

LAIZ VALGAS

**INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO SOBRE AS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE VARISTORES DE SnO₂
ATOMIZADOS VIA “SPRAY DRYER”**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE). Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientador: Prof. Dr. Rene Robert
Co-Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Co-Orientador: Dr. Kleber Franke Portella

CURITIBA
2007

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná (PIPE - UFPR), pela aprovação do projeto.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), pelo apoio financeiro.

À Companhia Paranaense de Energia (COPEL), área de Distribuição de Energia, e à Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), pelo apoio financeiro e bolsa de estudo para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. René Robert (PIPE - LACTEC), por aceitar a orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (DEMa - UEPG), pela idealização e co-orientação deste estudo, sobretudo, pelo incentivo e apoio técnico.

Ao Dr. Kleber Franke Portella (PIPE – LACTEC), pela co-orientação e colaboração.

Ao amigo Orlando Baron, por toda ajuda prestada.

Aos colaboradores Douglas Migliorini e Milton Domingos Michél (LIMAC – UEPG), pelas caracterizações prestadas.

Aos alunos de Engenharia de Materiais (UEPG) Juliano Antunes e Fernando Schmidt, pela ajuda na preparação das amostras.

Ao meu cunhado Valfrido e minha irmã Lucimar, pela acolhida, carinho, confiança, incentivo e sustento.

Aos amigos que conquistei e que deixarão saudades.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a influência de algumas variáveis de processamento sobre as propriedades elétricas de um varistor tradicional de SnO₂. Um diferencial do processo cerâmico convencional de laboratório, foi a secagem via “Spray Dryer” para a produção de pós granulados. Os efeitos do tempo de moagem, da adição de ligante/plastificante, da concentração de dispersante e do aumento da pressão de compactação foram avaliados. Os resultados mostraram que a adição do ligante/plastificante foi a responsável pela formação dos grânulos, e que o aumento da concentração de dispersante elevou o pH das suspensões e alterou a morfologia dos pós de esférica para “donuts”. O aumento da pressão de compactação diminuiu a população de poros intergranulares e, por consequência, o campo elétrico de ruptura E_r . Varistores produzidos a partir de suspensões pouco dispersas apresentaram E_r mais elevados, provavelmente, devido à contribuição resistiva dos poros intergranulares e oclusos, além do efeito das barreiras elétricas de contorno de grão. O maior tempo de moagem produziu grânulos mais finos, promoveu o aumento da cinética de crescimento dos grãos durante sinterização e diminuiu o E_r . O número de sistemas varistores comparáveis para estudar o efeito de cada variável sobre o coeficiente de não-linearidade α não foi suficiente. Entretanto, o estudo mostrou que varistores de SnO₂ oriundos de pós atomizados, apresentaram valores de E_r e α superiores àquele produzido a partir de particulados.

Palavras-chave: varistor, porosidade, propriedades elétricas.

ABSTRACT

This work aims at assessing the influence of some processing variables on the electrical properties of a traditional SnO₂ varistor. One differential in the laboratory conventional ceramic processing was the spray dryer applied for the production of granulated powders. The effects of grinding time, binder/plasticizer addition, dispersant concentration and increase in the compaction pressure were evaluated. Results showed that the addition of binder/plasticizer was responsible for the formation of granules, and the increase in the dispersant concentration raised the suspensions pH and altering the powders morphology, from spherical to donuts shaped. The increase in compaction pressure reduced the inter-granular pores population and consequently the breakdown electrical field E_b . Varistors produced from the flocculated suspensions presented higher E_b , probably due to the inter-granular and occlude pores resistive contribution, besides the effect of the grain boundary electrical barrier. Longer grinding time produced finer granules, promoting increase in grain growth kinetics during sintering, and reduced E_b . The number of comparable varistor systems was not sufficient for the study of each variable effect, on the α non-linear coefficient. However, the study showed that SnO₂ varistors coming from granulated powder present higher E_b values than those produced from particulate.

Key-words: varistor, porosity, electrical properties.

SUMÁRIO

RELATÓRIO DE DEFESA DE DOUTORADO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS VARISTORES.....	5
2.1.1 Coeficiente de não-linearidade.....	5
2.1.2 Tensão ou campo elétrico de ruptura.....	6
2.1.3 Varistor de SnO ₂	7
2.2 SECAGEM VIA “SPRAY DRYER”.....	11
2.2.1 Princípio de funcionamento.....	11
2.2.2 Formulação das suspensões.....	12
2.2.3 Mecanismo de atomização.....	14
2.2.4 Fatores que determinam as morfologias dos aglomerados.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
3.1 COMPOSIÇÃO E MOAGEM.....	19

