uma fonte chamada de canhão, que varre a superfície da amostra gerando a emissão de elétrons secundários (que são elétrons espalhados inelasticamente e, portanto, de baixa energia) e elétrons retroespalhados (que são elétrons espalhados elasticamente e, portanto, de alta energia) sendo os elétrons secundários responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e os retroespalhados que permite uma análise por contraste de cor na micrografia, fornecem as imagens característica da variação de composição. Quanto maior for o número atômico do elemento mais elétrons serão retroespalhados e, portanto, maior será a contagem desse elemento e mais clara será a micrografia [49]. Esta análise foi utilizada com o objetivo de determinar o tamanho e uniformidade dos grãos, possível existência de outras fases e sua porosidade do corpo cerâmico. Para isto as amostras foram lixadas, polidas e tratadas termicamente 50°C abaixo da temperatura de sinterização para revelação da microestrutura e depositou-se ouro na superfície das mesmas por “sputtering”.

4.1.4 Caracterização Elétrica

Para a caracterização elétrica foi depositado eletrodos de ouro por “sputtering” na superfície das amostras e foi realizadas medidas de tensão (V) X corrente (I), em temperatura ambiente, através da utilização de um porta amostra fabricado em alumínio que forneceu contato entre a fonte de alimentação e a amostra. Os dados foram normalizadas para campo elétrico em função da densidade de corrente (J X E). Estas medidas foram realizadas utilizando uma fonte de tensão (Keithley-modelo 237), em temperatura ambiente. Estas medidas foram realizadas com o objetivo de obter o coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f). O coeficiente de não-linearidade α , foi obtido pela regressão linear da curva a partir de $1\text{mA}/\text{cm}^2$, e os valores de campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga obtidos diretamente sobre as curvas (E x J), nesta densidade de corrente.

4.2 Parte I - *Influência da concentração de Sb_2O_3 nas propriedades elétricas de Varistores de SnO_2 utilizando o método de secagem de pós via “spray-dryer.”*

Na figura 4.1 é apresentado o diagrama de blocos do processamento empregado.

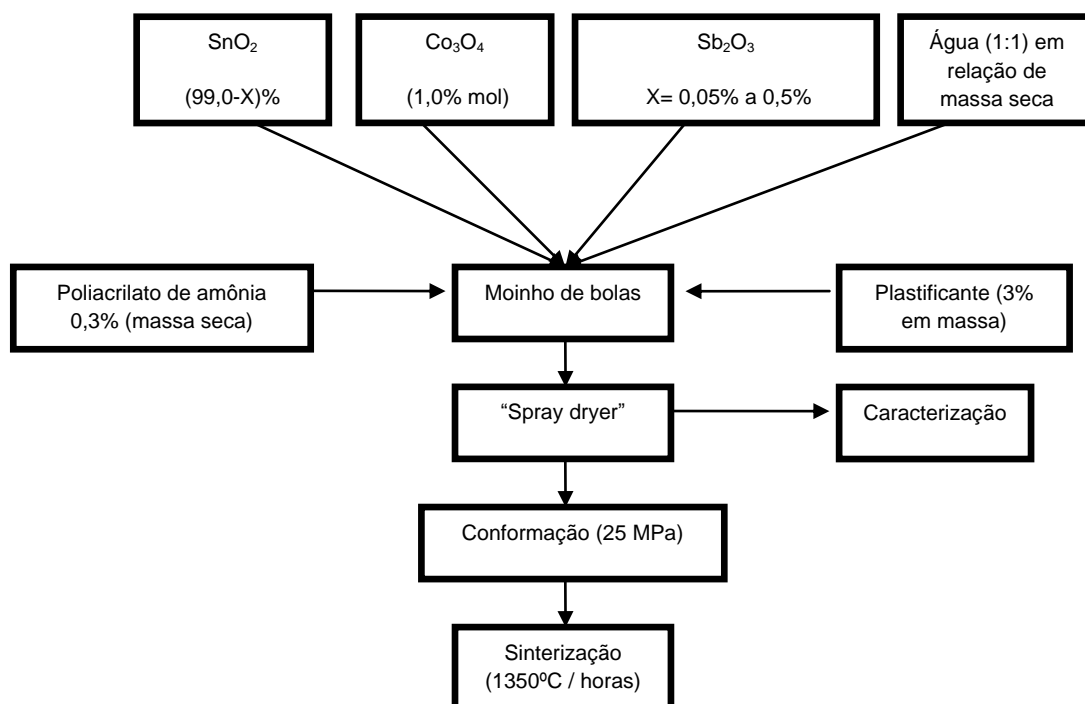


Figura 4.1: Diagrama de blocos do processamento dos materiais.

As amostras derivadas do sistema $(99,00-X)\% \text{ SnO}_2 + 1,00\% \text{ Co}_3\text{O}_4 + X\% \text{ Sb}_2\text{O}_3$, para os valores variáveis de X iguais 0,05; 0,10; 0,30 e 0,50% em mol, foram codificadas respectivamente por SCSb0,05; SCSb0,10; SCSb0,30 e SCSb0,50.

Os pós foram homogeneizados em moinhos de bolas a úmido com água, por 6 horas com aditivo plastificante formado por uma solução de álcool polivinílico e etileno glicol, a qual foi adicionada na proporção de 3% em massa. Utilizou-se como dispersante poliacrilato de amônio (PAA-NH_4^+), na proporção de 0,3% em relação a massa seca. As suspensões preparadas foram secas via atomização por “spray dryer” (mini spray dryer BUCHI modelo-B-290), com programação de temperatura de entrada igual a 200°C e temperatura de saída igual a 125°C . Os grânulos obtidos foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica

de varredura (SHIMADZU). O pó granulado obtido foi conformado sob pressão a 25 MPa numa prensa hidráulica automática Nannetti e posteriormente sinterizado a 1350°C por duas horas com taxa de aquecimento de 10°C/min e taxa de resfriamento de 3°C/min, forno LINDBERG.

Para a caracterização elétrica, foi realizado o acabamento superficial das amostras utilizando-se lixa de carbetto de silício 400, sendo as mesmas lavadas, secas e depositado ouro por “sputtering”. Utilizou-se uma fonte DC programável Keithley modelo 237. Foram realizadas medidas de tensão (V) X corrente (I) e normalizadas para campo elétrico em função da densidade de corrente (J X E), com o objetivo de obter o coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (v_b).

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram lixadas, polidas e tratadas termicamente 50°C abaixo da temperatura de sinterização para a revelação da microestrutura. Este procedimento foi adotado devido a elevada resistência ao ataque químico do SnO₂,

A caracterização das fases cerâmicas foi realizada por difração de raios X, utilizando um equipamento SHIMADZU modelo- XRD 6000, com velocidade de varredura de 2°/ minuto e tubo de cobre.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi calculada, pelo método de Arquimedes, através de seu peso seco (P_s), peso úmido (P_u) e o peso imerso em água (P_i), calculadas pelas equações 14,15 e 16. Esta medida foi realizada nas amostras retificadas antes da deposição dos eletrodos.

$$AA = \text{Absorção de água} \quad AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \quad (14)$$

$$PA = \text{Porosidade aparente} \quad PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (15)$$

$$DA = \text{Densidade aparente} \quad DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times P_i \quad (16)$$

Onde:

P_u = massa (g) do corpo de prova da amostra úmida

P_i = massa (g) do corpo de prova da amostra imersa em água

P_s = massa do corpo de prova da amostra seca 110°C

P_l = densidade do meio líquido (g/cm³).

4.3 Parte II - *Influência da calcinação sobre a microestrutura e propriedades elétricas de varistores de SnO₂.*

- *Calcinação SnO₂-Sb₂O₃*

A composição 99,5% SnO₂ + 0,5% Sb₂O₃ foi calcinada em duas temperaturas diferentes, a 700°C/4h e a 1000°C/4h. Posteriormente os pós obtidos da calcinação passaram por moagem em moinho de bolas por 16 horas a úmido (água deionizada). Os pós foram secos e novas formulações foram preparadas a partir deles com adição isolada de CO₃O₄ e combinada de CO₃O₄ + Cr₂O₃. Os sistemas foram moídos e homogenizados em moinho de bolas por mais quatro horas à úmido com água, secos em estufa, desaglomerados em peneira malha 80 e conformados sob pressão de 75 MPa. Os compactos obtidos foram então sinterizados a 1300°C e 1350°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e taxa de resfriamento de 3°C/min.

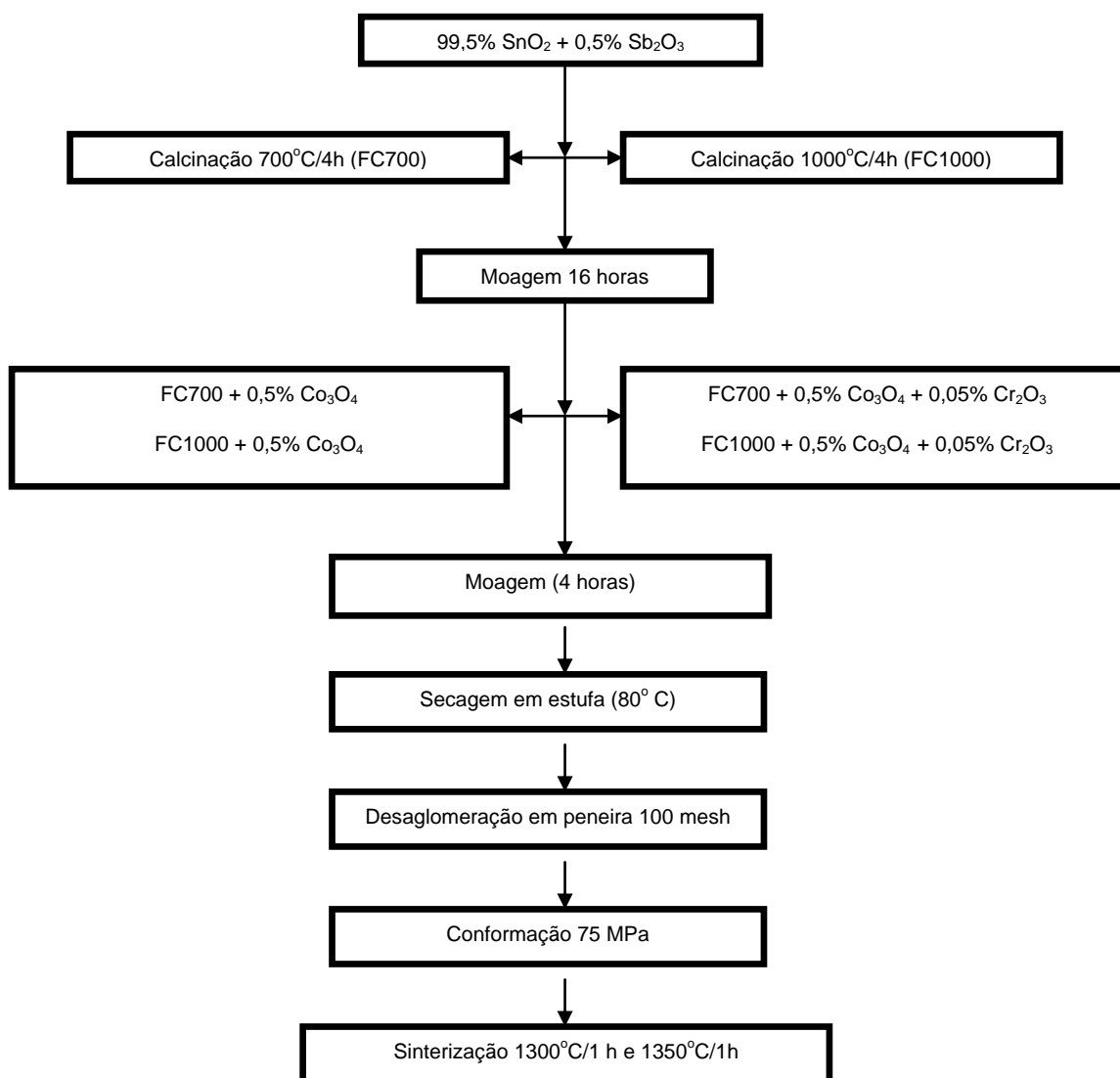


Figura 4.2 – Diagrama de blocos do processamento das composições calcinadas $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Realizou-se a caracterização das partículas utilizando o equipamento CILAS modelo-920, com o objetivo de analisar a distribuição granulométrica de pós moídos dos diferentes sistemas cerâmicos estudados, bem como a frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho.

Nas amostras sinterizadas foi realizado o acabamento superficial utilizando-se lixa de carbetto de silício 400. Nestas amostras foi calculado a densidade por Arquimedes. A caracterização microestrutural, elétrica e das fases formadas seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente.

- *Calcinação de sistemas multicomponentes*

Neste procedimento, foram calcinados dois sistemas multicomponentes, a primeira denominada composição condutora e a segunda denominada composição varistora. A condutora com composição em mol de 99,0%SnO₂; 0,5%Co₃O₄; 0,5%Sb₂O₃ foi denominada por FCSCSb, definido por: FC (Formulação condutora), S (estanho), C (cobalto) e Sb (antimônio) e a varistora com composição 99,4%SnO₂; 0,5%Co₃O₄; 0,05%Nb₂O₅; 0,05%Cr₂O₃ foi denominada por FCSCNbCr definido por: FC (Formulação condutora), S (estanho), C (cobalto), Nb (nióbio) e Cr (cromo) . Na Figura 4.3 é apresentado o diagrama de blocos do processamento. As composições foram homogeneizadas em moinhos de bolas por 6 horas e após isso realizou-se a secagem por método convencional em estufa com circulação de ar a 80°C. Em seguida realizou-se a desaglomeração em peneiras e a calcinação das duas formulações separadamente a 1.200° C por 4 horas. Destas duas formulações iniciais obteve-se 9 novas formulações variando-se a formulação condutora de 5% a 45%, conforme está representado na figura 4.3. Foram separadas 20g das formulações obtidas (FCC 5%; FCC 10%; FCC15%; FCC20%; FCC25%; FCC30%; FCC 35%; FCC40%; FCC 45%), e adicionou-se 20ml de água deionizada. Estas foram para moinho de bolas por 8 horas. Após a homogeneização as amostras foram secas pelo método convencional em estufa com circulação de ar a 125°C por 15 horas e em seguida realizou-se a desaglomeração em peneira 100 mesh, e a adição de 5% de plastificante para as amostras (FCC 5%; FCC 10%; FCC15%), e 10% de plastificante para as amostras (FCC30%; FCC 35%; FCC40%; FCC 45%) Tabela 1, sendo FCC (formulação da composição varistora). A diferença na porcentagem de plastificante utilizado foi com o objetivo de se obter a melhor conformação possível em função das características do pó. O plastificante utilizado foi uma solução formada por álcool polivinílico e etileno glicol. Em seguida realizou-se a prensagem a 75 MPa em prensa manual uniaxial, para posterior sinterização a 1300°C com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min e taxa de resfriamento igual a 3°C/min. A calcinação foi utilizada como etapa diferencial do processamento do varistor, tendo como objetivo reduzir a tensão de ruptura dos mesmos.

