

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO SOBRE O DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS VARISTORAS ¹

José Geraldo de Melo Furtado ²

Gisele Ezechiello da Silva ³

Maria Cecília de Souza Nóbrega ⁴

Resumo

As propriedades elétricas de um varistor emergem de sua microestrutura, a qual é formada durante o processo de sinterização. Neste trabalho, cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco foram produzidas através do método cerâmico. A caracterização elétrica, efetuada a partir de dados de tensão-corrente e tensão-capacitância, e microestrutural, por meio de microscopia eletrônica de varredura e determinação da densidade das peças obtidas, foi efetuada com o intuito de verificar a influência das condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) sobre o desenvolvimento microestrutural, notadamente a cinética de crescimento de grão e o grau de densificação, dos varistores produzidos, relacionando-se estes aspectos com o seu desempenho elétrico. Conclui-se que, para o sistema cerâmico estudado, a sinterização em atmosfera oxidante promove um decréscimo na velocidade de migração dos contornos de grão, resultando em maior densificação do corpo cerâmico e em incremento no comportamento elétrico não-linear do dispositivo, uma vez que proporciona o aumento da concentração de estados aceitadores nos contornos de grão da microestrutura cerâmica. Pôde-se diferenciar o mecanismo de crescimento de grão predominante em função da composição da atmosfera de sinterização. Adicionalmente, determinou-se as condições ótimas de sinterização para o sistema cerâmico varistor estudado.

Palavras-chave: Varistores; Caracterização microestrutural; Sinterização.

INFLUENCE OF THE SINTERING CONDITIONS ON THE MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT OF VARISTOR CERAMICS

Abstract

Zinc oxide based varistors were produced by conventional ceramic techniques (mixture of oxides, pressing and sintering) from oxide powders of zinc, bismuth, antimony, cobalt, nickel, manganese and chromium. Electrical (voltage-current and voltage-capacitance curves and determination of the associated parameters) and microstructural (scanning electron microscopy) characterization and determination of the pieces densities were used to evaluate the influence of the sintering conditions (temperature, time and atmosphere) on the grain growth kinetics, the densification level and electrical performance of the produced varistors. The results show that the pure oxygen sintering atmosphere provides a decrease in the grain boundary migration velocity, resulting in more densification of the ceramic piece and in increase in non-linear electrical behavior of the device. Additionally, the optimize sintering conditions for the studied ceramic system were determined.

Key words: Varistors; Microstructural characterization; Ceramic sintering.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61^o Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² D. Sc., Pesquisador, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL/ELETRORBRAS, Caixa Postal 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil. e-mail: furtado@cepel.br

³ Estudante de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro e Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL/ELETRORBRAS, Caixa Postal 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ D.Sc., Professor, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. P. 68505, 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de óxido de zinco (ZnO) têm sido utilizadas como varistores, na proteção de circuitos, equipamentos e redes elétricas contra sobretensões causadas por descargas atmosféricas, manobras do sistema, tensões induzidas e outros distúrbios elétricos,^(1,2) desde que foram propostas por Matsuoka *et al.*⁽³⁾ em 1970. Desde então, varistores comerciais têm sido produzidos através do método cerâmico convencional, o qual consiste na mistura e homogeneização por moagem dos diversos óxidos que compõem o corpo cerâmico dos varistores, seguido das operações de prensagem e sinterização. Dessa forma, o processamento de varistores à base de ZnO não difere daquele empregado na produção de qualquer artefato cerâmico multicomponente. Ao final da sinterização, o produto obtido é uma cerâmica policristalina com uma singular propriedade de contorno de grão, na qual tem origem a bem conhecida relação não-linear entre a tensão (V) aplicada e a corrente elétrica (I) que flui através do dispositivo.⁽⁴⁾

