

Síntese e Caracterização de Blocos Varistores à Base de SnO₂ para Aplicação em Redes de Alta Tensão

R. L. Brito¹; M. M. Oliveira¹; P. A. P. Pessoa¹; J. H. G. Rangel¹; E. Longo²

Departamento Acadêmico de Química/Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Av. Getúlio Vargas, nº4 – Monte Castelo – São Luís-MA – CEP 65030-005;
ronilsonbrito@hotmail.com

(1) IFMA; (2) IQ-UNESP-Araraquara

RESUMO

Varistores à base de óxido de estanho tem sido exhaustivamente estudados nos últimos anos, principalmente no que se diz respeito a sua aplicação em redes de alta tensão, que necessitam desses sistemas não-lineares para manter a rede em funcionamento, evitando assim danos por sobretenções. Cerâmicas varistoras à base de SnO₂ na forma de blocos com novas composições foram estudadas, verificando-se a influência dos dopantes Co₂O₃, Nb₂O₅, La₂O₃, Cr₂O₃, Pr₂O₃, Al₂O₃ na microestrutura. As condições mais adequadas de sinterização para os sistemas foram analisadas com a finalidade de obter o melhor coeficiente linear associado com o maior campo de ruptura. Após a sinterização a 1350 °C por 10 h, uma alta voltagem (365,88V.cm⁻¹) foi obtida, o varistor entretanto, apresentou um baixo coeficiente não-linear (7).

Palavras-chave: varistores, SnO₂, não-linearidade.

INTRODUÇÃO

A utilização de energia elétrica tornou-se essencial para a humanidade, entretanto o sistema elétrico utilizado atualmente é passível de falhas o que pôde ser comprovado pelo número elevado de apagões ocorridos na última década em nosso país, havendo assim a necessidade de intervenções do Governo a fim de aumentar a confiabilidade dos sistemas elétricos e melhorar a qualidade do fornecimento.

Cada raio causa ao País um prejuízo de cerca de 20 reais. Esta é a conclusão do Grupo de Eletricidade Atmosférica (Elat) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Inpe/MCT), que realizou um estudo junto às empresas do setor elétrico, telecomunicações, seguro, equipamentos eletro-eletrônicos, construção civil, aviação, agricultura, pecuária, entre outras, concluindo que os raios causam prejuízos anuais de aproximadamente um bilhão de dólares, o setor elétrico é o mais prejudicado, seu prejuízo está avaliado em 600 milhões ⁽¹⁾.

Uma das soluções mais viáveis para este problema é a prevenção, através da instalação no sistema de distribuição de dispositivos protetores, tais como os pára-raios, tendo como componente ativo um varistor.

Varistores são componentes cerâmicos policristalinos cuja característica tensão-corrente (I-V) é não-ôhmica. Estas cerâmicas são utilizadas na proteção de sistemas eletro-eletrônicos contra sobretensões.

Atualmente uma variedade de composições tem sido utilizada na obtenção de varistores. Os varistores comercialmente utilizados são à base de óxido de zinco, entretanto uma série de composições à base de óxido de estanho (SnO_2), trióxido de tungstênio (WO_3) e óxido de titânio (TiO_2) tem sido estudadas e se mostrado bastante promissoras.

O objetivo deste trabalho é exatamente este, sintetizar varistores à base de SnO_2 viabilizando sua aplicação em redes de alta tensão, para isso foram estudados cinco sistemas, como veremos adiante.

Pianaro et al. ⁽³⁾ foram os primeiros a estudar o novo sistema varistor à base de SnO_2 . Eles observaram que o sistema de $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$ apresentava um pequeno desvio do comportamento ôhmico e que com a adição de 0,05 mol% de Nb_2O_5 a este sistema, produziu um comportamento varistor de coeficiente não linear (α) igual a 8 e tensão de ruptura (E_r) igual a 1870 V cm^{-1} . Adicionando 0,05 mol% de Cr_2O_3 a este sistema, obteve-se α e E_r , 41 e 4000 V cm^{-1} respectivamente, que são valores similares ao varistor multicomponente de óxido de zinco comercial.