TABELA 4.1 - Composição das amostras em estudo.

AMOSTRA	FORMULAÇÃO VARISTORA (FCSCNcr)	FORMULAÇÃO CONDUTORA (FCSCSb)
FCC5%	95%	5%
FCC10%	90%	10%
FCC15%	85%	15%
FCC20%	80%	20%
FCC25%	75%	25%
FCC30%	70%	30%
FCC35%	65%	35%
FCC40%	60%	40%
FCC45%	55%	45%

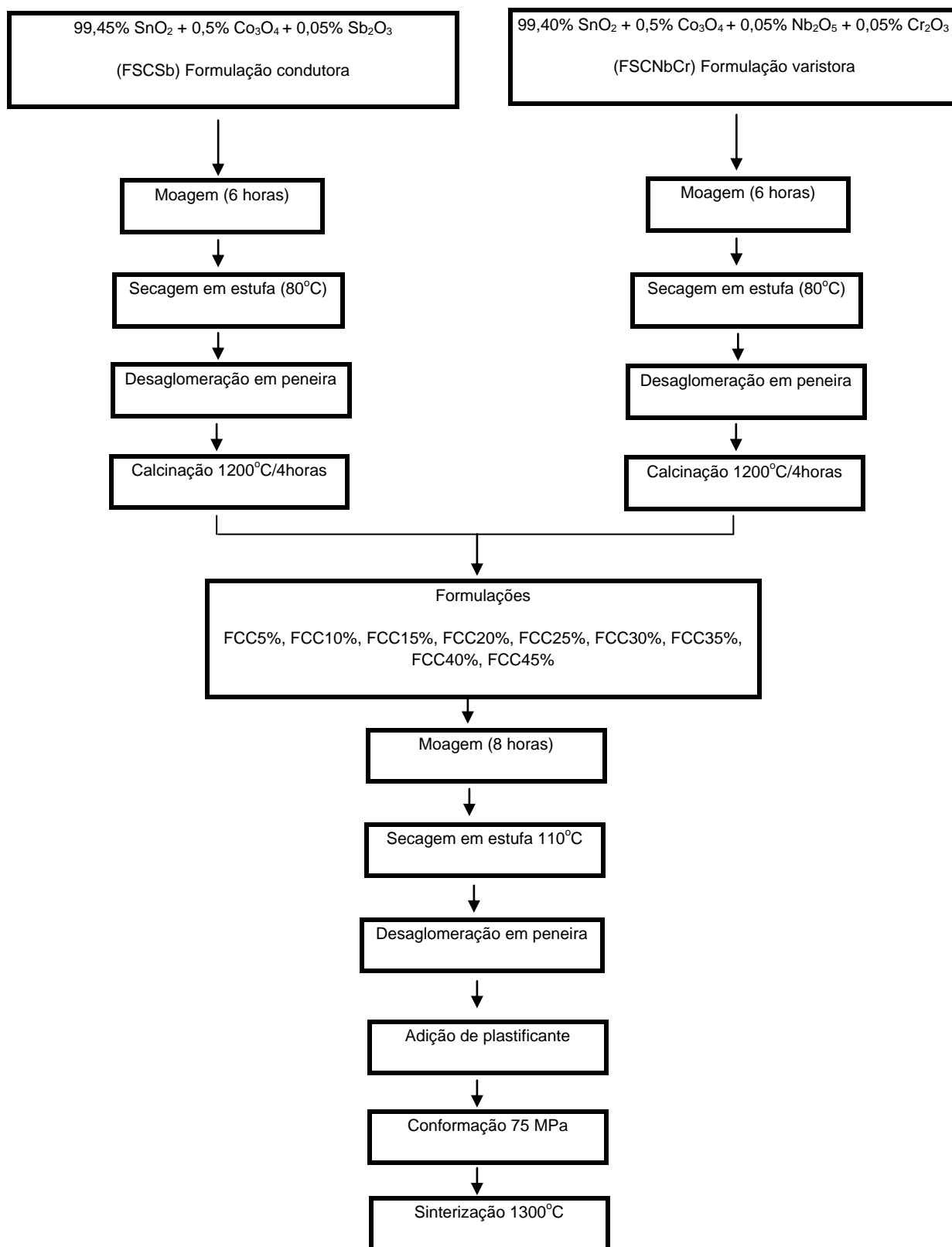


FIGURA 4.3 – Diagrama de blocos processamento de varistores a base de SnO₂: sistemas multicomponentes calcinados.

Em seguida realizou-se o acabamento superficial das amostras utilizando-se lixa de carbetto de silício 400, e calculou-se a densidade por Arquimedes nas mesmas. As amostras foram preparadas para caracterização elétrica tal como descrito no tópico anterior. Foram escolhidas para MEV da superfície as amostras FCC5%, FCC20%, FCC40% e FCC45%; as mesmas foram lixadas, polidas e tratadas termicamente 50°C abaixo da temperatura de sinterização para a revelação da microestrutura e microanálise. Os corpos de prova obtidos foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura. Foi realizado também análise de difração de raios X para determinar as fases cerâmicas presentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte I Influência da Concentração de Sb_2O_3 nas Propriedades Elétricas de Varistores de SnO_2 – Aplicação do processo de secagem via “spray-dryer”

Na figura 5.1 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV da composição seca pelo processo “spray-dryer”. Na figura 5.1 (a), verifica-se que foram formados grânulos com tamanhos bastante heterogêneos, a figura 5.1 (b), mostra uma região ampliada do grânulo, e na figura 5.1 (c), de maior aumento destaca-se as partículas primárias constituintes dos grânulos de tamanhos sub-micrométricos.

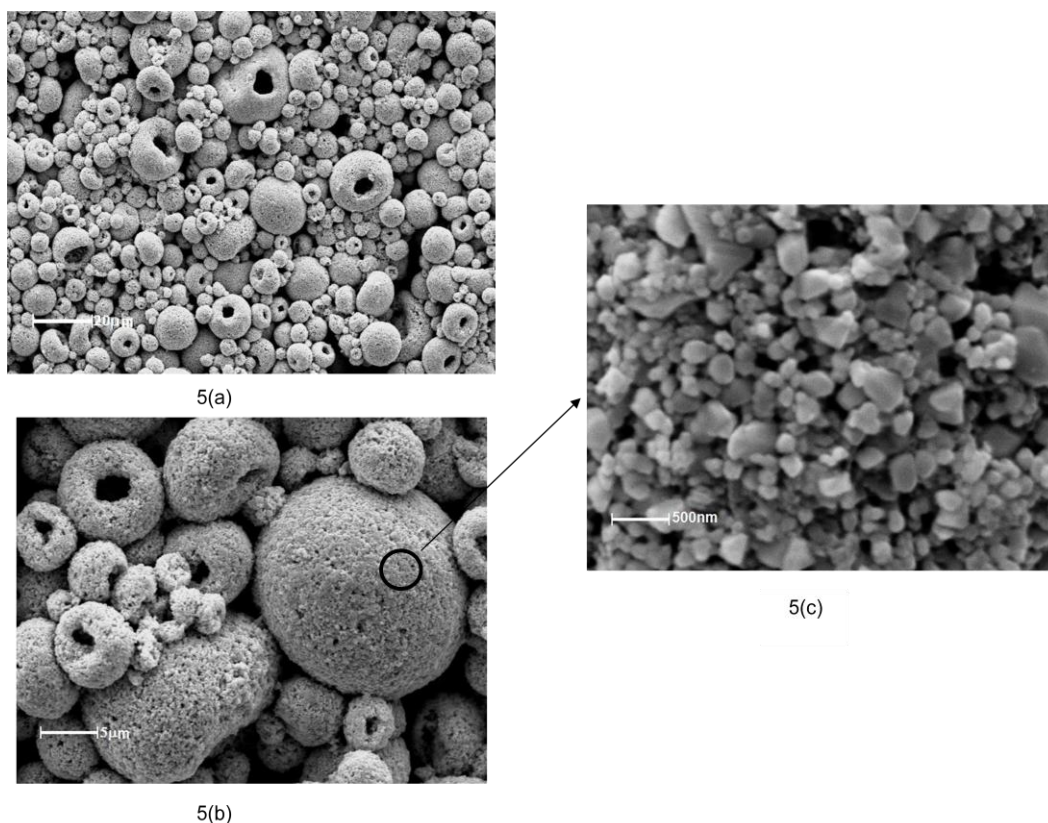


FIGURA 5.1: Micrografias através do MEV com diferentes ampliações mostrando a característica dos grânulos do pó atomizado via “spray-dryer”. (a) Ampliação 600 X; (b) Ampliação 2400 X e (c) Ampliação 24.000 X.

Na secagem por “spray dryer” as gotículas pulverizadas adquirem sua forma rapidamente devido a ação da pressão exercida e pela tensão superficial juntamente com uma rápida evaporação da água, sendo que em segundos os grânulos secos são separados do ar quente e úmido [38]. A presença da forma “donuts” (“rosquinha”), observada nas amostras está associado com a migração de partículas do interior do grânulo para a superfície durante o processo de secagem. Os grânulos que apresentam uma cavidade interior são obtidos quando se tem uma suspensão bem dispersa, isso devido à mobilidade das partículas sólidas durante a etapa de secagem, juntamente com a mobilidade da suspensão.

A qualidade do pó obtido permitiu uma fácil conformação por prensagem cujas propriedades mecânicas das amostras após a secagem foram superiores a dos pós conformados que não passaram pelo “spray”.

Nas figuras abaixo, 5.2 a 5.5, são apresentadas as microestruturas da superfície dos corpos cerâmicos sinterizados caracterizadas por MEV utilizando elétrons retroespalhados. Observou-se que com o aumento da concentração de Sb_2O_3 ocorreu uma redução no tamanho médio do grão e um aumento na porosidade, ficando esta porosidade mais aparente para concentrações superiores a 0,1% em mol.

Sabendo-se que a densidade teórica do SnO_2 é igual a $6,95 \text{ g/cm}^3$, os sistemas em estudo SCSb0,05; SCSb0,1; SCSb0,3 e SCSb0,5 atingiram 90,4%, 90,8%, 84,8% e 83,7% da densidade teórica, respectivamente.

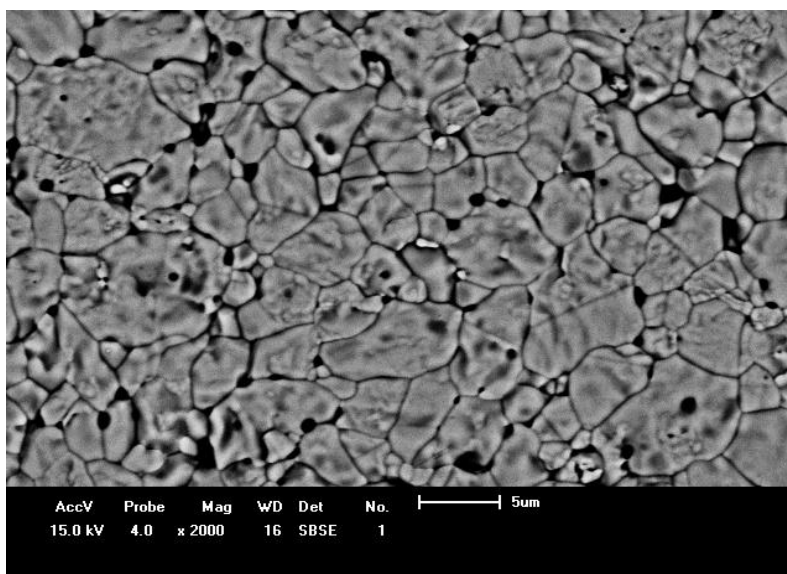


FIGURA 5.2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb0,05

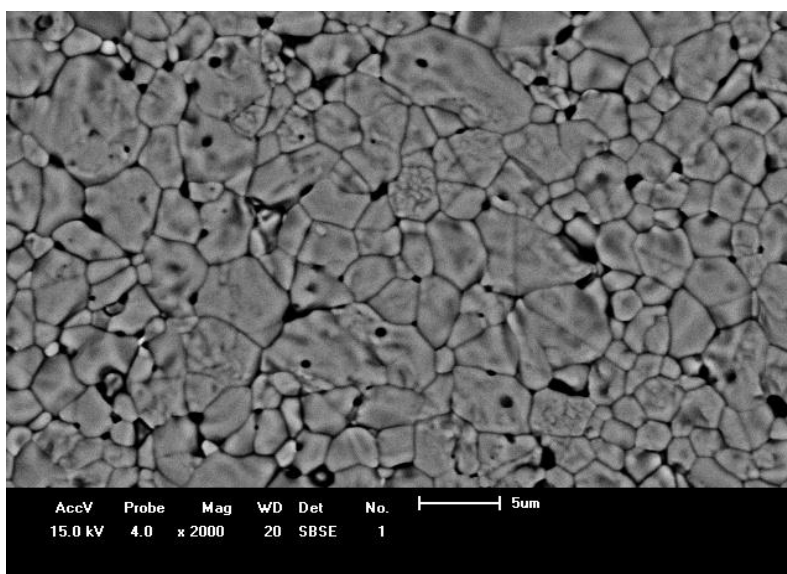


FIGURA 5.3: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb0,10

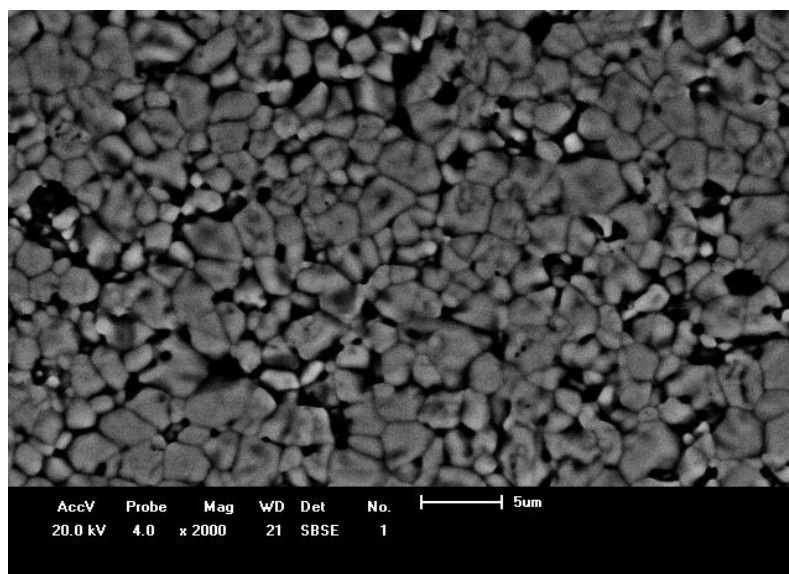


FIGURA 5.4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb0,30

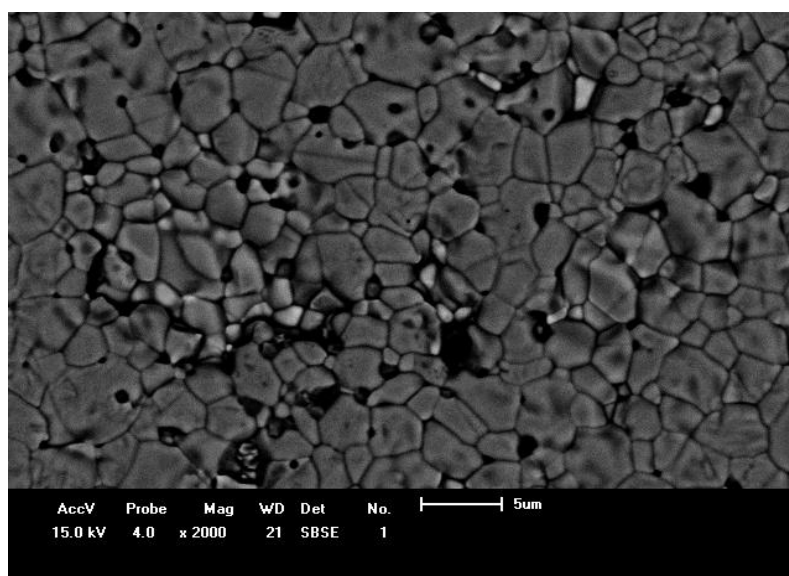


FIGURA 5.5: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema: SCSb0,50.