As características elétricas dos varistores têm origem em sua microestrutura, a qual, por sua vez, é resultante do processo de fabricação e pode ser controlada mediante o controle apurado dos parâmetros envolvidos nas diversas etapas de processamento⁽⁴⁾. A etapa de sinterização é de particular importância, uma vez que é nesta etapa que o compacto resultante da conformação dos pós (corpo a verde) é exposto à máxima temperatura, ocorrendo então a densificação do material, a qual resultará na formação da microestrutura da peça cerâmica. Neste trabalho avaliou-se a influência das condições de sinterização (tempo, temperatura e atmosfera de sinterização) sobre a cinética de crescimento de grão e o grau de densificação de cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco; confrontando-se estes aspectos microestruturais com as características elétricas dos varistores produzidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Óxidos reagentes de alta pureza (PA) foram utilizados na preparação de cerâmicas varistoras (cuja composição química é apresentada na Tabela 1) segundo o método cerâmico convencional. Os óxidos após pesagem, passaram por moagem, com uso de álcool isopropílico para homogeneização da mistura e calcinação (500°C, 3h). O pó calcinado e cominuído passou por um processo de conformação através da prensagem uniaxial a seco da mistura em uma matriz de aço, sob pressão igual a 80 MPa por 4 minutos. A quantidade de pó usada na conformação de cada pastilha foi de (1,000 ± 0,005)g. A sinterização das pastilhas obtidas após a etapa de conformação foi efetuada num forno tubular, empregando-se taxas de aquecimento e resfriamento, respectivamente, iguais a 8 e 6 °C/min. A etapa de sinterização foi efetuada tanto em atmosfera de ar (20% de O₂), quanto em atmosfera de oxigênio puro. Em seguida, as pastilhas obtidas (com, em média, 10,0 mm de diâmetro e 1,1 mm de espessura) passaram por lixamento, polimento, deposição dos eletrodos à base de prata e tratamento térmico (600°C, 2h). As temperaturas de sinterização estudadas foram 1100°C, 1200°C e 1300°C, com tempos de permanência no patamar de sinterização de 1 e 2 horas.

Tabela 1. Composição química (% molar) das cerâmicas varistoras estudadas.

ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	NiO	MnO	CoO	Cr ₂ O ₃
92,120	1,670	2,870	0,940	0,500	0,990	0,910

Os varistores obtidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), avaliação da densidade (ρ , em termos da percentagem da densidade teórica alcançada, segundo o método de Arquimedes) e caracterização elétrica que consistiu na obtenção dos dados tensão x corrente e tensão x capacitância em um analisador de indutância 3245 Modelo 916 da Wayne Kerr, e na determinação dos parâmetros elétricos associados (α , E_R). O coeficiente de não-linearidade (α) foi calculado entre dois valores de densidade de corrente elétrica, 1 e 10 mA/cm². A intensidade do campo elétrico de ruptura (E_R) foi estimada em 1 mA/cm². O tamanho médio de grão (D_G) de cada cerâmica varistora foi obtido utilizando-se o método dos interceptos.⁽⁵⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos (valores médios para 3 ou 4 amostras de cada tipo; com discrepâncias médias referidas ao valor médio) mediante a caracterização elétrica e microestrutural das cerâmicas varistoras produzidas em função das condições de sinterização empregadas. Os valores apresentados na Tabela II mostram que o crescimento dos grãos de ZnO depende, em primeiro lugar, da temperatura e, de forma secundária, do tempo de permanência no patamar de sinterização. Além disso, verifica-se que os valores de E_R possuem uma dependência inversamente proporcional em relação ao tamanho médio de grão (D_G). Contudo, a observação mais interessante consiste no fato de que a sinterização em atmosfera de oxigênio puro resulta em redução do crescimento de grão, aumentando a densificação e os valores de α e E_R , embora isto ocorra de forma mais efetiva nas temperaturas de sinterização iguais a 1200 e 1300°C.

Com base nos resultados experimentais apresentados na Tabela 2 foram estimadas as taxas de crescimento de grão durante a sinterização em atmosfera normal (ar) ou oxidante (O₂ puro) com base na equação de crescimento de grão:

$$D_G^n - D_{G0}^n = k \cdot t \quad (1)$$

onde D_G [μm] é o tamanho de grão no tempo t [min], D_{G0} corresponde ao valor de D_G em $t = 0$, n é o expoente de crescimento de grão e k é a taxa de crescimento de grão, a qual possui uma dependência com a temperatura absoluta (T) dada por:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

onde k_0 é a mobilidade do contorno de grão, E é a energia de ativação para a mobilidade dos contornos de grão durante a sinterização e R a constante universal dos gases ideais.