O comportamento varistor do SnO_2 pode ser explicado pela introdução de defeitos na rede do cristal que são responsáveis pela formação de barreiras de potencial do tipo Schottky no contorno de grão em analogia com o modelo proposto para varistores a base de ZnO ⁽²⁾. Pianaro ⁽³⁾ ainda verificou o efeito da adição de

Bi_2O_3 no sistema varistor $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ (SCN), e obteve valores de α próximos ao sistema SCN.

Hoje em dia, o SnO_2 é certamente um dos principais candidatos cerâmicos policristalinos para competir com os tradicionais à base de ZnO multicomponente VDR, especialmente devido à sua microestrutura mais simples.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos cerâmicos utilizados neste trabalho foram preparados utilizando dopantes estequiometricamente calculados, a partir de matérias-primas de alta pureza, tendo-se as seguintes composições em porcentagem molar:

98,65% SnO_2 .1,00% Co_2O_3 .0,05% Nb_2O_5 .0,05% Cr_2O_3 .0,25% La_2O_3	(A)
98,65% SnO_2 .1,00% Co_2O_3 .0,05% Nb_2O_5 .0,25% Al_2O_3 .0,05% Cr_2O_3	(B)
98,65% SnO_2 .1,00% Co_2O_3 .0,05% Nb_2O_5 .0,25% Pr_2O_3 .0,05% Cr_2O_3	(C)
98,65% SnO_2 .1,00% Co_2O_3 .0,05% Nb_2O_5 .0,15% La_2O_3 . 0,15% Al_2O_3	(D)
98,65% SnO_2 .1,00% Co_2O_3 .0,05% Nb_2O_5 .0,15% La_2O_3 . 0,15% Pr_2O_3	(E)

Os pós de partida foram homogeneizados e moídos em moinho de bolas (24h), via úmida, nos quais foram usados como agentes de moagem, bolas de alumina. Utilizou-se PVAL 5% como ligante. Os pós obtidos após secagem, foram prensados uniaxialmente em forma de blocos de 40 mm de diâmetro e 25 mm de altura e isostaticamente a 150 MPa.

Os compactos foram sinterizados em vários tempos de permanência obtendo o tempo ótimo de 10h. As densidades a verde e das pastilhas sinterizadas foram determinadas pelo método geométrico ($d = m/V$; $V = \pi r^2$). Os valores das densidades relativas foram calculados usando a densidade do SnO_2 igual a 6,95 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ como densidade teórica.

Os blocos sinterizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX, Rigaku 20-2000) , e a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG, Zeiss S 35) utilizando-se amostras retiradas fatias dos blocos tratadas termicamente a 50 °C abaixo da temperatura por 15 minutos. O tamanho médio de grão foi determinado pelo método do intercepto de Heyn.

A característica corrente-voltagem em correntes mais baixas foi determinada utilizando uma fonte (Keithley 237) . Para determinação do comportamento dos blocos varistores a altas correntes (>10 mA) foram gerados pulsos de corrente 8/20 μ s utilizando um gerador adaptado (Haefely). Para a coleta dos sinais de tensão e corrente foi utilizado um osciloscópio digital (Tektronix, 8 bits, 100 MHz).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X

Sabe-se que as dopagens de diferentes elementos nas cerâmicas varistoras alteram profundamente suas propriedades elétricas. Estes dopantes podem modificar a microestrutura ⁽⁶⁾ e/ou influenciar na forma do diagrama de energia dos contornos de grão por meio da mudança na forma da barreira de potencial ⁽⁶⁾. A adição dos diferentes dopantes no sistema SCNCrX e SCNLaY, não influenciou na formação de fases determinadas por DRX conforme ilustra a Figura 1. A fase cassiterita foi indexada de acordo com a ficha PDF 77-0451.