3.2 ADIÇÃO DE DISPERSANTE E LIGANTE/PLASTIFICANTE.....	19
3.3 ATOMIZAÇÃO VIA “SPRAY DRYER”.....	20
3.4 CONFORMAÇÃO DE PASTILHAS E SINTERIZAÇÃO.....	21
3.5 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	22
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	22
3.6.1 Análise Granulométrica.....	22
3.6.2 Picnometria.....	22
3.6.3 Medidas elétricas de <i>corrente x tensão</i>	23
3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E DENSIDADE REAL.....	24
4.2 MORFOLOGIA DOS PÓS ATOMIZADOS.....	27
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MORFOLÓGICA DOS SINTERIZADOS.....	36
5. CONCLUSÕES.....	48
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7. REFERÊNCIAS.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química, propriedades elétricas e aspectos microestruturais de cerâmicas varistoras à base de SnO ₂ e ZnO [9].....	9
Tabela 2 – Tempo de moagem e ordem de adição da solução PVA: EG e do PAA-NH ₄ ⁺ sobre o varistor de SnO ₂	20
Tabela 3 – Tamanho médio de grânulos e densidade real dos pós varistores atomizados via “Spray Dryer”	26
Tabela 4 – pH das suspensões varistoras de SnO ₂ atomizadas via “Spray Dryer”.	28
Tabela 5 - Propriedades elétricas em função da pressão de compactação.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação gráfica $J \times E$ da propriedade elétrica de condução não-ôhmica de uma varistor [26].....	5
Figura 2 – Representação esquemática do corte transversal de um bloco varistor de espessura D , representando uma microestrutura idealizada com tamanho de grão d [12].....	7
Figura 3 – Dupla barreira Schottky. Modelo de defeito atômico proposto para explicar a formação das barreiras de potencial nos contornos dos grãos do varistor de SnO_2 [30].....	10
Figura 4 – Desenho esquemático de um sistema de “Spray Dryer”. [46].....	12
Figura 5 – Mecanismos de estabilização estérica (a) e eletrostática (b) [48, 49]....	13
Figura 6 – Desenho esquemático do mecanismo de atomização via “Spray Dryer” [56].....	15
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura de aglomerados de alumina atomizados via “Spray Dryer”, mostrando o efeito da adição de Al_2O_3 calcinado (b) sobre formulação inicial (a) [24].....	16
Figura 8 – Diagrama de blocos sobre as condições de processamento empregadas para a produção do varistor de SnO_2	18
Figura 9 – Mini “Spray Dryer” utilizado para atomizar as suspensões varistoras (limac – uepg).....	21
Figura 10 - Curvas acumulativas de distribuição granulométrica dos pós varistores de SnO_2 atomizados via “Spray Dryer”.....	24

Figura 11 – MEV do produto atomizado de S1: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão sem ligante/plastificante, com 0,50% em massa de solução dispersante (1:100). Massa moída por 17h.....	31
Figura 12 – MEV do produto atomizado de S2: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão com 3% em massa de PVA: EG e 1,00% em massa de solução dispersante (1:100). Massa moída por 17h.....	32
Figura 13 – MEV do produto atomizado de S3: (a) 500 e (b) 2000x. Suspensão sem dispersante, com 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 4h.....	33
Figura 14 – MEV do produto atomizado de S4: (a) 500 e (b) 3000x. Suspensão com 0,03% em massa de PAA-NH ₄ ⁺ e 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 17h.....	34
Figura 15 – MEV do produto atomizado de S5: (a) 500 e (b) 3000x. Suspensão com 0,03% em massa de PAA-NH ₄ ⁺ e 3% em massa de PVA: EG. Massa moída por 4h.....	35
Figura 16 – Curvas $E \times J$ dos sistemas varistores de SnO ₂ , sinterizados em 1350 °C/2h e compactados à verde em (a) 50 e (b) 100 MPa.....	36
Figura 17 – Curva $E \times J$ dos sistemas varistores de SnO ₂ , sinterizados em 1350 °C/2h e compactados à verde em (a) 150 e (b) 200 MPa.....	37
Figura 18 – Regressão linear da medida $\log J \times \log E$ do varistor S3 compactado a verde em 50 MPa.....	39
Figura 19 – Curvas de tendência mostrando o efeito do aumento da pressão de compactação a verde sobre E_r , para todos os sistemas varistores estudados.....	39
Figura 20 – MEV da superfície fraturada do sistema S1, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	42
Figura 21 – MEV da superfície fraturada do sistema S2, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	43

Figura 22 – MEV da superfície fraturada do sistema S3, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	44
Figura 23 – MEV da superfície fraturada do sistema S4, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	45
Figura 24 – MEV da superfície fraturada do sistema S5, sinterizado em 1350 °C/2h, e compactado a verde sob pressão de (a) 50 e (b) 200 MPa.....	46

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{d}	- tamanho médio de grão
\bar{n}	- número médio de barreiras elétricas
Co_{Sn}''	- íon de cobalto
Cr_{Sn}'	- íon de cromo
$\text{Nb}_{\text{Sn}}^\bullet$	- íon de nióbio substitucional
Sn^{4+}	- íon de estanho
Φ_B	- altura da dupla barreira schottky
ω	- largura da barreira schottky
α	- coeficiente de não-linearidade do varistor
ρ	- resistividade elétrica
$V_{\text{Sn}}'', V_{\text{Sn}}''''$	- vacâncias de estanho
$V_{\text{O}}^\bullet, V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	- vacâncias de oxigênio
$\text{Sn}_i^{\bullet\bullet}, \text{Sn}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	- átomos de estanho intersticiais
C	- constante relacionada com a microestrutura do varistor
D	- espessura do bloco varistor
d	- diâmetro do grão
E	- campo elétrico
E_b	- breakdown electrical field
EG	- etilenoglicol
E_r	- campo elétrico de ruptura

I	- corrente elétrica
J	- densidade de corrente elétrica
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
MPa	- unidade pascal $\times 10^6$
PAA-NH ₄ ⁺	- poliacrilato de amônio
PVA	- álcool polivinílico
S1, S2, S3, S4 e S5	- suspensões, pós, e sistemas varistores
V	- tensão elétrica
V_b	- barreira elétrica
V_r	- tensão de ruptura