Na figura 5.6 são apresentados os difratogramas de raios X, em que foi verificado que todos os sistemas são monofásicos, já que foi identificada apenas a fase cassiterita, com base no cartão n° 72-1147 JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

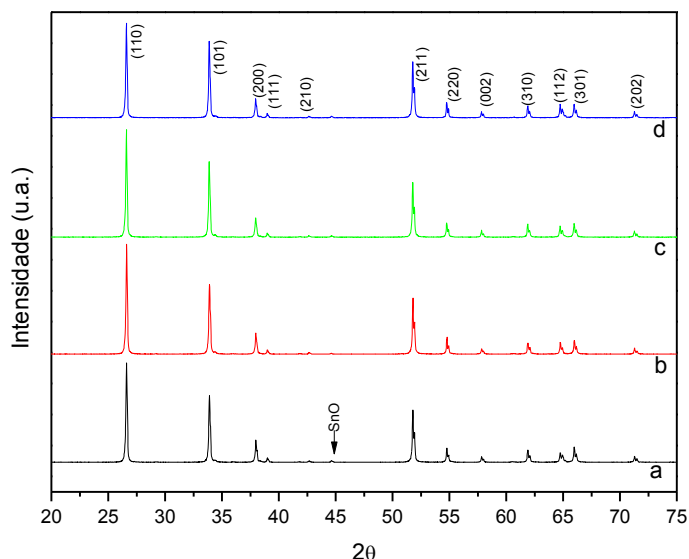
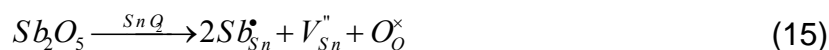


FIGURA 5.6: Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas a 1350°C/2horas (a) SCSb0,05 (b) SCSb0,10 (c) SCSb0,30; (d) SCSb0,50.

A diminuição da densidade em função do aumento da concentração de óxido de antimônio (Sb_2O_3), pode ser explicada considerando-se as reações de estado sólido resultantes da formação de solução sólida extensiva do óxido de antimônio na rede do óxido de estanho, conforme as reações abaixo:



O Sb_2O_3 no aquecimento (700°C) uma parte é facilmente oxidado a Sb_2O_5 [49]. Em temperaturas mais elevadas, este solubiliza-se na rede do estanho gerando a reação de estado sólido apresentada na equação 15. Como apresentado, esta substituição gera vacâncias de estanho na rede, ou seja, perda de metal da rede, diminuindo a taxa de densificação, conduzindo a formação de microestruturas mais porosas, como pode ser observado nas figuras acima para

concentrações superiores a 0,1% de Sb_2O_3 . Quanto maior for a concentração de Sb^{5+} em substituição ao SnO_2 , maior será a concentração de vacâncias de estanho e, conseqüentemente, menor será a densidade do varistor. Esta perda de estanho da rede conduz ao mecanismo de sinterização não densificante, cuja reação é característica da sinterização do SnO_2 no estado puro apresentada na equação 1.

Na figura 5.7, é apresentada a caracterização elétrica dos quatro sistemas estudados:

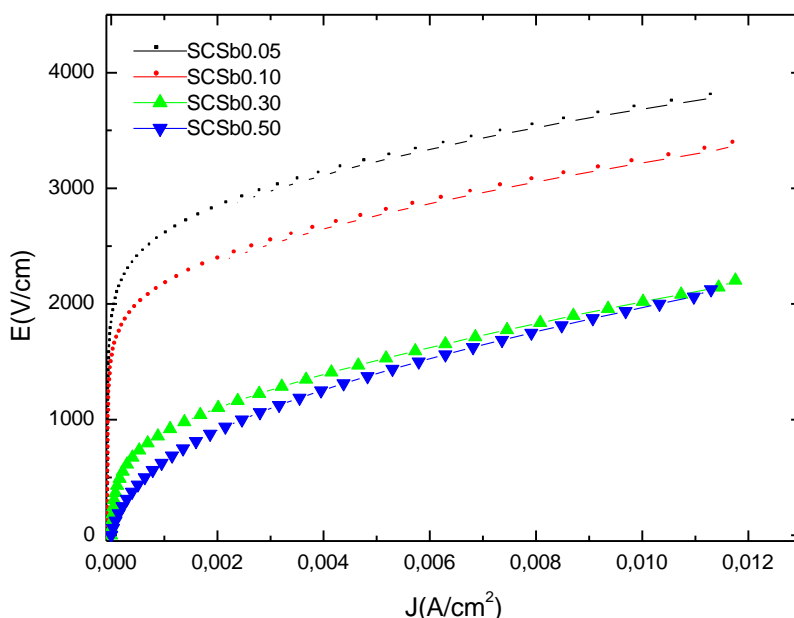


FIGURA 5.7 Caracterização elétrica $J \times E$ dos varistores com diferentes concentrações de Sb_2O_3 .

Verificou-se que todos os sistemas apresentaram comportamento não linear $J \times E$. Os parâmetros físicos característicos dos varistores obtidos através das curvas são apresentados na figura 5.8, ou seja, coeficiente de não-linearidade α , campo elétrico de ruptura E_r (obtido no valor do campo elétrico equivalente a 1 mA/cm^2 de densidade de corrente) e corrente de fuga I_f (obtida para um valor de corrente equivalente a 85% de E_r).

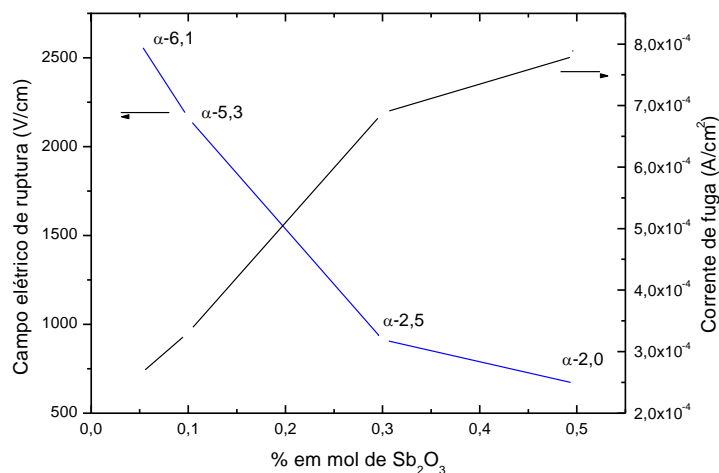


FIGURA 5.8: Parâmetros físicos dos varistores obtidos a partir da curva característica $J \times E$, para diferentes concentrações de Sb_2O_3 .

Através da figura 5.8, verificou-se que com o aumento da concentração de óxido de antimônio (Sb_2O_3), ocorreu um aumento da corrente de fuga; diminuição do coeficiente de não linearidade e diminuição do campo elétrico de ruptura. Varistores com elevada corrente de fuga geralmente apresentam baixos valores de α . Este comportamento está associado diretamente com a baixa resistividade elétrica dos contornos de grão da cerâmica, ou seja, a altura da barreira de potencial associada aos defeitos eletrônicos nos contornos de grão é relativamente baixa, sendo assim, os elétrons necessitam de baixa energia de ativação para atravessar esta barreira. É claro que a natureza e concentração dos dopantes atuam no sentido de modular estas barreiras elétricas. A adição de somente 0,05% de Sb_2O_3 foi suficiente para tornar a cerâmica com propriedades varistoras, já que o sistema 99,00% SnO_2 + 1,00% Co_3O_4 apresentou-se altamente resistivo. Este comportamento foi muito parecido ao do sistema $SnO_2 - CoO - 0,05\%Nb_2O_5$ previamente estudado [49] muito embora os respectivos valores de α e E_r tenham apresentado diferenças, ou seja $\alpha = 8,0$ e $E_r = 1800 V/cm$ para o sistema $SnO_2 - CoO - 0,05\%Nb_2O_5$ e $\alpha = 6,1$ e $E_r = 2600 V/cm$ para o sistema $SnO_2 - CoO - 0,05\%Sb_2O_3$ deste trabalho.

Apesar do tamanho de grão ter sido reduzido, não foi verificado o aumento do campo elétrico de ruptura do varistor, já que E_r é inversamente proporcional ao tamanho de grão. De fato, o que ocorreu foi a diminuição nos valores de E_r o que pode ser explicado pela associação de dois fatores: diminuição do número de barreiras elétricas efetivas (contado grão-grão) devido a porosidade e maior concentração de Sb^{5+} próximo a interface (largura da barreira), o qual ao substituir o Sn^{4+} nesta região aumenta a condutividade do contorno de grão, provocando uma diminuição no valor de v_b , (tensão por barreira).

Fazendo-se uma comparação em relação aos sistemas dopados com Nb_2O_5 , verificou-se que o aumento da concentração de Sb_2O_3 no sistema, não atuou no sentido de aumentar a resistividade da cerâmica, tal como observado em varistores dopados com Nb_2O_5 [8], por outro lado, o aumento da concentração de Sb_2O_5 produziu uma maior condutividade da cerâmica. Portanto, varistores dopados com Sb_2O_5 são promissores para sistemas em que deseja-se uma maior condutividade do grão da cerâmica e diminuição da tensão de ruptura. Sendo assim, na próxima parte do trabalho foi estudado o efeito da calcinação utilizando como base este sistema, objetivando-se uma diminuição da tensão de ruptura e aumento da região não linear dos varistores SnO_2 , a qual é caracterizada por uma região de pós-ruptura mais estreita em comparação com os varistores de ZnO que tem de 6 a 7 magnitudes de corrente.

Parte II – Influência da calcinação sobre a microestrutura e propriedades elétricas de varistores de SnO_2 .

- *Calcinação SnO_2 - Sb_2O_3*

De acordo com os resultados obtidos por Ramirez (2007) [1], o comportamento resistivo de varistores de SnO_2 está associado à grande quantidade de barreiras efetivas (85%). Segundo o autor, existe uma espessura crítica do compacto sinterizado onde o material deixa de ter um comportamento varistor e apresenta comportamento resistivo. Os varistores de SnO_2 com

composição tradicional, apresentam uma relação área volume, $A/V = 5,0 \text{ cm}^{-1}$, com comportamento varistor. Sendo assim a fabricação de varistores SnO_2 de grande espessura com aplicação em alta tensão fica comprometida. Este problema está associado à absorção de energia relacionada a resistência dos grãos da cerâmica e a faixa estreita em que apresenta comportamento altamente não-linear.

Com o objetivo de estudar novos processos para melhorar a relação área volume, será discutido nesta parte do trabalho o efeito de uma previa calcinação da composição binária 99,50% SnO_2 + 0,50% Sb_2O_3 calcinada em duas temperaturas, 700°C e 1000°C, com posterior adição de Co_3O_4 (sistema ternário) e adição conjunta de Co_3O_4 + Cr_2O_3 (sistema quaternário). Os compactos obtidos destes sistemas foram sinterizados nas temperaturas de 1300° e 1350°C, cujo processamento foi apresentado na figura 4.2 (Materiais e Métodos). Para facilitar as discussões futuras, adotou-se uma simbologia para as composições, apresentada na Tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Simbologia das composições do sistema SnO_2 - Sb_2O_3 calcinado.

Composição (% em mol)	Temperatura de Sinterização (°C)	
	1300	1350
(99,5%+0,5% Sb_2O_3 – Calcinado 700°C)	FC700A	FC700B
(99,5%+0,5% Sb_2O_3 – Calcinado 1000°C)	FC1000A	FC1000B
(99,5%+0,5% Sb_2O_3 – Calcinado 700°C) + 0,5% Co_3O_4 (excesso)	FC700CoA	FC700CoB
(99,5%+0,5% Sb_2O_3 – Calcinado 1000°C) + 0,5% Co_3O_4 (excesso)	FC1000CoA	FC1000CoB
(99,5%+0,5% Sb_2O_3 – Calcinado 700°C) + 0,5% Co_3O_4 (excesso) + 0,05% Cr_2O_3 (excesso)	FC700CoCrA	FC700CoCrB
(99,5%+0,5% Sb_2O_3 – Calcinado 1000°C) + 0,5% Co_3O_4 (excesso) + 0,05% Cr_2O_3 (excesso)	FC1000CoCrA	FC1000CoCrB

Nas figuras 5.9 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos pós obtidos nos sistemas FC1000, FC1000Co e FC1000CoCr e na figura 5.10 dos sistemas FC700Co e FC700CoCr. Observa-se que a adição dos dopantes Co_3O_4 e Cr_2O_3 alterou pouco a distribuição granulométrica de partículas, levando a uma distribuição mais fina de tamanhos. A distribuição apresentou-se homogênea para todos os sistemas, com 100% das partículas com tamanhos inferiores a 10 μm .