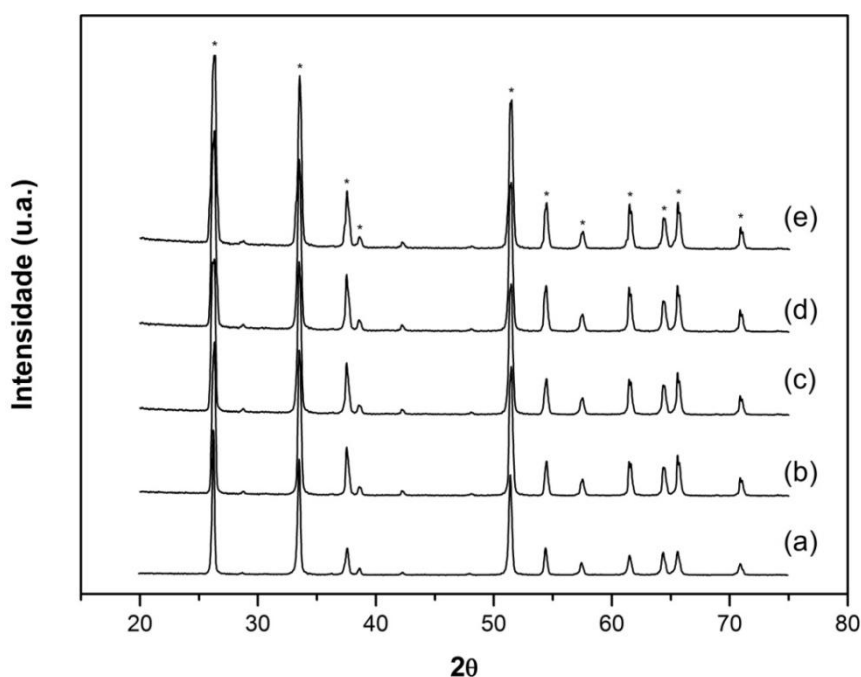


Figura 1. Difrátogramas dos sistemas (a) SCNCrLa, (b) SCNCrAl, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl e (e) SCNLaPr sinterizados por 10 horas.

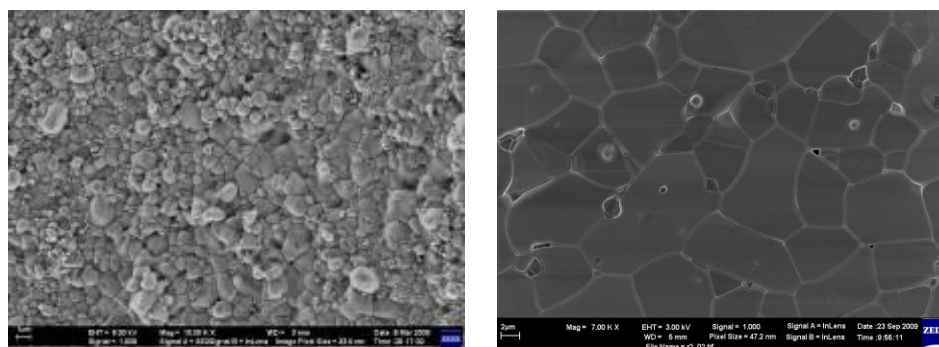
A não identificação destas fases por difração de raios-X nas cerâmicas sinterizadas, deve-se ao fato que a concentração desta fase é muito pequena, menor que o limite de detecção do equipamento. A partir destes resultados, poder-se-ia afirmar que tais dopantes não influenciam na formação de uma segunda fase no material, o que leva um controle mais simples da microestrutura desses materiais. Porém, estas nanofases só poderiam ser observadas por meio da microscopia eletrônica de transmissão, como foi observado por Varela et al. ⁽⁷⁾ e Oliveira ⁽⁸⁾.

Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo (FEG)

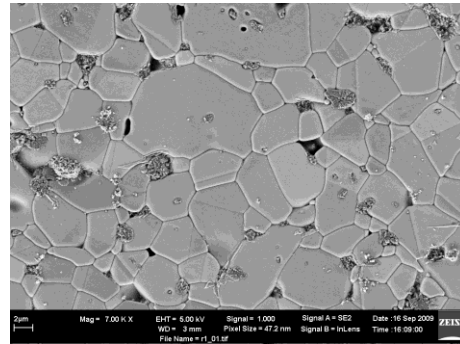
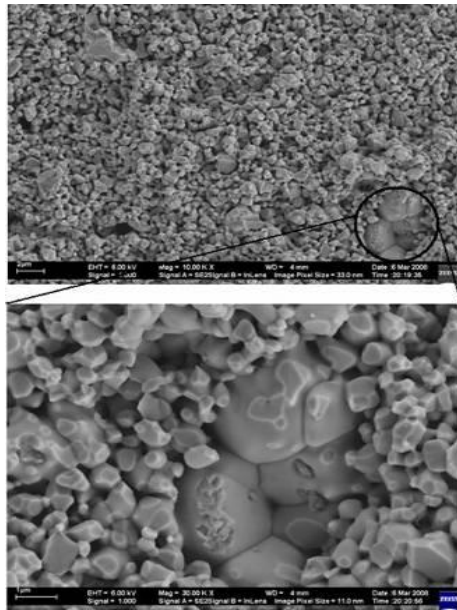
Pode-se observar na Figura 2, a presença de poros em todas as microestruturas sinterizadas por 6h, umas mais outras menos, o que corrobora com as medidas de densidade. A presença de poros pode estar relacionada com o seqüestro de cobalto pelo dopante, pois este é um dos grandes responsáveis pela densificação desta cerâmica.