Uma vez que $D_G^n \gg D_{G0}^n$, nas temperaturas e tempos de sinterização estudados, a Equação (1) pode ser aproximada para:

$$D_G^n = k \cdot t \quad (3)$$

Tabela 2. Características elétricas (α , E_R) e microestruturais (D_G , ρ) das cerâmicas varistoras estudadas em função das condições de sinterização empregadas.

Condições de Sinterização	D_G (μm)	ρ % Dens. Teor.	α	E_R (kV/cm)
1100°C, 1h, Ar	4,57 \pm 1,60	89,1	41	5,8
1100°C, 2h, Ar	5,80 \pm 1,10	90,0	30	5,1
1200°C, 1h, Ar	6,40 \pm 0,80	93,1	38	4,2
1200°C, 2h, Ar	8,00 \pm 1,40	94,5	39	3,3
1300°C, 1h, Ar	8,89 \pm 1,00	92,6	40	3,0
1300°C, 2h, Ar	11,00 \pm 2,30	87,2	5	2,3
1100°C, 1h, O ₂	4,59 \pm 0,20	96,3	49	6,1
1100°C, 2h, O ₂	5,66 \pm 1,50	98,1	68	4,7
1200°C, 1h, O ₂	5,18 \pm 1,30	97,3	68	5,3
1200°C, 2h, O ₂	6,72 \pm 1,60	98,3	59	4,0
1300°C, 1h, O ₂	6,08 \pm 0,90	92,7	16	3,7
1300°C, 2h, O ₂	7,80 \pm 1,10	94,2	20	2,7

Discrepância média (δ) (valores médios): $\delta\rho \cong 0,2\%$; $\delta\alpha \cong 2,5\%$; $\delta E_R \cong 3,6\%$.

Com base nas Equações (2) e (3) e nos dados apresentados na Tabela 2, os valores dos parâmetros n , k , k_0 e E foram obtidos através da regressão linear dos respectivos dados de tamanho médio de grão versus temperatura. Ao se utilizar a Equação (2) considerou-se a faixa de temperaturas entre 1100 e 1200°C, a qual corresponde ainda ao estágio intermediário de sinterização para o sistema cerâmico em análise.⁽⁶⁾

As Tabelas 3 e 4 apresentam, respectivamente, os valores de n e k , e de k_0 e E , para as condições de sinterização estudadas. Assim, definiu-se as equações que descrevem o processo de crescimento de grão para as cerâmicas varistoras de composição química apresentada na Tabela 1. A Figura 1 mostra fotomicrografias da superfície polida, obtidas por MEV, de duas amostras das cerâmicas varistoras estudadas.

Para o caso das cerâmicas varistoras sinterizadas em atmosfera normal (ar, 20% vol. de O₂) a equação de crescimento de grão resultante é

$$D_G^{3,1} = (3 \times 10^7) \cdot \exp\left(-\frac{44540}{RT}\right) \cdot t \quad (4)$$

ao passo que para as amostras sinterizadas em atmosfera oxidante (O₂ puro) a equação de crescimento de grão toma a forma:

$$D_G^{2,7} = (115,1) \cdot \exp\left(-\frac{12760}{RT}\right) \cdot t \quad (5)$$

Os valores obtidos para a taxa de crescimento de grão (k) para as cerâmicas sinterizadas ao ar e em atmosfera de O₂ puro mostram que o oxigênio atua reduzindo a velocidade de migração (ou seja, a mobilidade k_0) dos contornos de grão, favorecendo assim a densificação do corpo cerâmico, uma vez que proporciona a permanência da ligação dos poros aos contornos de grão durante a sinterização.^(7,8) No entanto, durante a sinterização, a energia de ativação para a migração dos contornos de grão em atmosfera de caráter mais oxidante é menor que

aquela necessária à migração dos contornos de grão do mesmo material sinterizado sob ar.

Tabela 3. Coeficientes n e k da equação de crescimento de grão (Eq. 3).