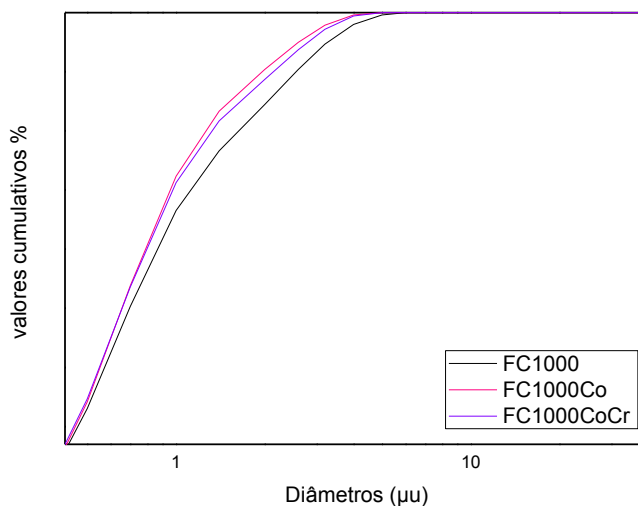


FIGURA 5.9 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós calcinado dos sistemas FC1000, FC1000Co, FC1000CoCr.

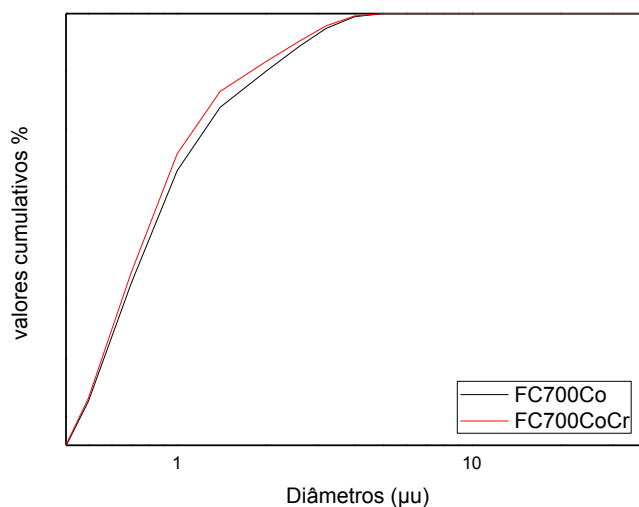


FIGURA 5.10 – Curvas de distribuição granulométrica dos pós calcinado dos sistemas FC700Co, FC700CoCr.

Na Tabela 5.2 são apresentadas as densidades relativas dos corpos de prova sinterizados estudados.

TABELA 5.2 Densidades relativas dos corpos sinterizados.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm³)	% em relação ao SnO₂
FC700A	3,63	52,30
FC700B	3,64	52,40
FC1000A	3,51	50,64
FC1000B	3,55	51,20
FC700CoA	5,48	78,84
FC700CoB	5,63	81,00
FC1000CoA	6,00	86,35
FC1000CoB	6,20	89,16
FC700CoCrA	5,81	83,60
FC700CoCrB	6,13	88,20
FC1000CoCrA	6,05	87,10
FC1000CoCrB	6,47	93,00

De uma forma geral, verifica-se que a densidade foi continuamente aumentando com a introdução de dopantes ao sistema calcinado a 700° e a 1000°C, com exceção do sistema FC (sem dopantes). Uma melhor análise destes resultados será realizada a partir de suas microestruturas, as quais serão discutidas a seguir.

Na figura 5.11 são apresentadas as microestruturas fraturados das composições dos corpos de prova sinterizados FC700A e FC700B. Ambas foram caracterizadas por exibirem elevada porosidade, com a diferença de que com o aumento da temperatura de sinterização (FC700B) verificou-se crescimento no tamanho de grão, contudo, as densidades aparente ficaram praticamente as mesmas (tabela 5.2). Na figura 5.12 são apresentadas as microestruturas dos corpos fraturados dos sistemas FC1000A e FC1000B muito semelhantes as anteriores, apresentando-se altamente porosas, entretanto, suas densidades relativas foram menores, resultando em que o aumento da temperatura de calcinação produziu compactos sinterizados mais porosos.

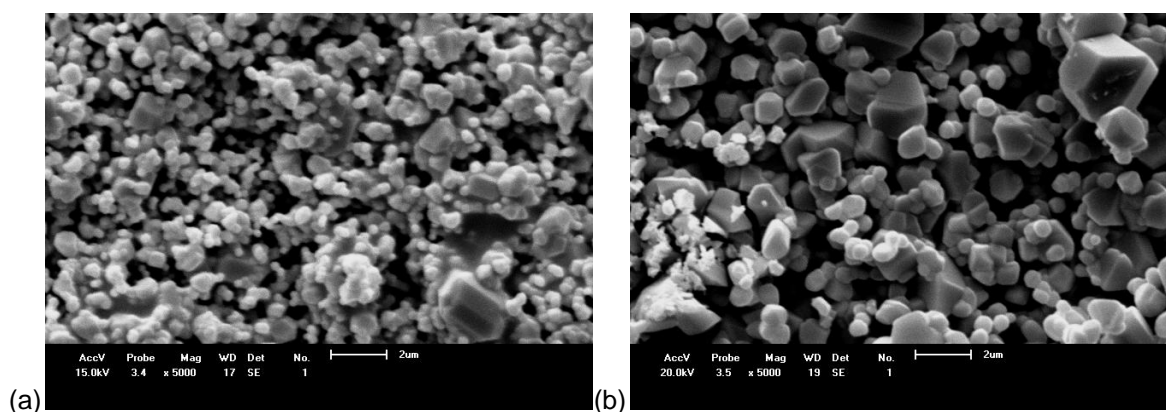


FIGURA 5.11 Micrografias dos sistemas fraturados (a) FC700A e (b) FC700B.

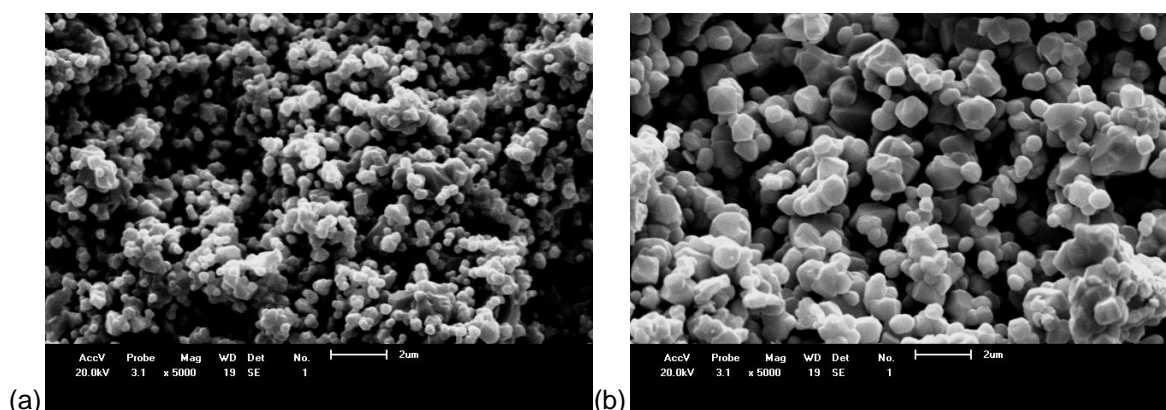


FIGURA 5.12 Micrografias dos sistemas fraturados: (a) FC1000A e (b) FC1000B.

A influência do Co_3O_4 é notória em relação ao aumento da densificação como pode ser verificado na figura 5.13 para o sistema FC700CoA e FC700CoB, em que pode ser observado uma drástica redução da porosidade, formando estruturas mais compactas em comparação com o sistema anterior. Com o aumento da temperatura de sinterização figura 5.14, pode ser também constatado o grande crescimento de grão com contornos de grão bem definidos. Com o aumento da temperatura de calcinação observou-se aumento da densidade para as duas temperaturas de sinterização, comportamento este que conflita com o do sistema FC700, já que com o aumento da temperatura de calcinação verificou-se queda dos valores de densidade.

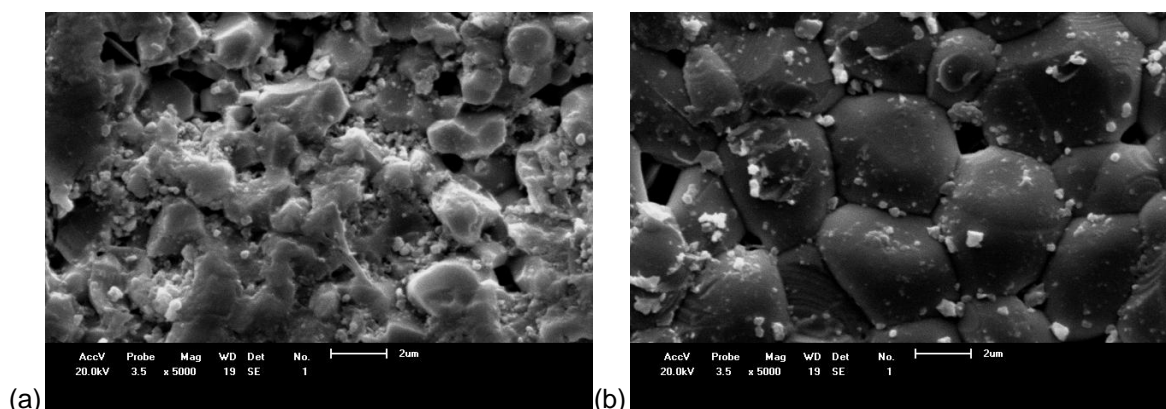


FIGURA 5.13 Micrografias dos sistemas raturados (a) FC700CoA e (b) FC700CoB.

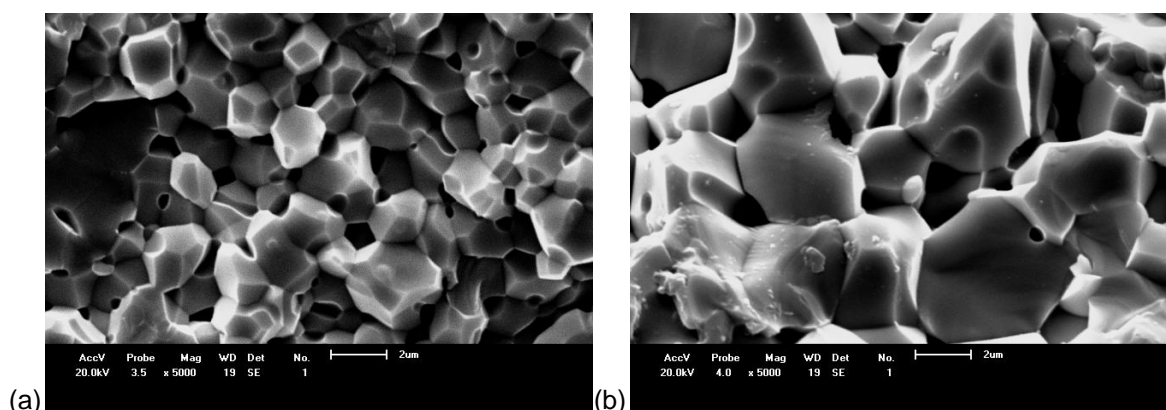


FIGURA 5.14 Micrografias dos sistemas fraturados (a) FC1000CoA e (b) FC1000CoB.

Mais uma vez, com o aumento da temperatura de calcinação de 700^oC para 1000^oC, as densidades aumentaram para os sistemas FC700CoCrA e FC700CoCrB e FC1000CoCrA e FC1000CoCrB em comparação com o sistema binário calcinado FC700. Este comportamento provavelmente está associado à criação de um maior número de defeitos iônicos na rede, o que condiciona o transporte de massa pelos contornos de grão ou pela rede como predominante, em detrimento do mecanismo de evaporação condensação (difusão superficial) o qual é não densificante. Comparando-se isoladamente as microestruturas FC700CoCrA e FC700CoCrB, figura (5.15) e FC1000CoCrA e FC1000CoCrB, figura (5.16), verifica-se que ocorreu um grande aumento do tamanho de grão com a elevação da temperatura de sinterização, principalmente para o sistema calcinado a 1000^oC. No caso do sistema FC1000CoCrB, nota-se a presença de uma maior quantidade de poros aprisionados no interior do grão, resultado de uma rápida taxa de densificação em temperaturas mais elevadas. O sistema FC1000CoCrB foi o que apresentou uma maior densidade relativa em comparação com os outros sistemas estudados, atingindo 93,00% da densidade teórica do SnO₂, entretanto, este encontra-se bem abaixo do valor da densidade de sistemas não calcinados multicomponentes de varistores de SnO₂ que é de 98,00% ou superior [8].

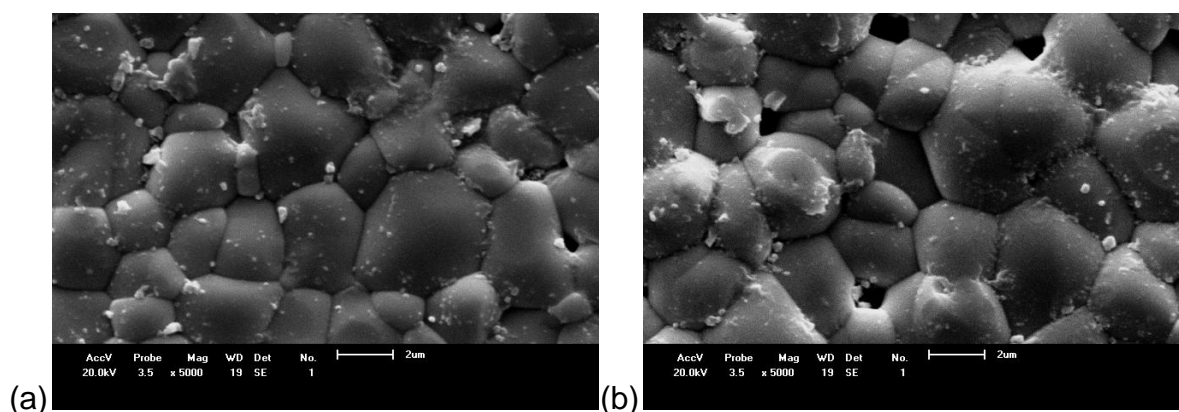


FIGURA 5.15 Micrografias dos sistemas fraturados (a) FC700CoCrA e (b) FC700CoCrB.

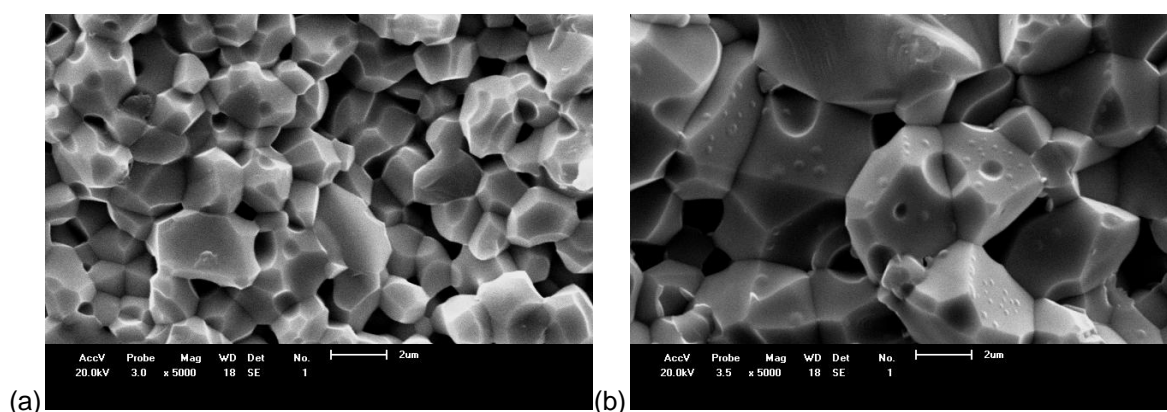


FIGURA 5.16 Micrografias dos sistemas fraturados (a) FC1000CoCrA e (b) FC1000CoCrB.