Os poros assim como a fase segregada no contorno de grão, podem prejudicar o crescimento do grão durante a sinterização. No entanto, a densidade das cerâmicas é bastante elevada, acima de 90% exceto para os sistemas SCNCrLa e SCNPrCr que apresentaram densidades de 89% e 82%, respectivamente, da densidade teórica como mostra a Tabela 1.

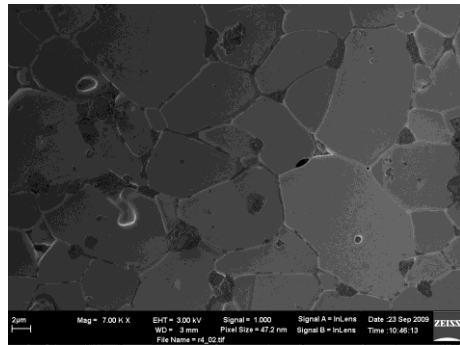
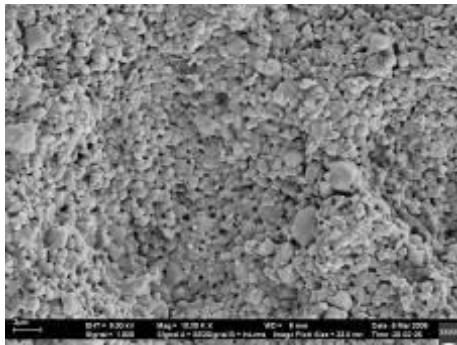
Um aumento considerável da densidade para todos os sistemas ocorreu quando o tempo de sinterização aumentou para 10h. Observa-se uma grande diminuição da quantidade de poros com um aumento significativo da densidade que pode ser observado na tabela I.



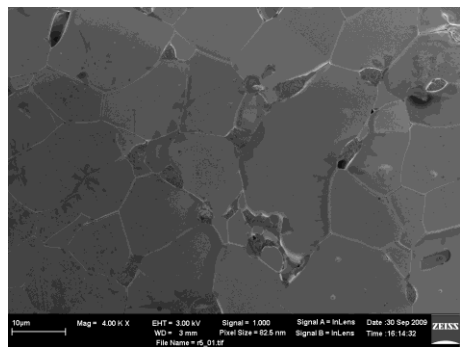
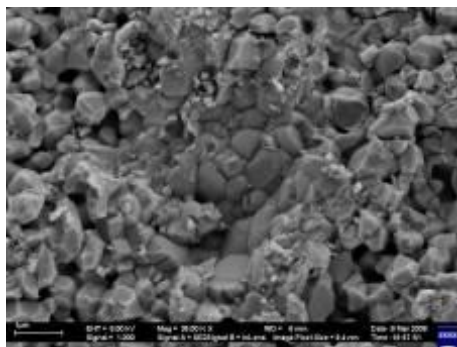
(a)



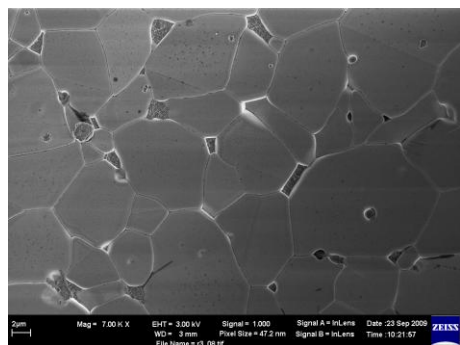
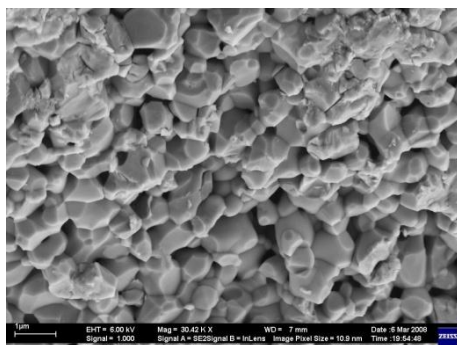
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2. Micrografias para os sistemas sinterizados por 6 e 10 horas respectivamente: (a) SCN₂CrAl, (b) SCN₂CrLa, (c) SCNLaAl, (d) SCNLaPr e (e) SCN₂CrPr.