Atmosfera	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	n	k ($\mu\text{m}/\text{min}$)
Ar	1100	2,91	1,38
	1200	3,10	5,25
	1300	3,25	20,42
O_2	1100	2,70	0,90
	1200	2,66	1,32
	1300	2,78	2,52

Tabela 4. Parâmetros E e k_0 para o processo de crescimento de grão (Eq. 2).

Atmosfera	E (kcal/mol)	k_0 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
Ar	44,54	30×10^6
O_2	12,76	115,1

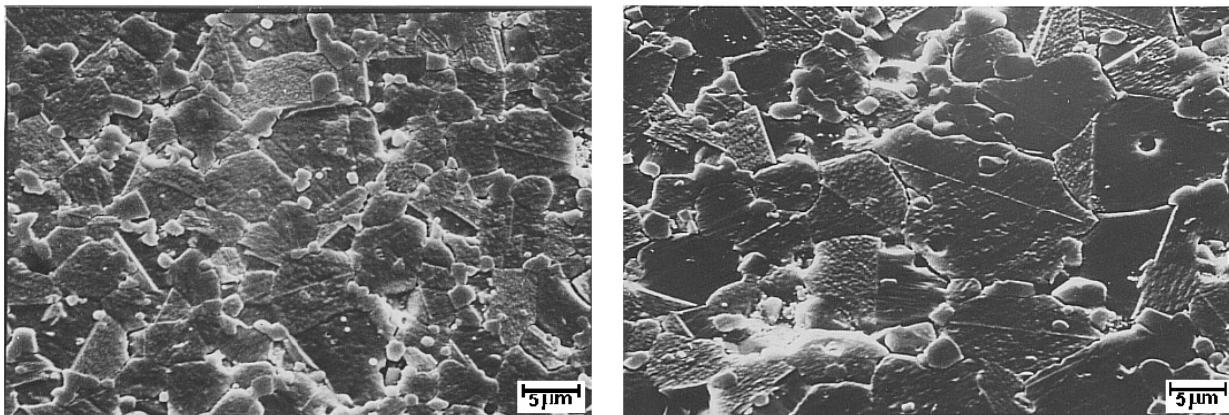


Figura 1. Fotomicrografias da superfície polida e atacada (sol. aq. NaOH 6M), obtidas por MEV, das cerâmicas varistoras sinterizadas a: (a) 1200 $^{\circ}\text{C}$, 2 h, O_2 ; (b) 1200 $^{\circ}\text{C}$, 2 h, Ar.

A energia de ativação para a migração dos contornos de grão é aquela própria para a difusão dos íons nos compostos iônicos, sendo que é o íon que se move mais lentamente que controla o processo. A migração dos contornos de grão mediante a difusão dos átomos de zinco e de oxigênio pelos contornos de grão é facilitada quando a atmosfera de sinterização é mais rica em oxigênio, devido a maior disponibilidade de oxigênio nesta região e devido ao fato de existir também na região de contornos de grão um maior número de vacâncias de zinco quando a atmosfera é mais oxidante.⁽⁹⁾ Contudo, quando a sinterização é efetuada sob atmosfera normal (ar) o valor da energia de ativação para a migração de contornos de grão é mais próximo do valor necessário para a ocorrência de difusão do zinco pelo reticulado cristalino do ZnO^(10, 11) De fato, quando se considera que, durante a sinterização do corpo a verde, a densificação ocorre através da difusão iônica pelo reticulado cristalino do ZnO formado pelos átomos presentes nos contornos de grão em direção às superfícies dos poros, tem-se, a partir de considerações acerca da equivalência do fluxo de massa oriundo da região de contornos de grão em direção aos poros localizados nas arestas dos grãos, com a correspondente variação no volume dos poros⁽⁸⁾, a seguinte equação para o fenômeno:

$$\left\{ \rho^{3/2} \left[1 + \ln \left(\frac{8\sqrt{2p}}{3\pi} \right)^{-3/2} \right] \right\} = - \left\{ \frac{(1,19 \times 10^3) D_i \tau \Omega t}{(D_G)^3 k_B T} \right\} \quad (6)$$

onde p é a fração em volume de poros (dada por $p = (1 - \rho/\rho_t)$, onde ρ_t é a densidade teórica do ZnO), D_i é o coeficiente de difusão da espécie que se difunde mais lentamente da região de contornos de grão para a superfície dos poros através do reticulado cristalino do ZnO, τ é a energia de superfície ($1,0 \times 10^{-4}$ J/cm², para o ZnO,⁽⁸⁾) Ω é o volume da vacância ($2,40 \times 10^{-27}$ cm³),⁽⁸⁾ D_G é o tamanho médio de grão num tempo t e k_B é a constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K).