Nas figuras 5.17 e 5.18, respectivamente, são apresentados os difratogramas de raios X dos sistemas FC700A, FCCo700A, FCCoCr700A e FC700B, FCCo7000B, FCCoCr700B. Além da fase cassiterita (SnO_2), ficha JCPDS 77-0447, foi caracterizada também a fase SnO, ficha JCPDS 07-0195 a qual é resultado do processo de evaporação do SnO_2 e condensação na superfície da fase SnO, tal como apresentado na equação 1.

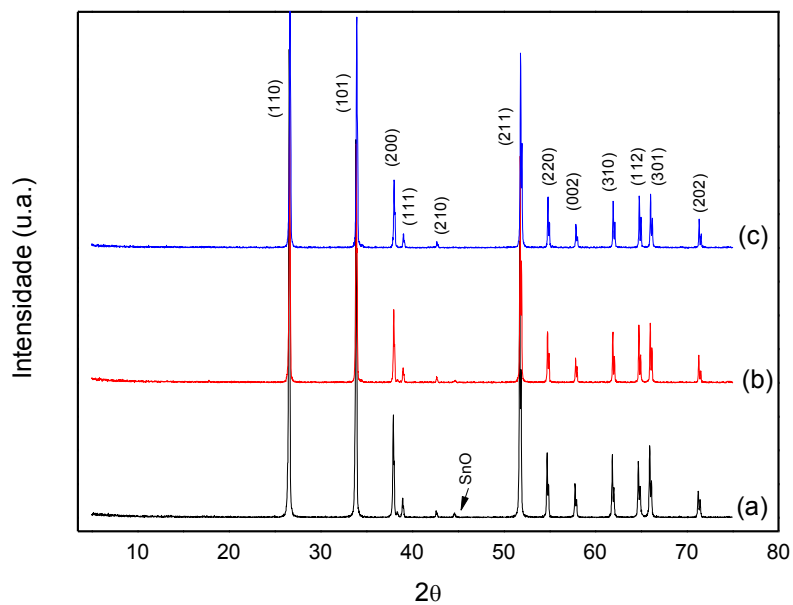


FIGURA 5.17 Difratoograma de raios X dos sistemas (a) FC700A, (b) FCCo700A e (c) FCCoCr700A.

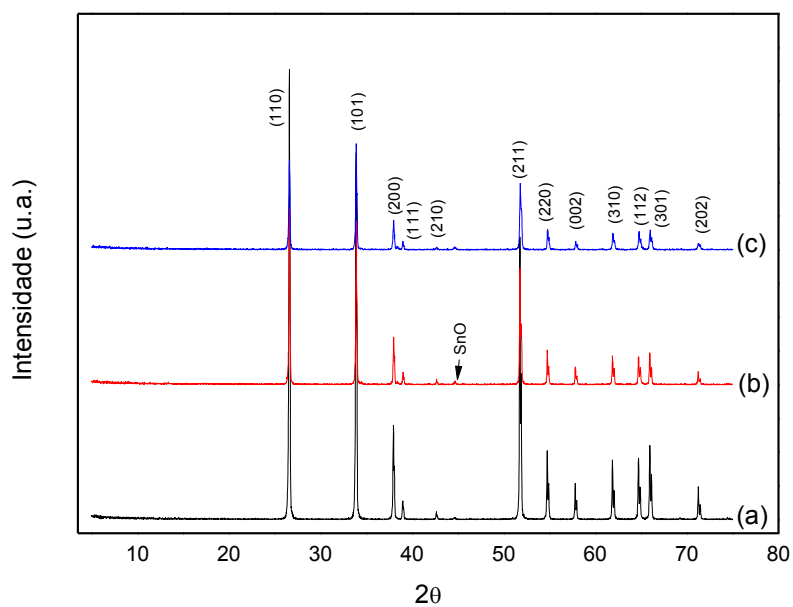


FIGURA 5.18 Difratoograma de raios X dos sistemas FC700B, FCCo700B, FCCoCr700B.

O aumento da temperatura de sinterização dos sistemas calcinados a 700°C não alterou a característica dos difratogramas de raios X.

Nas figuras 5.19 e 5.20 são apresentados os difratogramas de raios X das composições FC1000A, FCCo1000A, FCCoCr1000A e FC1000B, FCCo1000B, FCCoCr1000B, respectivamente. Caracterizou-se além da fase cassiterita (SnO_2), ficha JCPDS 77-0447, a fase SnO, ficha JCPDS 07-0195.

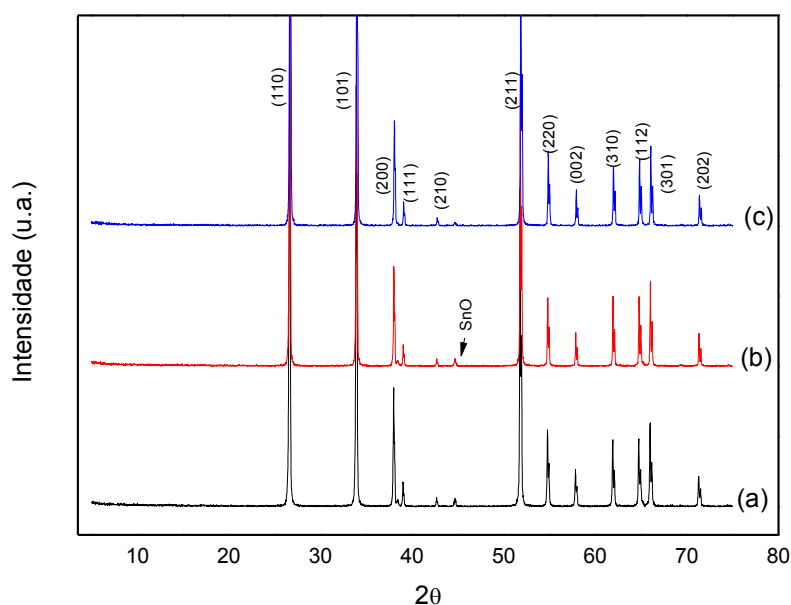


FIGURA 5.19 Difratograma de raios X dos sistemas (a) FC1000A, (b) FCCo1000A e (c) FCCoCr1000A.

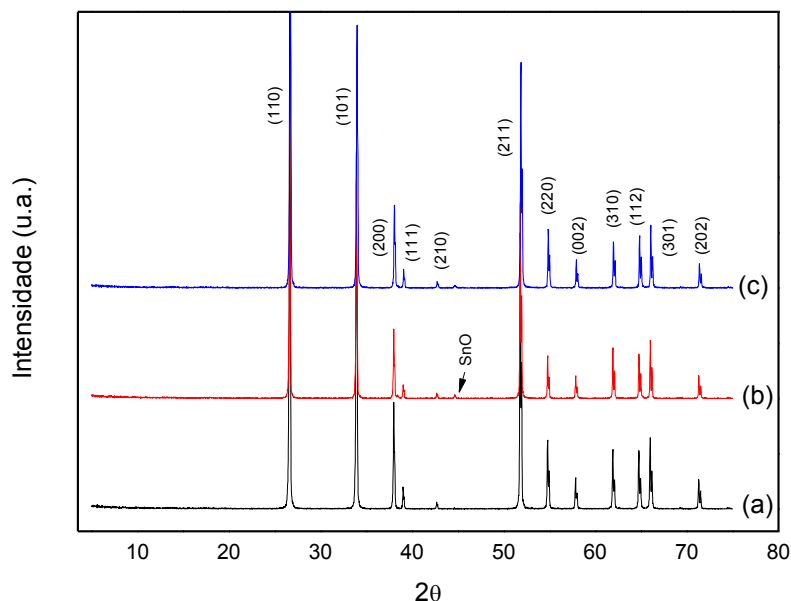


FIGURA 5.20 Difratograma de raios X dos sistemas (a) FC1000B, (b) FCCo1000B e (c) FCCoCr1000B.

Como pode ser verificado na figuras 5.19 e 5.20, em comparação com as anteriores, verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação não produziu novas fases cerâmicas, mesmo para a temperatura de sinterização de 1350°C.

As curvas características de campo elétrico (E) versus densidade de corrente (J) do sistema FC700A e B e FC1000A e B apresentaram comportamento altamente condutor, não apresentando propriedades varistoras. Na figura 5.21 são apresentadas as curvas J x E dos sistemas FC700CoA e FC700CoCrA com valores de $\alpha = 2,24$; $\alpha = 1,98$ e $E_r = 241$; $E_r = 87$ respectivamente. Na figura 5.22 são apresentadas as curvas dos sistemas FC700CoB e FC700CoCrB com valores de $\alpha = 2,5$; $\alpha = 2,28$ e $E_r = 38,12$; $E_r = 51,60$ respectivamente. A adição de cromo diminuiu drasticamente o campo elétrico de ruptura para os sistemas estudados. Este comportamento é diferente do observado em sistemas varistores não calcinados [8]. Com a elevação da temperatura de sinterização, o campo elétrico de ruptura diminuiu ainda mais. Este comportamento pode ser explicado pelo

aumento da densidade (Tabela 5.2), já que o poro pode estar atuando como um isolante aumentando a resistividade e conseqüentemente o campo elétrico de ruptura. Nas curvas 5.21 a 5.24 o valor de campo elétrico de ruptura e corrente de fuga foram estimados devido a corrente estar acima de 1mA, onde pode-se verificar que para os sistemas sinterizados a 1350°C o campo elétrico de ruptura foi bem inferior aos dos sistemas sinterizados a 1300°C, fato esse explicado devido ao aumento da densidade em todos os sistemas sinterizados a 1350°C que conseqüentemente diminuiu a quantidade de poros e conseqüentemente o campo elétrico de ruptura. Na Figura 5.23, os sistemas FC1000CoA, FC1000CoCrA, apresentaram valores de $\alpha = 1,6$; $\alpha = 2,0$ e $E_r = 88,88$; $E_r = 176,29$ respectivamente. Verificou-se um comportamento contrário ao observado até o momento, onde com a adição de cromo ao sistema FC1000CoA não ocorreu uma diminuição do campo elétrico de ruptura, isso pode ser explicado através de sua densidade, sendo que estes sistemas (FC1000CoA e FC1000CoCrA) apresentam densidades praticamente iguais (Tabela 5.2) com uma pequena variação de 0,05%, e os demais sistemas tiveram um aumento mais significativo da densidade, isto se confirma com o fato de ao aumentar a temperatura de sinterização para 1350°C, (Figura 5.24), ocorreu novamente um aumento na densidade dos sistemas e diminuição do campo elétrico de ruptura como nos demais sistemas estudados, estes sistemas: FC1000CoB; FC1000CoCrB apresentaram valores de $\alpha = 1,61$; $\alpha = 1,74$ e $E_r = 19,26$; $E_r = 14,67$ respectivamente.

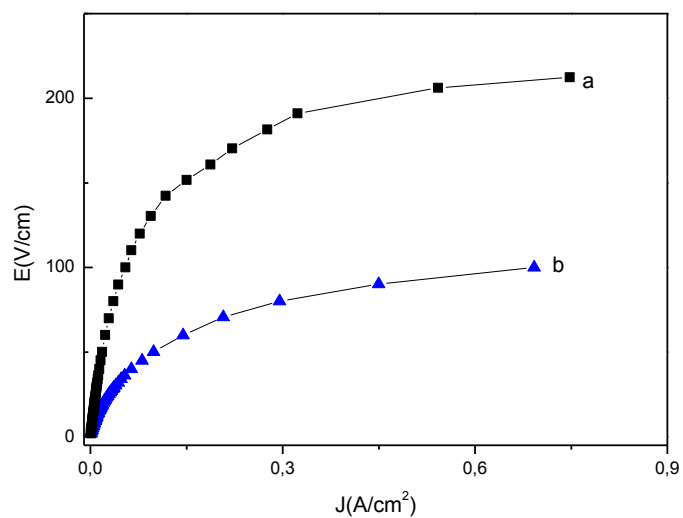


FIGURA 5.21 Caracterização elétrica $J \times E$ dos sistemas (a) FC700CoA e (b) FC700CoCrA.

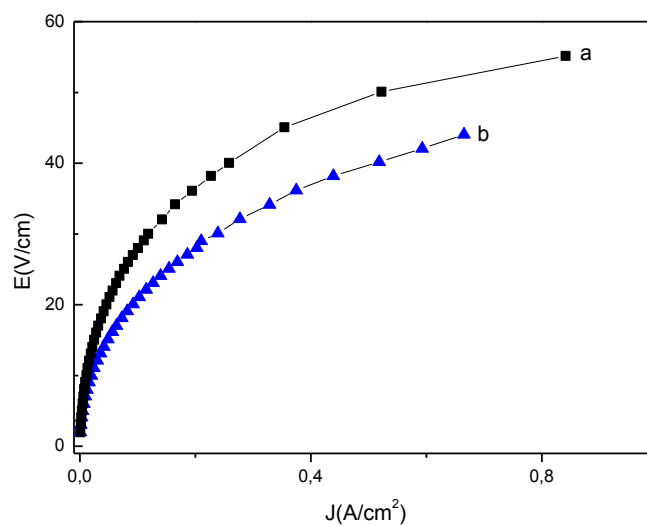


FIGURA 5.22 Caracterização elétrica $J \times E$ dos sistemas (a) FC700CoB e (b) FC700CoCrB.

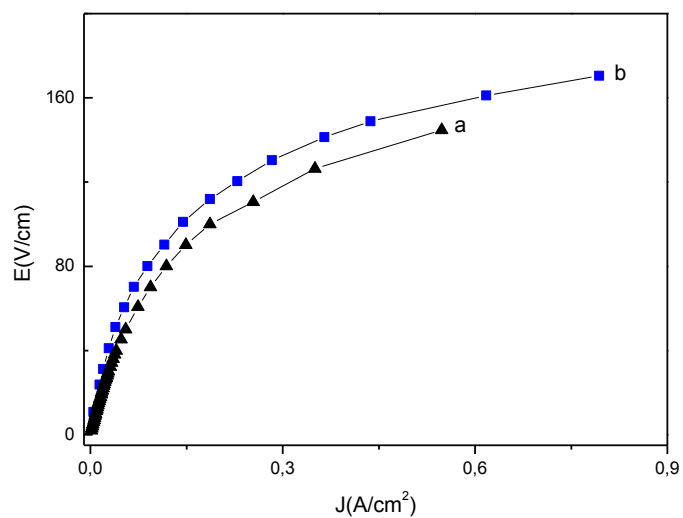


FIGURA 5.23 Caracterização elétrica J x E dos sistemas (a) FC1000CoA e (b) FC1000CoCrA.