Tabela I: Densidades das pastilhas verdes e sinterizadas para os sistemas estudados em relação à densidade teórica do SnO₂.

SISTEMAS	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	% ρ_t	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	% ρ_t	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	% ρ_t
			6h	6h	10h	10h
1 SCN ₂ CrLa	4,385	64,018	6,213	89,407	6,421	93,735
2 SCNAlCr	4,364	63,719	5,115	73,609	6,527	95,287
3 SCNPrCr	4,404	64,292	5,762	82,911	6,553	95,677
4 SCNLaAl	4,464	65,176	5,357	77,079	6,545	95,554
5 SCNLaPr	4,123	60,197	5,488	78,973	6,373	93,036

A Tabela II mostra os resultados do tamanho médio de grão e seus respectivos desvios-padrão. Pode-se observar que a adição dos dopantes promoveu um decréscimo no diâmetro médio de grão, uma vez que para o sistema SCN₂Cr é de 4,63 μm . Uma provável explicação para este fenômeno é a formação de um filme de dopantes segregados na região de contorno que impede o crescimento do grão, o mesmo ocorrendo para o sistema SCNLaY.

Tabela II: Tamanho médio de grão para os sistemas estudados.

SISTEMA	d (μm)	s (μm)
SCN ₂ CrLa	1,66	$\pm 0,17$
SCN ₂ CrAl	2,57	$\pm 0,31$
SCN ₂ CrPr	2,50	$\pm 0,30$
SCNLaAl	2,36	$\pm 0,09$
SCNLaPr	3,84	$\pm 0,10$

Caracterização Elétrica

A Figura 3 ilustra a característica corrente – voltagem dos sistemas estudados. Por meio da linearização da curva a partir de 1 mA cm^{-2} , obtiveram-se os valores do coeficiente de não linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E_r) para secções do bloco, que são mostrados na Tabela 3.

