

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DE MATERIAL VARISTOR COMERCIAL À BASE DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) DOPADO*

José Ramiro Esteves Ramos¹

Rodrigo Dias²

José Geraldo de Melo Furtado³

Resumo

Características microestruturais são determinantes para as propriedades não ôhmicas de materiais varistores, uma vez que elas se relacionam com o coeficiente de não linearidade das curvas $U \times I$, com a capacidade de absorção de energia, e com o seu grau de confiabilidade. O presente trabalho tem por objetivo a análise composicional e microestrutural de um material varistor comercial a base de ZnO dopado com diversos óxidos, além de comparar a eficiência dos ataques químico e térmico para a visualização das imagens em MEV. Os resultados obtidos condizem com a literatura onde foi observada a predominância de grãos majoritariamente compostos por ZnO com a presença de segregações constituídas de diversos elementos e concentradas nos contornos de grão. Quanto aos ataques, foi notável uma melhor qualidade das imagens quando se adotou o ataque térmico do ponto de vista da visualização dos contornos de grão. O ataque químico, por sua vez, demonstrou ser mais eficiente na elucidação das fases segregadas e na revelação da porosidade do material varistor.

Palavras-chave: Varistor; ZnO; Microestrutura; Ceramografia.

MICROSTRUCTURAL AND COMPOSITIONAL CHARACTERIZATION OF A COMMERCIAL VARISTOR MATERIAL BASED ON DOPED ZINC OXIDE.

Abstract

Microstructural characteristics are determinative for the non-ohmic properties of varistor materials since they relate with the nonlinear coefficient of the curves $U \times I$, with the energy absorption capacity and with the degree of reliability. This work aims the compositional and microstructural analysis of a ZnO-based commercial varistor material doped with various oxides and to compare the efficiency of the chemical and thermal attacks for viewing images in SEM. The results are consistent with the literature in which the majority of grains mainly composed of ZnO in the presence of segregations composed by several elements and concentrated at grain boundaries was observed. As for the attacks, was remarkable better image quality when the thermal etching was adopted, from the standpoint of view of grain boundaries resolution. The chemical attack, in turn, shown to be more effective in elucidating the segregated phases and in revealing the porosity of varistor material.

Keywords: Varistor; ZnO; Microstructure; Ceramographic analysis.

¹ Estudante de Engenharia de Materiais na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Estagiário, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduado, Técnico Sênior, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ D.Sc., Engenheiro Químico, Pesquisador, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Um material varistor possui como principal característica o comportamento não-linear das curvas de tensão elétrica versus corrente ($U \times I$). Devido a essa característica eles são amplamente utilizados em dispositivos que atuam como protetores de circuitos elétricos e eletrônicos contra sobretensões.⁽¹⁾

Materiais à base de ZnO vêm sendo largamente utilizados em varistores desde que foram propostos para tal aplicação por Matsuoka, Masuyama e Ida no ano de 1970.⁽²⁾ Isso pode ser associado grande parte ao seu desempenho superior como varistor e à possibilidade de fabricação dos componentes via processos convencionais de manufatura cerâmica.⁽³⁾

O coeficiente de não-linearidade (α), que corresponde ao recíproco da inclinação da curva $U \times I$ na região não linear, o valor da corrente de fuga e o valor de tensão de ruptura são importantes propriedades dos materiais varistores que são atribuídas às características microestruturais do material (densificação, tipos e distribuição das fases formadas, tamanho e distribuição de tamanho de grão).^(4, 5, 6)

Essas características microestruturais são, por sua vez, fortemente dependentes das rotas de processamento e da composição do material. Dessa forma, na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre a adição de dopantes e uso de diferentes rotas de processamento que culminam na melhoria das propriedades do material varistor.^(7, 8, 9, 10, 11)

Neste trabalho foram avaliadas a microestrutura e a composição de um material varistor comercial a fim de se comparar os resultados obtidos com a literatura. Também foram usados diferentes tipos de ataque ceramográfico para revelação da microestrutura a fim de se determinar qual fornece um melhor resultado para a análise das imagens obtidas por MEV.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Um varistor comercial de baixa tensão foi desmontado e cortado em três partes. Duas delas receberam a devida preparação ceramográfica através de discos de polimento diamantados de tamanhos de partícula de 9, 6, 4, 3, 2, 1 e 0,5 μm . A amostra restante foi cominuída e submetida à Difratomia de Raios X (DRX) para a análise qualitativa das fases presentes.