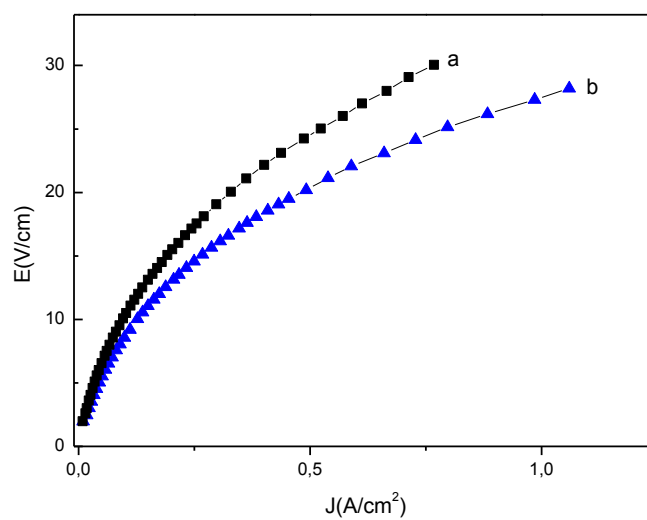


FIGURA 5.24 Caracterização elétrica J x E dos sistemas (a) FC1000CoB e (b) FC1000CoCrB.

- *Calcinação de sistemas multicomponentes*

Trabalhou-se com duas composições, uma condutora (FCSCSb), e outra varistora (FCSCNbCr), as quais foram calcinadas, moídas, conformadas e sinterizadas como descrito detalhadamente em materiais e métodos.

Na figura 5.25 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos sistemas estudados, calcinados a 1200°C, sendo (FCSCNbCr) composição varistora, e (FCSCSb) composição condutora. Verifica-se em ambos os casos uma distribuição bastante heterogênea de tamanhos de grão. Fica difícil desta forma, estabelecer o diâmetro em 50%, contudo, o tamanho calculado foi de 117,16 µm para o sistema (FCSCNbCr) e 97,47 µm para o sistema (FCSCSb).

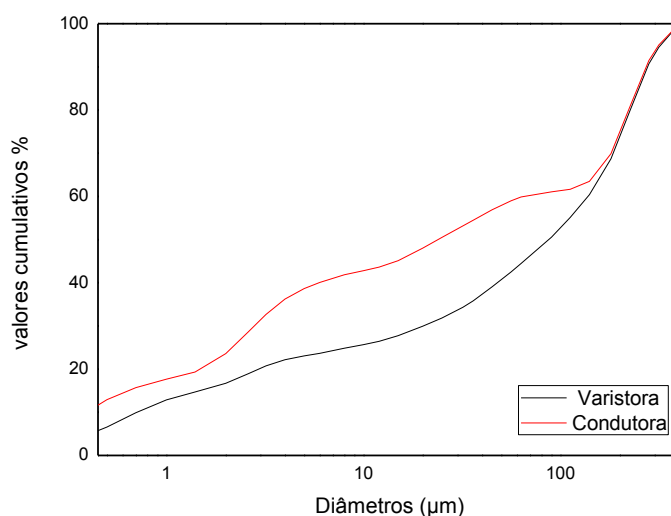


FIGURA 5.25 Efeito da calcinação sobre o sistema varistor (FCSCNbCr) e o sistema condutor (FCSCSb), calcinadas a 1200°C

Os sistemas foram preparados pela adição das composições condutoras e varistoras. A formulação condutora foi adicionada nas proporções de 5 % a 45% em substituição a formulação varistora. A figura 5.26 mostra o mesmo

comportamento de distribuição de tamanho de grão entre as amostras calcinadas a 1200°C. Os diâmetros das amostras a 50% e diâmetro médio são representados na tabela 5.3 abaixo:

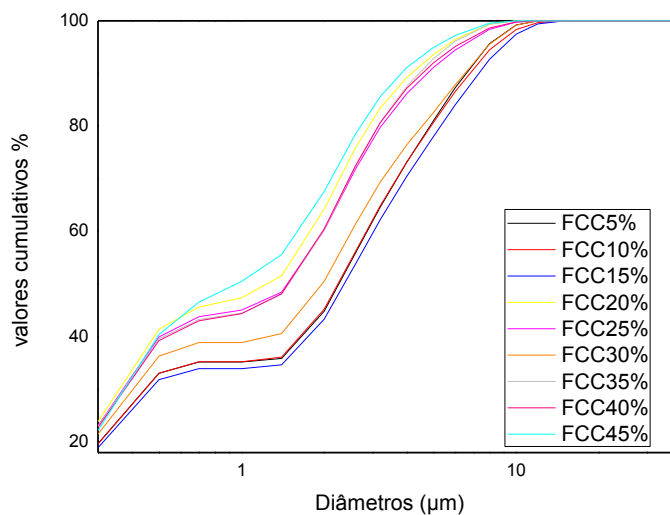


FIGURA 5.26 Efeito da calcinação sobre a mistura das formulações condutoras (FCSCSb) e varistoras (FCSCNbCr) calcinados a 1200°C.

TABELA 5.3: diâmetro a 50% e diâmetro médio das amostras obtidas por análise granulométrica.

AMOSTRA	DIÂMETRO A 50% (μm)	DIÂMETRO MÉDIO (μm)
FCC5%	2,26	2,78
FCC10%	2,24	2,84
FCC15%	2,37	3,05
FCC20%	1,23	1,74
FCC25%	1,47	1,96
FCC30%	1,96	2,57
FCC35%	1,48	1,88
FCC40%	1,48	1,92
FCC45%	0,95	1,62

Depois da moagem verificou-se uma grande redução do tamanho de grãos ficando 100% delas inferiores a 10 μm . A distribuição de tamanhos de todas as composições foi bastante heterogênea, sendo que todas elas apresentaram uma grande fração dos grãos finos com diâmetro inferior a 1 μm . Entretanto, uma comparação entre elas é muito difícil, pois estas não apresentaram um comportamento ordenado.

Nas figuras de 5.27 a 5.35, são apresentadas as micrografias características obtidas por MEV, com amostras fraturadas.

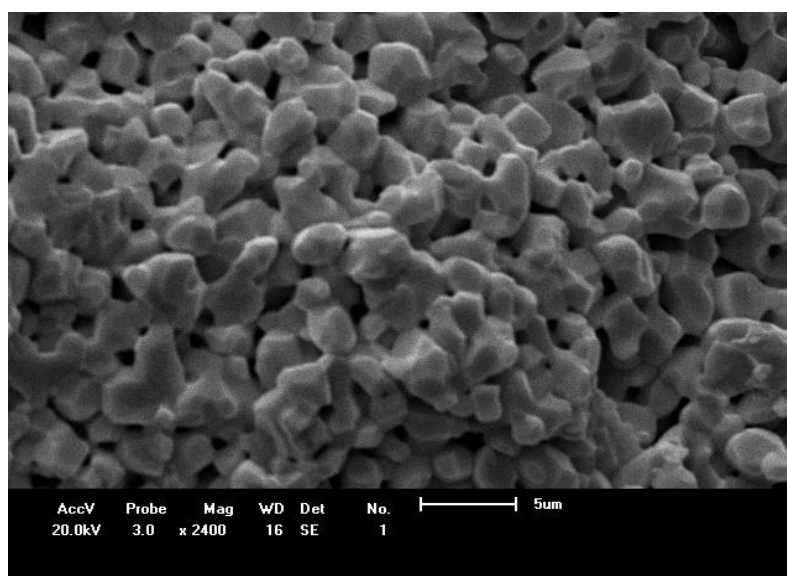


FIGURA 5.27 Micrografia do sistema 95%(FSCNbCr) e 5%(FSCSb).

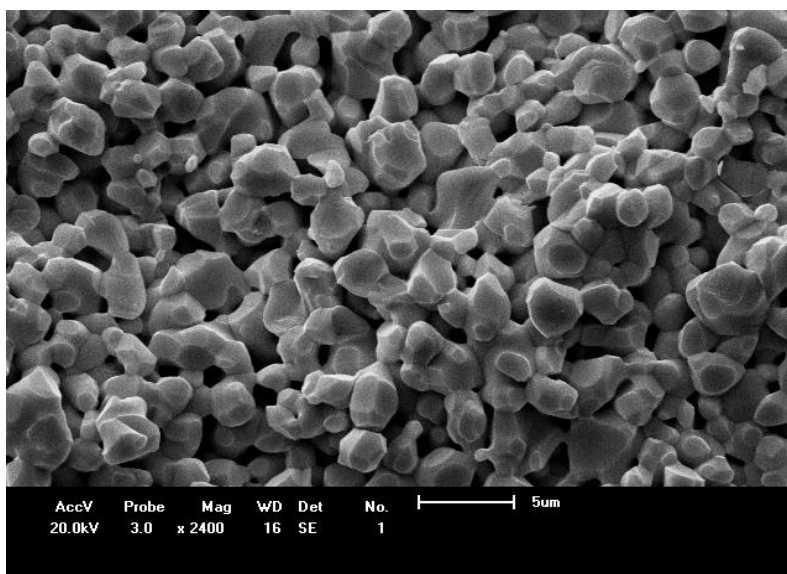


FIGURA 5.28 Micrografia do sistema 90%(FSCNbCr) e 10%(FSCSb).

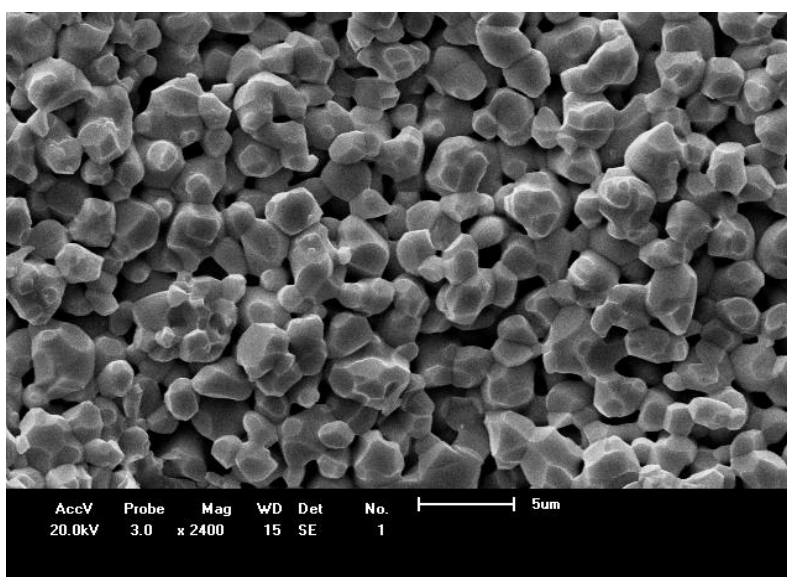


FIGURA 5.29 Micrografia do sistema 85%(FSCNbCr) e 15%(FSCSb).

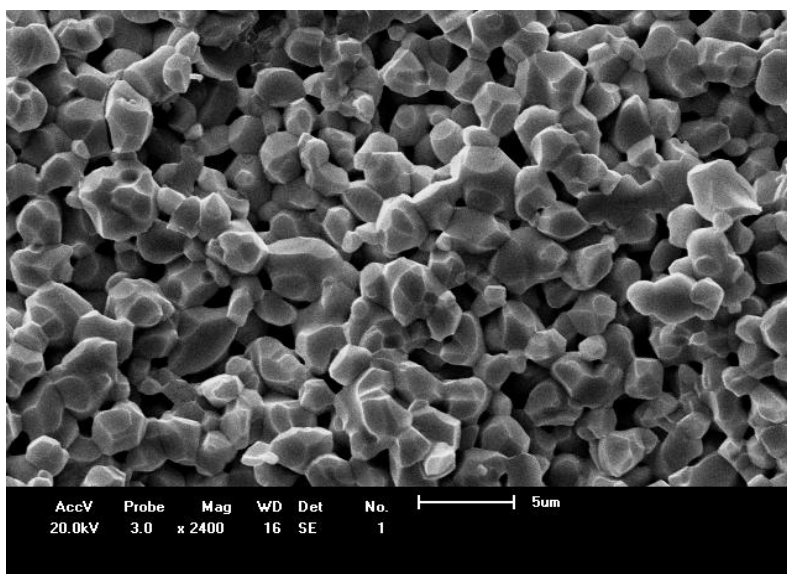


FIGURA 5.30 Micrografia do sistema 80%(FSCNbCr) e 20%(FSCSb).

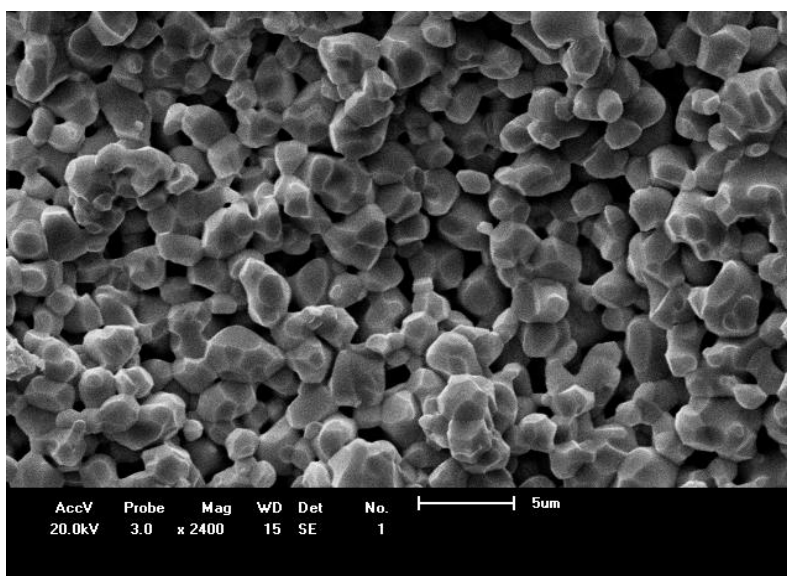


FIGURA 5.31 Micrografia do sistema 75%(FSCNbCr) e 25%(FSCSb).