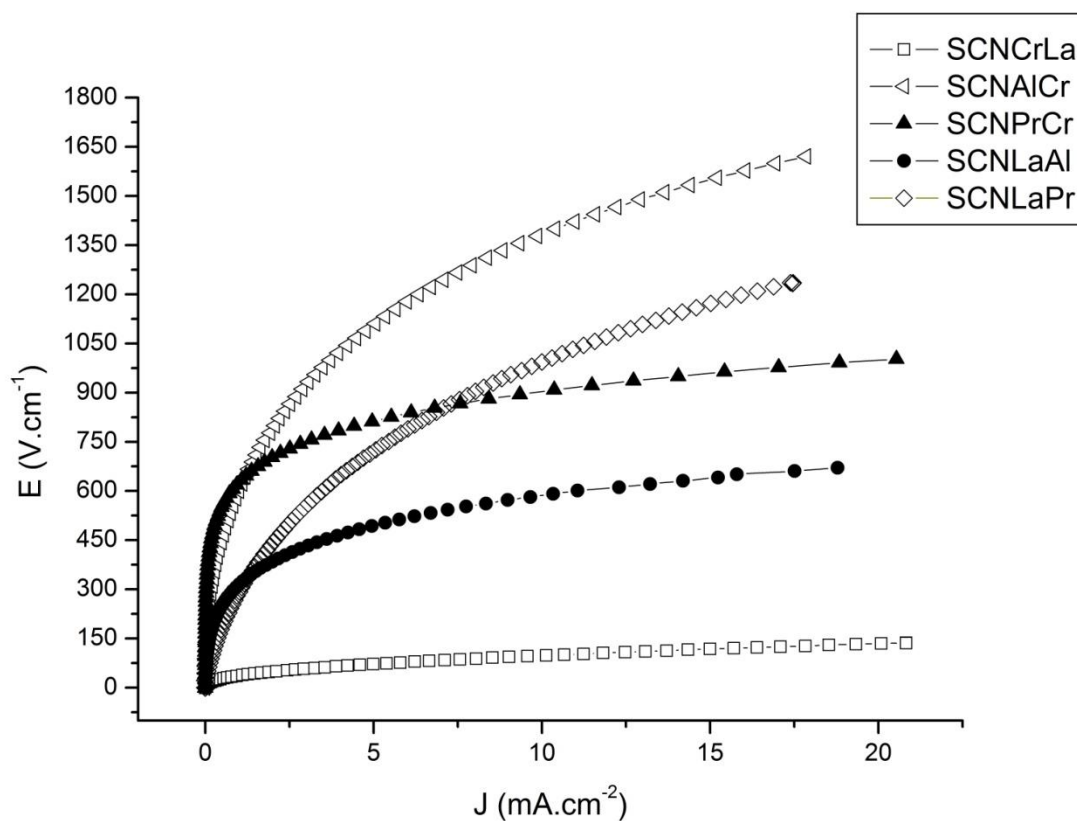


Figura 3. Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para os sistemas estudados.

Tabela 3. Coeficiente de não linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E_r) para os sistemas estudados.

SISTEMA	α	$E_r \text{ (V cm}^{-1}\text{)}$
SCNCrLa	2,4	38,44
SCNAICr	3,8	315,33
SCNLaAl	4,8	315,54
SCNLaPr	2,6	214,47
SCNPrCr	7,0	365,88

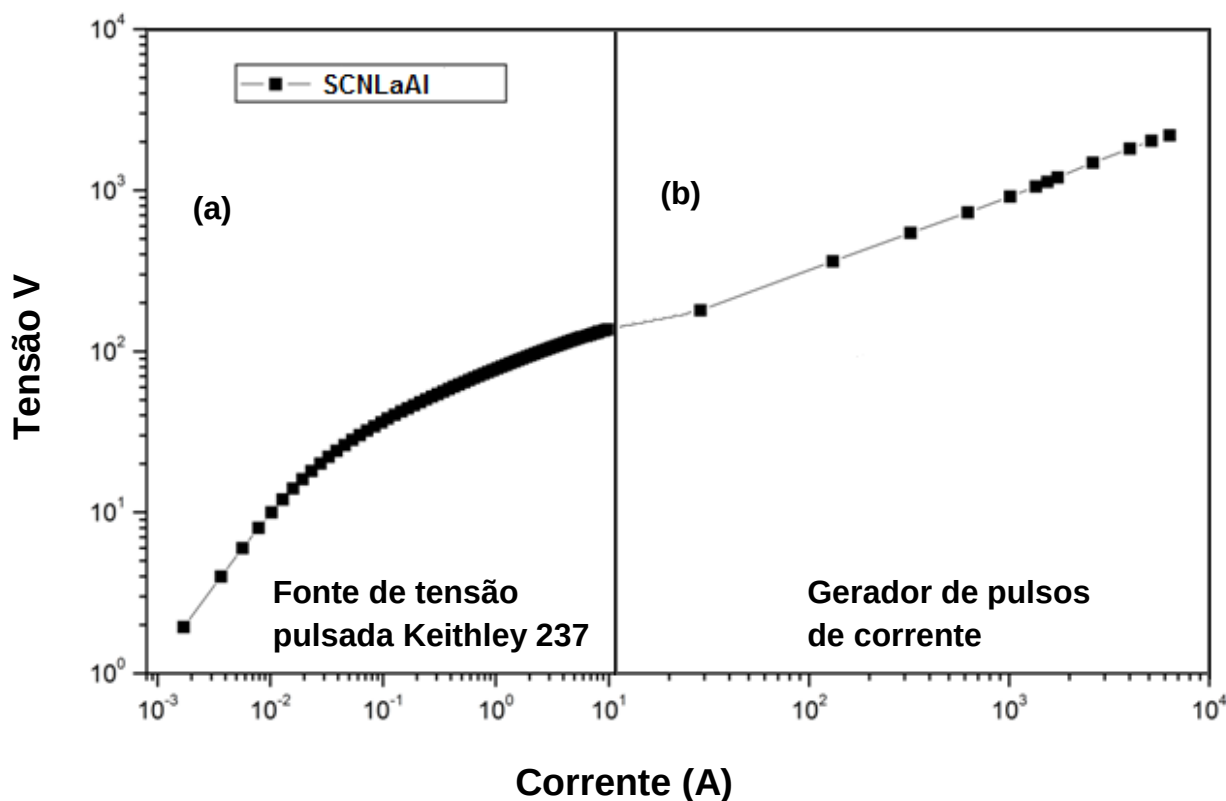


Figura 4 – Comportamento V_{xl} de pastilhas (a) com 2,4 mm de espessura e blocos (b) com $l = 20,69$ mm de espessura, ambos do sistema SCNLaAl.