Uma das amostras recebeu ataque químico em solução de 10% de ácido acético em água destilada. O ataque se deu pelo contato da amostra com um algodão intumescido pela solução por tempo estimado em 15 segundos.

A outra amostra foi submetida ao ataque térmico em forno sob atmosfera de ar a uma temperatura de 1100°C por 20 minutos, sendo posteriormente resfriada ao ar em temperatura ambiente.

Ambas as amostras foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por meio de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) a fim de determinar a microestrutura e os constituintes do material de forma qualitativa e quantitativa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o espectro obtido por DRX da amostra varistora. Observa-se a presença majoritária do ZnO e uma fase composta por Bismuto, Cromo e Oxigênio ($\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$).

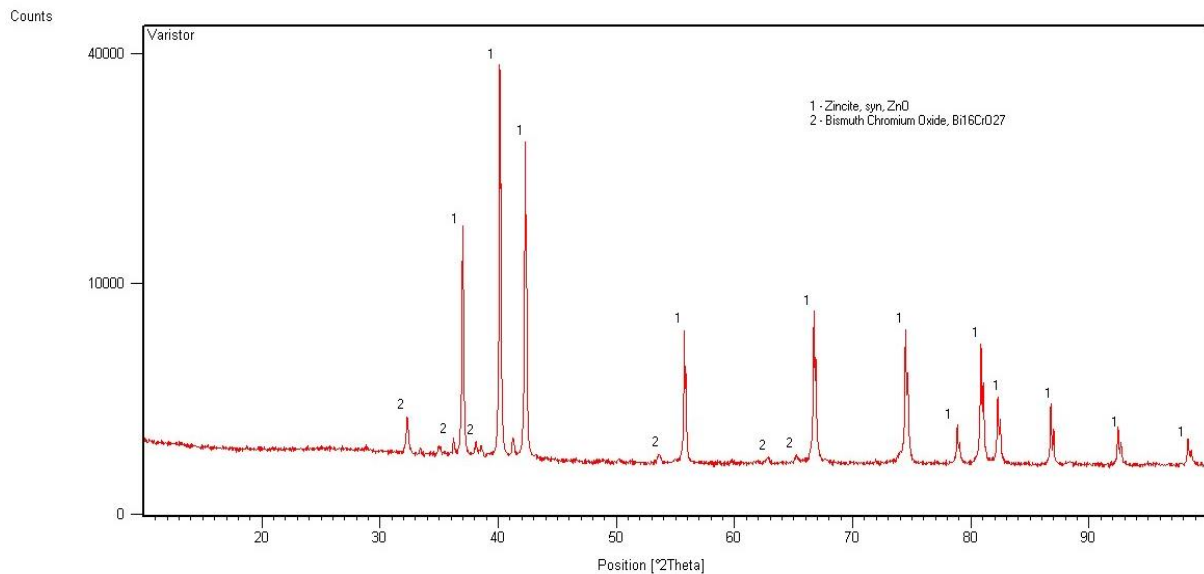


Figura 1: Resultados de análise por difração de raios X do sistema cerâmico estudado.

A Figura 2 mostra as imagens obtidas por MEV da amostra varistora usando-se dois ataques ceramográficos. Com ambos os ataques é observado um padrão de precipitação ocorrendo majoritariamente nos contornos de grão e, ainda em maior volume, nos pontos tríplexes. Isso corrobora com as informações encontradas na literatura, que atribuem as propriedades não ôhmicas dos materiais varistores à base de ZnO à segregação de fases de elevada resistividade em finas camadas nos contornos de grão. Por outro lado, a grande quantidade de fases secundárias segregadas também está relacionada ao crescimento da corrente de fuga, a qual tem importante papel na degradação do dispositivo. Também na Figura 2 são observadas características bastante distintas das imagens de acordo com os diferentes tipos de ataque empregados. A observação dos contornos de grão é mais fácil quando se analisa as imagens da amostra atacada termicamente, devido ao maior contraste entre as fases. Além disso, a observação da morfologia das fases precipitadas, sobretudo nos pontos tríplexes, é mais fácil devido à diferença de relevo pronunciada entre as distintas fases. Porém, a privilegiada análise das segregações ocorre nas imagens da amostra atacada quimicamente, tanto que pode ser observada a presença de três fases distintas: A matriz, de tonalidade intermediária; uma fase comparativamente mais escura circundada por uma fase mais clara. Por fim, foi revelado pelo ataque químico um nível consideravelmente maior de porosidade. Este fator microestrutural é apontado como deletério às propriedades das cerâmicas varistoras à base de ZnO.