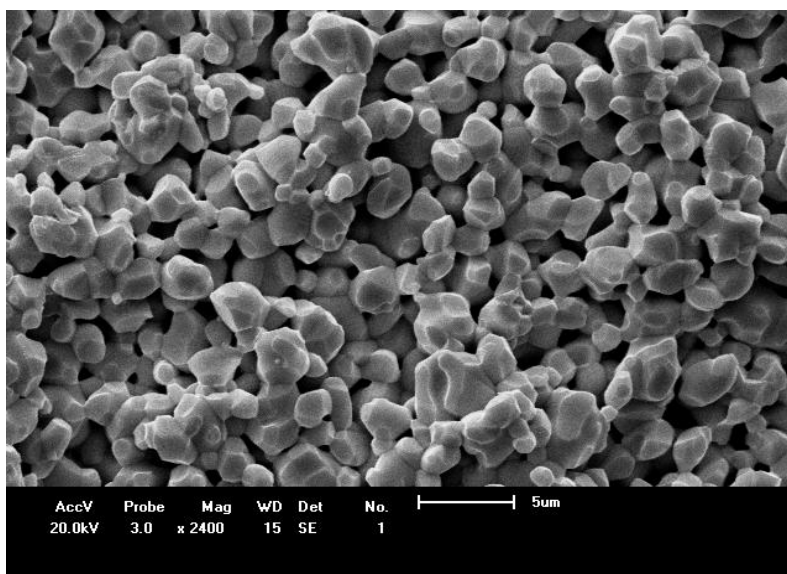


FIGURA 5.32 Micrografia do sistema 70%(FSCNbCr) e 30%(FSCSb).

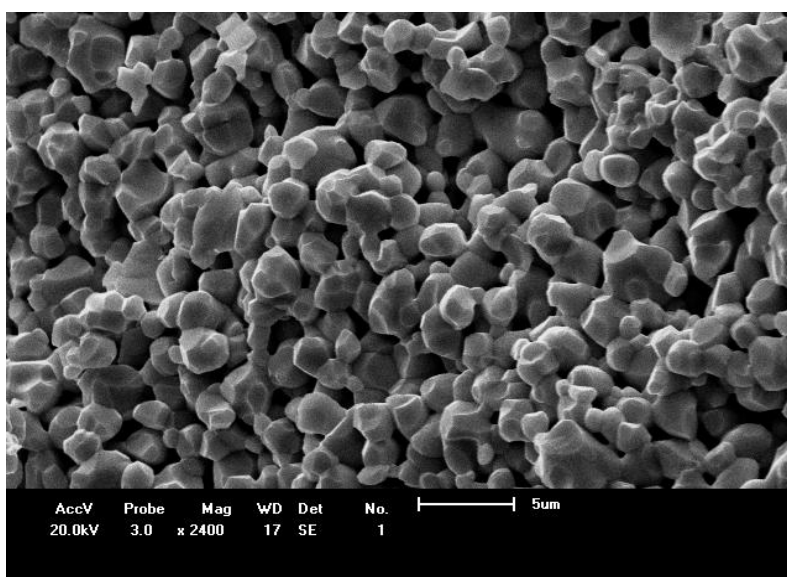


FIGURA 5.33 Micrografia do sistema 65%(FSCNbCr) e 35%(FSCSb).

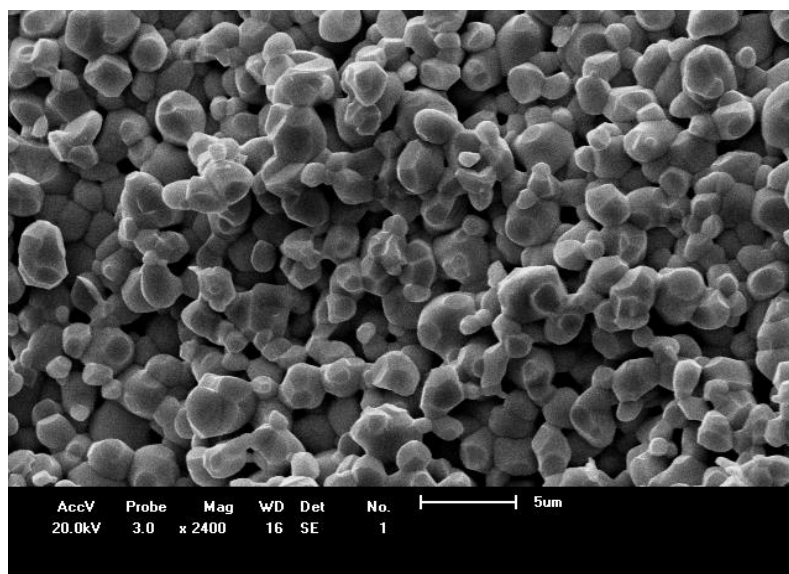


FIGURA 5.34 Micrografia do sistema 60%(FSCNbCr) e 40%(FSCSb).

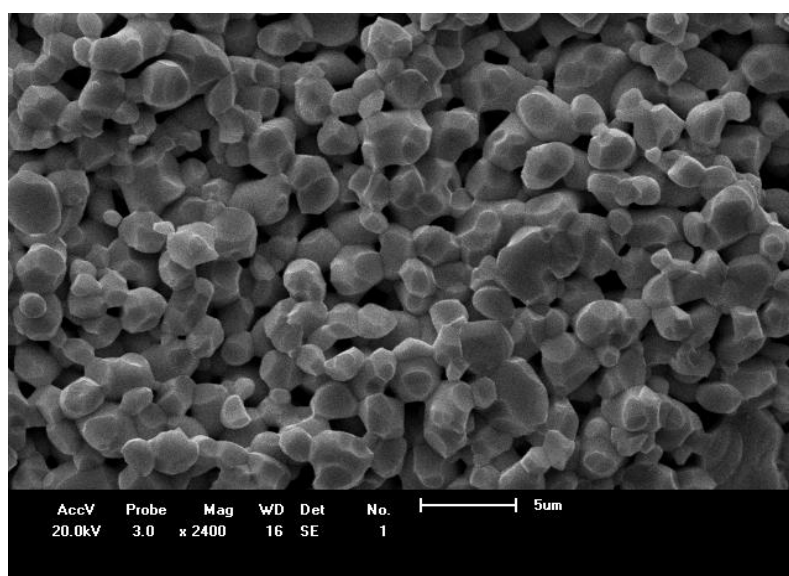


FIGURA 5.35 Micrografia do sistema 55%(FSCNbCr) e 45%(FSCSb).

Independentemente da composição todos os sistemas apresentaram microestrutura muito semelhante, caracterizadas por alta porosidade e pequeno tamanho de grão. Com relação à densidade dos sistemas quinários, estas foram baixas comparadas com o valor teórico para o óxido de estanho, variando esta

densidade entre 61,08% a 73,64% como pode ser visto na Tabela 5.4, sendo este um valor baixo para sua utilização como varistor.

TABELA 5.4 – Densidade das formulações FCC 5% a FCC45%.

AMOSTRAS	DENSIDADE aparente (g-cm ³)	% em relação ao SnO ₂
FCC 5%	5,11	73,64
FCC10%	4,57	65,80
FCC15%	4,58	65,99
FCC20%	4,81	69,23
FCC25%	4,66	67,12
FCC30%	4,79	68,93
FCC35%	4,59	66,06
FCC40%	4,24	61,08
FCC45%	4,91	70,72

Como pode ser observado todos os sistemas apresentaram-se altamente porosos, dados confirmados pela densidade (Tabela 5.4) e pelas curvas de distribuição granulométrica verificou-se que não apresentaram um comportamento ordenado entre os valores de densidade onde foi aumentando-se a composição da formulação condutora na formulação varistora.

Nas figuras 5.36 a 5.39 são mostradas as microestruturas das composições FCC5%; FCC20%; FCC40% e FCC45% respectivamente, submetidas ao polimento e tratamento térmico para revelação da microestrutura, onde pode-se verificar uma melhor visualização dos contornos de grão. As Micrografias da superfície das amostras seguem abaixo com ampliação de 2.400X:

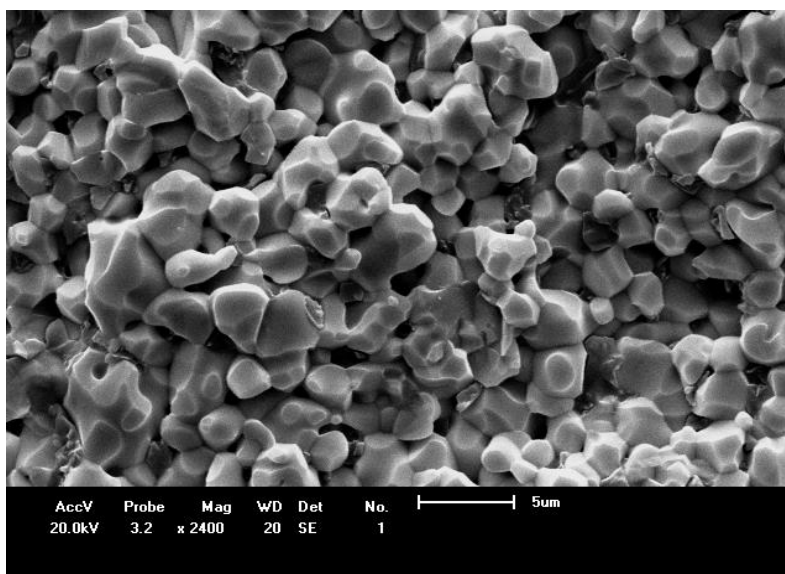


FIGURA 5.36 Micrografia característica do sistema 95% (FSCNbCr) e 5% (FSCSb) com polimento e tratamento térmico.

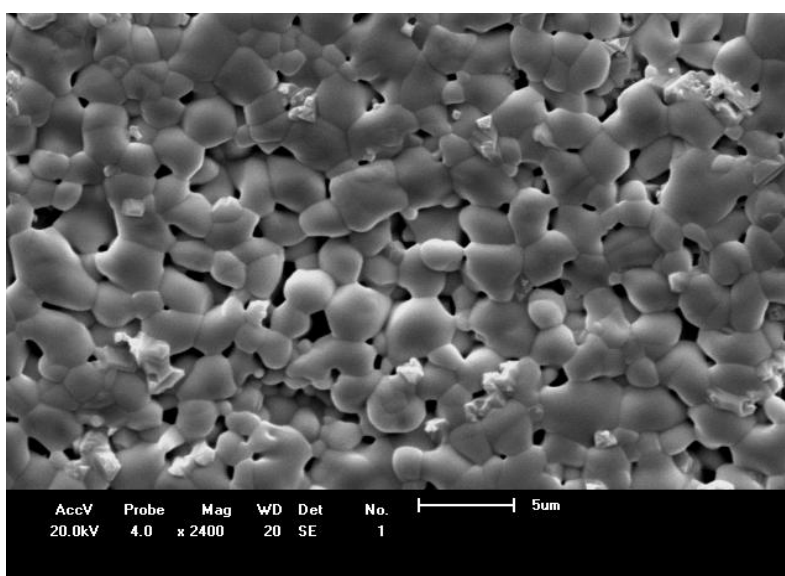


FIGURA 5.37: Micrografia característica do sistema 80% (FSCNbCr) e 20% (FSCSb) com polimento e tratamento térmico.

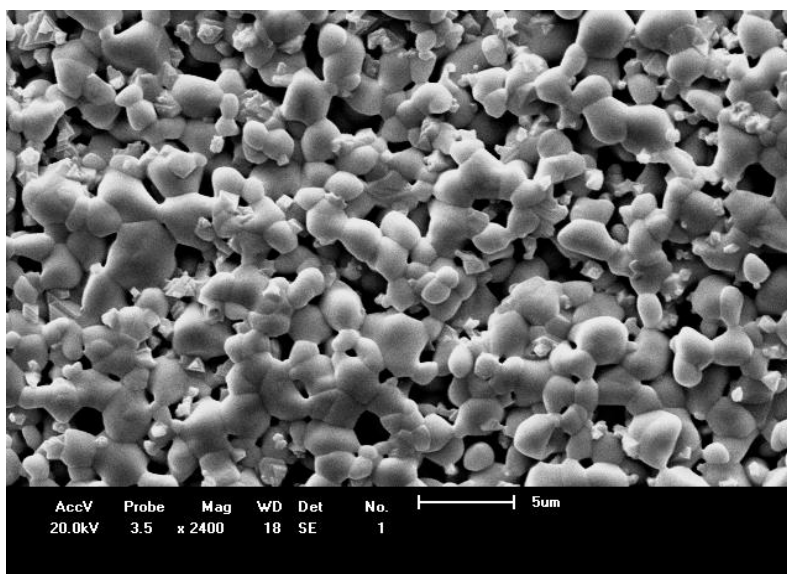


FIGURA 5.38 Micrografia característica do sistema 60% (FSCNbCr) e 40% (FSCSb) com polimento e tratamento térmico.

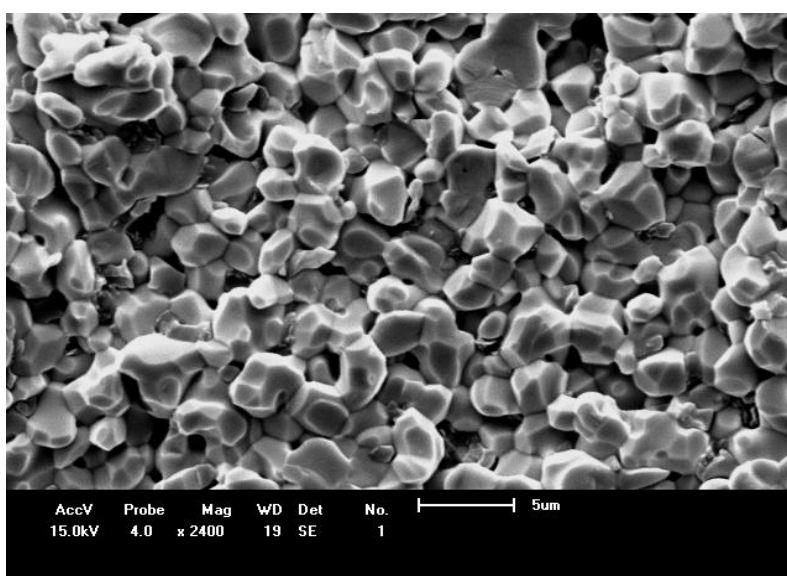


FIGURA 5.39 Micrografia característica do sistema 55% (FSCNbCr) e 45% (FSCSb) com polimento e tratamento térmico.

Na Figura 5.40 são apresentados os difratogramas de raios X, onde verificou-se a presença de uma única fase a cassiterita, nº 77-0447 JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Nas composições de 30% a 45% visualiza-se a presença de um novo pico a $2\theta = 45$, este pico é referente ao SnO, pois a medida que se aumenta a concentração da formulação condutora, tem-se consequentemente um aumento de Sb_2O_3 que atua como um agente não densificante devido a formação de vacâncias de estanho. O processo não densificante do SnO_2 é o de evaporação condensação ou seja, o estanho ao evaporar condensa na superfície dos grãos de SnO_2 como monóxido de estanho (SnO) como apresentado na equação 1.