O valor de α para todos os sistemas ficaram abaixo dos valores de varistores comerciais de ZnO, bem como acima que os do sistema estudado por Pianaro et al.⁽³⁾, o que significa que estes varistores são menos sensíveis a surtos de tensão. Os sistemas se mostraram resistivos, isso pode estar relacionado com a presença de uma fase secundária, com o tamanho médio de grão pequeno e um aumento no número de barreiras efetivas.

Na figura 4 Numa primeira análise verifica-se que altos valores de tensão não podem ser facilmente mantidos a altas correntes para o sistema SCNLaAl porque a cerâmica atinge rapidamente a corrente de saturação, além disso o isolamento da peça não permite que tensões mais altas fossem aplicadas.

CONCLUSÕES

A adição de dopantes não afetou na formação da fase dos sistemas a base de SnO_2 , como mostrado na difração de raios-X. Os corpos cerâmicos mostraram densos, exceto o sistema SCNCrLa e a microestrutura variou de acordo com o

dopante, com mais ou menos poros. Os sistemas apresentaram pouca característica varistoras, os valores de α ficaram abaixo do esperado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFMA, FAPEMA, CNPQ, FINEP e a ELETRONORTE Contrato 58143.

REFERÊNCIAS

1. INPE. Disponível em: <http://www.universia.com.br/noticia/materia_dentrodocampus_imprimir.jsp?not=18980> Acesso em: 20 Fev 2007.
2. GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. **Stability of ZnO voltage limiter**. Am. Ceram. Soc. Bull., 60(3): 399, 1981.
3. PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **A new varistor system**. Mater. Sci. Lett., 14: 692, 1995.
4. WURST, J. C.; NELSON, J. A., **J. Am. Ceram. Soc.**, v.55, p.109, 1972. Lange, N. A.; Langel's Handbook of Chemistry, 30 a ed. New York, McGraw-Hill Book Company, 1985. 4-83p.
5. LANGE, E. F. **Approach to Reliable Power Processing. Ceramics Transaction**, Vol. 1. MESSING, G. L., FULLER, E. R. Jr.; HAUSNER, H. (Eds.). Westerville, Am. Ceram. Soc., 1989. 1069 – 1083 p.
6. EDA, K. **Grain – growth control in ZnO varistors using seed grains**. J. Appl. Phys., 54(2): 3825, 1983. KIM, E. D.; KIM, C. H.; OH, M. H. **Role and effect of Co₂O₃ additive on the upturn characteristics of ZnO varistors**. J. Appl. Phys., 58: 3231, 1985.
7. VARELA, J. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SHAMSUZZOKA, M.; BRADT, R. C, **Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics**, Ceram. Int., 25: 253, 1999. LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. **Barrier voltage deformation of ZnO varistors by current pulse**. J. Appl. Phys., 72: 147, 1992.
8. OLIVEIRA, M. M., **Estudo da Influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce e La nas Propriedades Varistoras do Sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ e um Novo Modelo de Degradação**. 2002, 131p. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

Synthesis and Characterization of Block-Based Varistors SnO_2 for Application in High Voltage Networks

ABSTRACT

Varistors based on tin oxide has been extensively studied in recent years, particularly as regards its application in high-voltage networks, which require these non-linear systems to keep the network running, thus avoiding damage sobretenções. Varistor ceramics based on SnO_2 in the form of blocks with new compositions were studied to ascertain the influence of doping Co_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , Cr_2O_3 , Pr_2O_3 , Al_2O_3 on the microstructure. The best conditions for sintering systems were analyzed in order to obtain the best linear coefficient associated with the highest breakdown field. After sintering at 1350°C for 10 h, a high voltage ($365,88 \text{ V.cm}^{-1}$) was obtained, the varistor however, presented a low nonlinear coefficient (7).

Key-words: varistors, SnO_2 , non-linearity