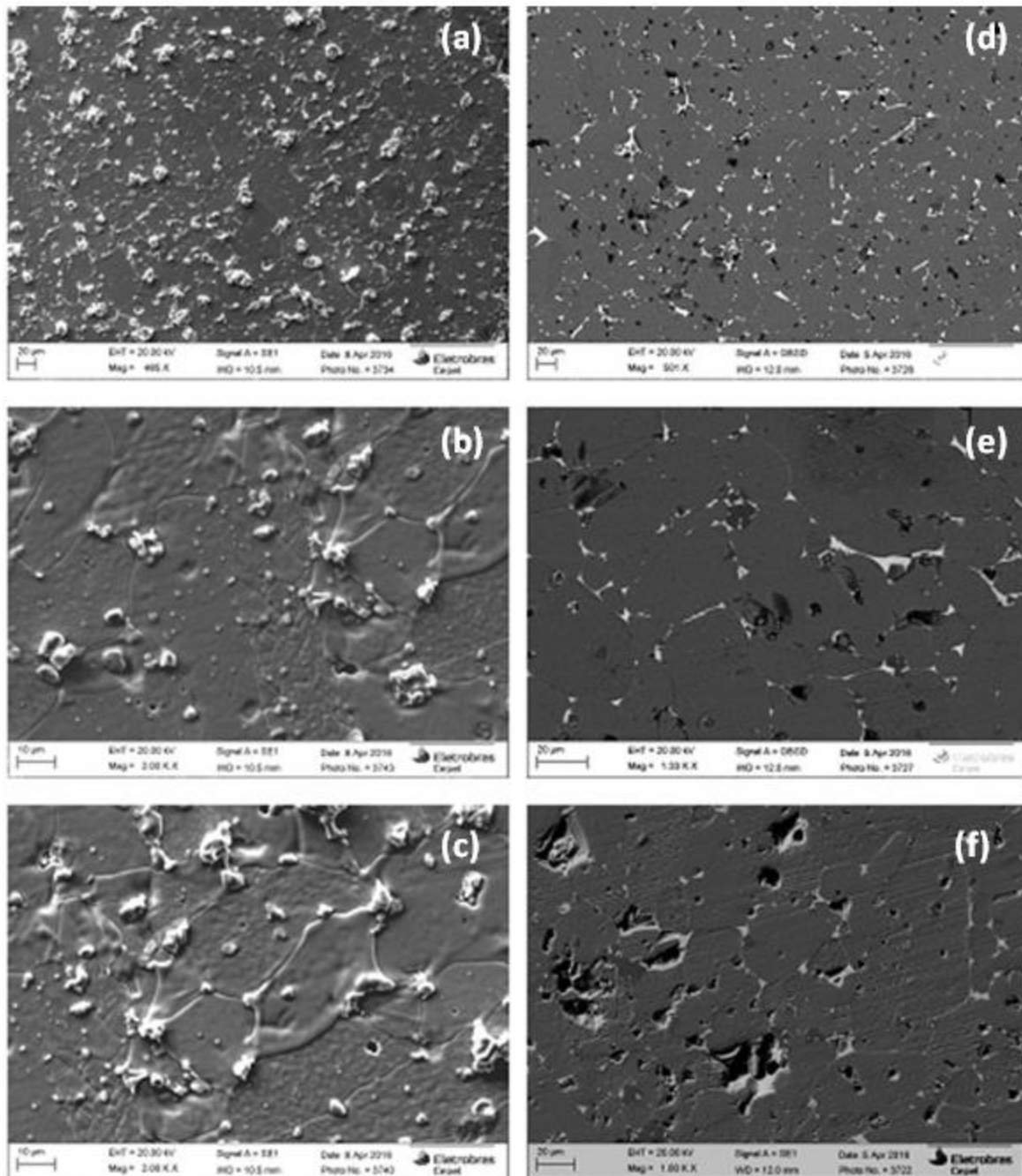


Figura 2: Características microestruturais da cerâmica varistora estudada: Fotomicrografias (MEV). a, b, c – Ataque térmico; d, e, f – Ataque químico

A Figura 3 apresenta a análise feita por EDS da amostra atacada quimicamente. Os seus resultados corroboram parcialmente com os resultados obtidos por DRX, mostrando grãos formados majoritariamente por ZnO com precipitados compostos por uma mistura de óxidos em seus contornos. Porém, nessa análise foi obtida uma maior variedade de elementos que compõem os precipitados, os quais podem estar dopando as demais fases (grãos e precipitados). Concordando com a análise por MEV foram observadas três fases distintas. Os elementos presentes nas diferentes fases foram elencados e quantificados na Tabela 1.