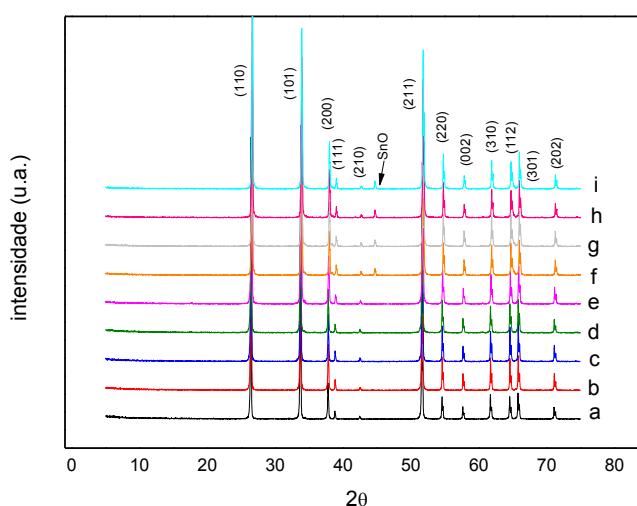


FIGURA 5.40 Difratograma de raios X das amostras sinterizadas a 1350°C/2horas (a)FCC5% (b) FCC10%(c)FCC15% (d)FCC20% (e) FCC25% (f) FCC30% (g) FCC35% (h) FCC 40% (i) FCC 45%.

A Figura 5.41 mostra as curvas características J x E. Na composição com 5% da formulação condutora, apresentou um coeficiente muito baixo de não-linearidade em torno de 2. Para as concentrações superiores a 10% os coeficientes de não-linearidade ficaram entre 6 e 10, embora ainda baixos em comparação com sistemas não calcinados. Pode-se destacar a grande diminuição nos valores de campo elétrico de ruptura (Figura 5.41) para concentrações acima de 10% da

formulação condutora em substituição a varistora. No intervalo entre 15% e 40% os valores de campo elétrico de ruptura mantiveram-se praticamente os mesmos, contudo para concentração de 45% da formulação condutora ocorreu um abrupta diminuição neste valor que foi de 1594 V/cm. Este comportamento da diminuição do campo elétrico de ruptura esta associado ao aumento da concentração da formulação condutora. Isto pode ser comprovado pelo gráfico da Figura 5.42 que mostra uma maior corrente de fuga para o sistema com 45% da formulação condutora. Contudo a menor corrente de fuga identificada foi caracterizada na composição com 25%.

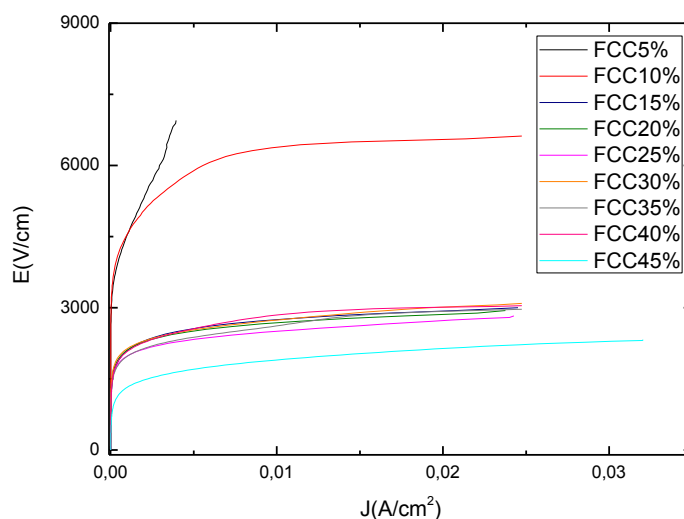


FIGURA 5.41 Caracterização elétrica $J \times E$ dos varistores com diferentes concentrações das formulações condutoras (FSCSb) e varistoras (FSCNbCr) nas proporções representadas no gráfico.

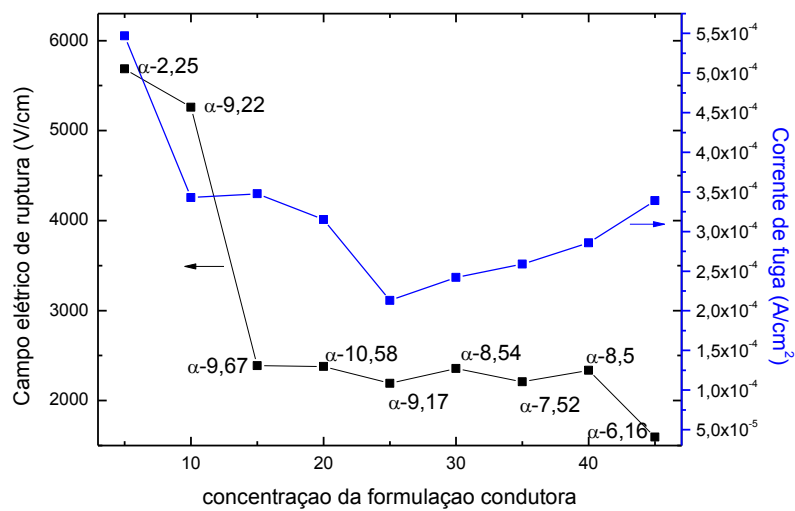


FIGURA 5.42 Parâmetros físicos dos varistores com diferentes concentrações das formulações condutoras (FSCSb) e varistoras (FSCNbCr) nas proporções representadas no gráfico.

6 CONCLUSÕES

Concluiu-se, na primeira parte do trabalho, que o Sb_2O_3 pode ser utilizado como substituto do Nb_2O_5 na proporção de 0,05% em mol na composição do varistor de SnO_2 . Pois acima desta concentração, o seu efeito foi deletério por aumentar demasiadamente a corrente de fuga diminuindo o coeficiente de não linearidade do varistor. Em composições acima de 0,1% em mol ocorreu a diminuição do campo elétrico de ruptura devido a destruição dos contatos grão-grão nas microestruturas mais porosas. Esta diminuição da densidade em função da concentração de Sb_2O_3 pode estar associada ao aumento da concentração de vacâncias de estanho devido a formação de solução sólida do Sb^{5+} na rede do SnO_2 .

Com relação à segunda parte do trabalho, com a adição de dopantes e o aumento da temperatura de sinterização ocorreu um aumento na densidade das amostras. Com a adição do cromo ocorreu uma diminuição do campo elétrico de ruptura, este comportamento pode ser explicado pelo aumento da densidade, já que o poro pode estar atuando como um isolante aumentando a resistividade e conseqüentemente o campo elétrico de ruptura. Observou-se nas amostras, além da fase cassiterita (SnO_2) a presença da fase SnO , a qual é resultado do processo de evaporação do SnO_2 e condensação na superfície da fase SnO . A amostra que apresentou o melhor comportamento, com menor corrente de fuga foi a FCC25% (vinte e cinco por cento da formulação condutora e setenta e cinco por cento da formulação varistora), a qual deverá ser adotada em trabalhos futuros para estudo da obtenção de varistores com fator geométrico favorável ao desenvolvimento industrial.

7 REFERÊNCIAS

- (1) RAMÍREZ. M.A. **Análise do mecanismo de degradação a base de ZnO e SnO₂**, 2007, Tese (ciência e tecnologia de materiais) Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho - UNESP, Araraquara, 2007.
- (2) PIANARO, S.A. **Varistores de ZnO**: Fatores determinantes em suas propriedades elétricas, 1990, Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
- (3) OLIVEIRA, M.M. et. Al. Influência de vários doadores nas características cerâmicas varistoras a base de SnO₂, **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Salvador, 2007.
- (4) MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese journal of applied physics**, vol.10, n.6, june,1971.
- (5) YAMAOKA, M.; MASUYAMA, M.; FUKUIA,M.; “SrTiO₃ – based boundary-layer capacitor having varistor characteristics“- **Am. Ceram. Soc. Bull.** V.62, N.698. 1983.
- (6) YAN,M.F.; RHODES,W.W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Appl. Phys. Lett.** V.40, N.536.1982.
- (7) MAKAROV,V.; TRONTELJ,M. Novel varistor material base on tungsten-oxide. **J. Mat Lett.** V.13, N.937. 1994.
- (8) PIANARO,S.A. **Propriedades não ôhmicas de cerâmicas a base de SnO₂**, Tese (doutorado em química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- (9) OLIVEIRA. et. Al. Desenvolvimento de varistores a base de SnO₂ para aplicação em redes de alta tensão, **Cerâmica**, v.52, p. 149-154, 2006.
- (10) OLIVEIRA. et. Al. Propriedades elétricas de varistores a base de SnO₂ dopados com óxidos doadores de elétrons, **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz Iguaçu, 2006.
- (11) PIANARO, S.A. et al. **Composições varistoras a base de dióxido de estanho com elevada propriedade não-linear**, PI – 960017-0, 1997.

- (12) BUENO, P. R. et. Al. Varistor a base de SnO₂: Estado da arte e perspectiva. **Cerâmica**, Araraquara, v.46, n.299. 2000.
- (13) CLARK, D.R. Varistors Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 82, p.485-502. 1999.
- (14) BUNN, C.W. **Cristais: Seu papel na natureza e na ciência**, São Paulo, Editora Nacional. 1972.
- (15) BAUR, W. H. Über die Verfeinerung der Kristallstruktur Bestimmung einiger Vertreter der Rutiltypen: TiO₂, SnO₂, GeO₂, und MgF₂. **Acta Crystallographica**, v. 9, p. 515-520. 1960.
- (16) GOUVEA, D., **Sinterização e propriedades elétricas do SnO₂ dopado com Nb₂O₅**. 1989. Tese (Doutorado em química) - Instituto de Química da Universidade Paulista – UNESP/Araraquara, 1989.
- (17) SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. 32, p. 751-767. 1976.
- (18) CHOPRA, K.L; MAJOR. M; PANDYA, D. K. Transparent conductors— **A status review**, Vol.102. 1982.
- (19) VARELA, J.A, et al. Sinterização do óxido de estanho em várias atmosferas. **Cerâmica**. V.31, n.191. 1985.
- (20) SIMÕES, L.G. et. Al. Efeito do Pr₂O₃ nas propriedades elétricas de varistores à base de SnO₂, **Cerâmica**, São Paulo, v.49, n.312, 2003.
- (21) SHIMIZU, Y. et. Al. Effect of surface modification on NO₂ sensing properties of SnO₂ varistor-type sensors. **Sensors and Actuators B**, Elsevier, 1999.
- (22) PIANARO, S.A. et. Al. Electrical properties of SnO₂ based varistor. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**, Inglaterra, v.09, p.159-165. 1998.
- (23) XU. C. et al. Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.3, n.2, p.147-155, Japão. 1992.
- (24) KROGER, F.A; VINK, H. Solid state physics, New York, **academic press**, New York, p.301. 1956.

- (25) MUCCILLO,R; CERRI, J.A; LEITE,E.R; LONGO,E; VARELA,J.A, Impedance spectroscopy of SnO₂ : CoO during sintering, **Mater. Lett.** v.30.1997.
- (26) SANTOS, M.R.C, **Influência de dopantes e atmosfera de oxigênio em varistores de SnO₂**. 1999. dissertação de mestrado - Universidade federal de São Carlos,1999.
- (27) PIANARO, S. A. et. Al. Microstructure and eletric properties of a SnO₂ basead varistor. **Ceramics international**, v.25, p. 1-6. 1999.
- (28) OLIVEIRA, M.M, et al. Influenco of La₂O₃,Pr₂O₃, and CeO₂ on the nonlinear properties of SnO₂ multicomponent varistors, **materials chemistry and physics**. 2002.
- (29) ANTUNES. A.C. et al. Nonlinear electrical behnaviour of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ system, **journal of materials science letters**, v.17, p. 577-579. 1998.
- (30) DHAGE, S. R; RAVI, V; DATE, S. K; Nonlinear I-V characteristics study of doped SnO₂. **Mater. Sci.**, Vol. 27, 2003.
- (31) CAVENAGHI, J.M. **Efeito da prensagem sobre as propriedades elétricas e microestruturais de um varistor de ZnO**, 2005. Dissertação (Engenharia e ciência dos materiais), Universidade de São Francisco, Itatiba. 2005.
- (32) GUPTA,T.K. Application of zinc oxide varistors, **J.Am. Ceram**, vol. 73, n.7, p.1817-1840.1990.
- (33) LEVINSON, L.M. e PHILIPP, H.R. The physics of metal oxide varistor. **J. Appl. Phys.** V.46,n.3.1975.
- (34) MOREIRA, M. L. **Preparação e caracterização de varistores de baixa tensão a base de SnO₂**, 2005 Dissertação: (Mestrado em engenharia e ciência de materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.2005.
- (35) BRANKOVIC, G. **Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas á base de SnO₂**, 2002. Tese (Título de doutor em química), Instituto de química – UNESP, Araraquara. 2002.
- (36) LEVINSON, L.M.; PHILIPP, H.R., Zinc oxide varistors - A review. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 65, p. 639-650. 1986.

- (37) VEHRING, R.; FOSS, W. R.; BALLESTEROS, D L. Particle formation in spray drying, **Journal of Aerosol Science**, v.38, n.7, p.728-746. 2007.
- (38) RIBEIRO, M. J.; VENTURA, J. M.; LABRINCHA, J. A. Atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica, **Cerâmica Industrial**. V.6, n.5, set/out. 2001.
- (39) LAVERNIA, E.J.; WU, Y., Spray atomization and deposition, **John wiley & sons**, p.627.1996.
- (40) OLIVEIRA, U.C, **Desenvolvimento de um secador “spray” para obtenção de pós finos de precursores de nióbio**. 2007. Tese- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- (41) OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P.R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações, **Revista Brasileira de farmacognosia**, v.20, n.4, Aug./Sept. 2010.
- (42) VALGAS, L. **Influencia de variáveis de processamento sobre as propriedades elétricas de varistores de SnO₂ atomizadas via “Spray Dryer”**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e ciências dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- (43) SHINOHARA, N. et al. Effect of heat treatment of alumina granules on the compaction behavior and properties of green and sintered bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2841-2848. 2002.
- (44) KIM.D.J.; JUNG. J. Y. Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder, **Journal of the European Ceramic**. v.27, n.10, p. 3177-3182. 2007.
- (45) BERTRAND, G. et. al. Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders, **Journal of the European Ceramic Society**. v.23, p.263–271. 2002.
- (46) CAO, X. Q. et. al. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating, **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.2433-2439. 2000.
- (47) EDA, K.; INADA, M.; MATSUOKA, M. Grain growth control in ZnO varistors using seed grain, **J. Appl. Phys.** V.54, n.1095.1983.
- (48) SUBBARÃO, E.C; KRAVORTY, D.; MERRIAM, M. F.; RAGHAVAN, V.; SINGHAK. **Experiência de ciência dos materiais**, Edgard bluch, 1973.

(49) DINGER, D.R. **Characterization techniques for ceramists**, Copyrighted Material. 247p. 2005.