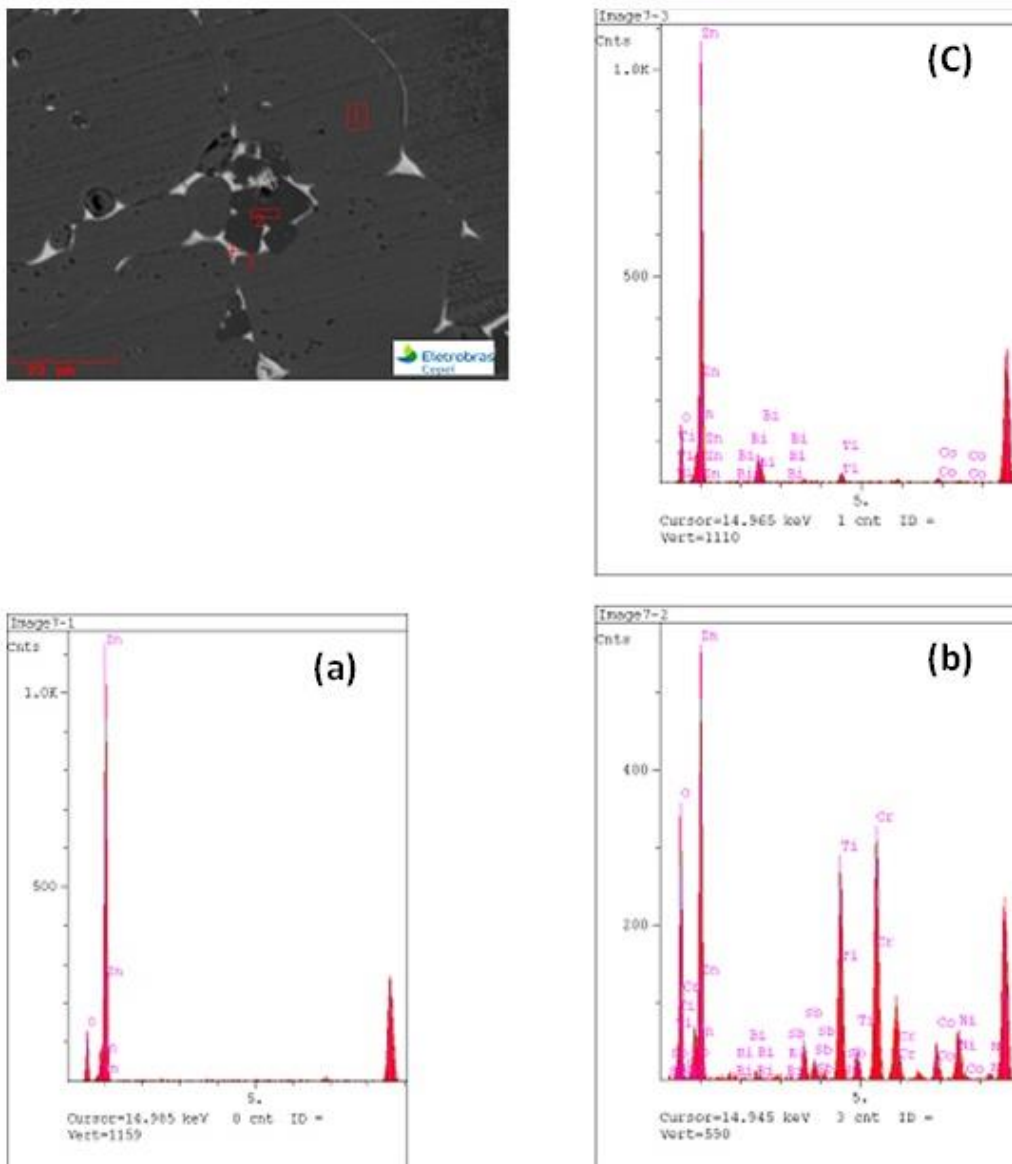


Figura 3: EDS da amostra varistora. Regiões 1, 2 e 3 da micrografia correspondem, respectivamente, aos espectros 'a', 'b' e 'c'.

Tabela 1: Descrição e quantificação dos elementos observados nas diferentes fases através de EDS.

REGIÃO 1						
Elemento	Linha	Intensidade (c/s)	Erro (2-sig)	% atômica	Concentração	Unidades
O	Ka	33.45	2.170	55.594	23.468	wt. %
Co	Ka	4.04	0.754	0.484	0.753	wt. %
Zn	Ka	138.37	4.413	43.922	75.779	wt. %
REGIÃO 2						
Elemento	Linha	Intensidade (c/s)	Erro (2-sig)	% atômica	Concentração	Unidades
O	Ka	42.22	1.678	63.642	31.630	wt. %
Ti	Ka	60.41	2.007	6.660	9.902	wt. %
Cr	Ka	75.42	2.242	9.309	15.036	wt. %
Co	Ka	9.38	0.791	1.479	2.707	wt. %
Ni	Ka	15.20	1.006	2.642	4.817	wt. %
Zn	Ka	59.25	1.987	15.148	30.771	wt. %
Sb	La	9.50	0.796	0.788	2.979	wt. %
Bi	La	0.59	0.198	0.332	2.158	wt. %

REGIÃO 3						
Elemento	Linha	Intensidade (c/s)	Erro (2-sig)	% atômica	Concentração	Unidades
O	Ka	27.73	1.764	53.563	21.190	wt. %
Ti	Ka	9.30	1.021	1.397	1.654	wt. %
Co	Ka	4.48	0.709	0.658	0.959	wt. %
Zn	Ka	130.92	3.832	43.133	69.744	wt. %
Bi	La	1.67	0.433	1.249	6.453	wt. %

4 CONCLUSÃO

As análises realizadas corroboram com a literatura pertinente. O material varistor analisado foi caracterizado como formado majoritariamente por ZnO com fases precipitadas predominantemente nos contornos de grão e compostas por uma mistura de óxidos de diversos elementos.

O ataque térmico forneceu um maior contraste dos contornos grão e permitiu uma melhor avaliação morfológica das fases presentes. O ataque químico, por sua vez, permitiu uma melhor diferenciação das fases, visto que possibilitou a distinção de três fases diferentes, confirmada pelas informações obtidas por meio das imagens de MEV e da análise via EDS.

REFERÊNCIAS

- 1 FRANCO, J. L. Curso sobre pára-raios: aplicação em redes de distribuição, subestações e linhas de transmissão. Curitiba: Franco Engenharia, 2000. p. 37-51.
- 2 MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IDA, Y. Non-linear electrical properties of zinc oxide ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, v. 39, (suppl), p. 94-101, Jan. 1970.
- 3 EDA, Kazuo et al. Voltage-dependent resistor and method of making the same. U.S. Patent n. 4,169,071, 25 set. 1979.
- 4 FURTADO, J. G. M.; OLIVEIRA, R. N.; SALÉH, L. A.; SERRA, E. T. Relações empíricas entre características microestruturais e absorção de energia em cerâmicas varistoras. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.4, n.3, p. 1-6, 2008.
- 5 HNG, H. H.; CHAN, P. L. Cr₂O₃ doping in ZnO–0.5 mol% V₂O₅ varistor ceramics. Ceramics International, v. 35, n. 1, p. 409-413, 2009.
- 6 BERNIK, S.; DANEU, N.; REČNIK, A. Inversion boundary induced grain growth in TiO₂ or Sb₂O₃ doped ZnO-based varistor ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 24, n. 15, p. 3703-3708, 2004.
- 7 FURTADO, José Geraldo de Melo et al. Microstructural evaluation of rare-earth-zinc oxide-based varistor ceramics. Materials Research, v. 8, n. 4, p. 425-429, 2005.
- 8 MATSUOKA, Michio. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, v. 10, n. 6, p. 736, 1971.
- 9 FURTADO, J. G. M.; NÓBREGA, M. C. S. A Influência do Tipo de Ânion sobre a Sinterabilidade e as Características Elétricas de Cerâmicas Varistoras obtidas a partir de Soluções Coloidais. Revista Matéria, v. 11, n. 3, p. 243-251, 2006.
- 10 EL-MELIEGY, E. M.; SALEH, Hesham I.; SELIM, M. Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors. Materials characterization, v. 52, n. 4, p. 371-378, 2004.
- 11 BARBOSA, B.; GERALDO, J.; FURTADO, M. Electro-thermal behavior of surge arrester varistor ceramics. In: 10 th International Symposium on Lightning Protection. p. 9-11.