Por outro lado, caso se considere que a densificação, durante a sinterização, ocorre devido a difusão dos átomos através dos contornos de grão para as superfícies dos poros, tem-se:⁽¹¹⁾

$$p = \left[\frac{2D_b w \tau \Omega}{(D_G)^4 k_B T} \right]^{-2/3} \quad (7)$$

onde D_b é o coeficiente de difusão dos átomos constituintes dos contornos de grão para as superfícies dos poros e w é a largura do contorno de grão.

Os valores de D_i e D_b , estimados a partir dos resultados apresentados na Tabela 2 e utilizando-se as Equações (6) e (7), para as temperaturas de sinterização 1100 e 1200°C, são mostrados na Tabela 5 e as energias de ativação relativas aos dois tipos de mecanismo de densificação considerados (trajetória de difusão via reticulado cristalino ou via contorno de grão) podem ser vistas na Tabela 6.

Comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6 com os valores indicados na literatura^(6,10-12) verifica-se que o crescimento dos grãos de ZnO, para as cerâmicas varistoras analisadas, ocorre, predominantemente, por difusão dos átomos através dos contornos de grão, quando a atmosfera de sinterização é de oxigênio puro, ao passo que, para o mesmo sistema cerâmico, quando sinterizado sob atmosfera de ar, o processo de crescimento de grão se dá, principalmente, através da migração dos contornos de grão, a qual é controlada pela difusão dos íons de zinco através do reticulado cristalino do ZnO.

Tabela 5. Coeficientes de difusão (cm²/s) estimados para os mecanismos de densificação via reticulado cristalino (D_i) e via contorno de grão (D_b).

Atmosfera de Sinterização	Temperatura (°C)	D_i	(entre 1 e 2 h)	D_b	(entre 1 e 2 h)
Ar	1100	$0,32 \times 10^{-11}$		$3,10 \times 10^{-1}$	
Ar	1200	$1,06 \times 10^{-11}$		$7,09 \times 10^{-1}$	
O ₂	1100	$1,86 \times 10^{-13}$		$5,67 \times 10^{-1}$	
O ₂	1200	$6,20 \times 10^{-13}$		$9,08 \times 10^{-2}$	

Tabela 6. Energias de ativação para a difusão de átomos pelo reticulado cristalino e pelo contorno de grão.

Coeficiente	Atmosfera de Sinterização	E (kcal/mol)	k
D_i	Ar	39,92	$1,00 \times 10^{-5}$
D_i	O ₂	40,13	$7,80 \times 10^{-5}$
D_b	Ar	27,57	$11,02 \times 10^3$
D_b	O ₂	15,69	$2,20 \times 10^1$

Embora se constate que cerâmicas pouco densas apresentam características varistoras inferiores, a recíproca nem sempre é verdadeira. Com efeito, verificou-se que, para o sistema cerâmico estudado, amostras sinterizadas a 1300^oC, embora relativamente densas, apresentaram características varistoras inferiores àquelas das amostras sinterizadas em temperaturas menores, conforme os resultados mostrados na Tabela 2. Tal observação parece estar relacionada à densificação provocada pela coalescência e crescimento de poros que ocorre devido à migração destes poros com os contornos de grão durante o crescimento normal dos grãos nesta temperatura⁽⁶⁾, e ainda, ao estabelecimento, nestas condições, de uma estrutura de defeitos aceitadores e doadores que não favorece o desenvolvimento e estabilidade de barreiras de potencial eletrostático nos contornos de grão, as quais são a origem do comportamento varistor.^(13,14)

As características elétricas de cerâmicas varistoras à base de ZnO têm sido relacionadas a modelos de defeitos químico-estruturais do tipo Schottky,^(4,14) onde, num óxido binário, como o ZnO, as vacâncias de oxigênio (V_O^X) são contrabalançadas por vacâncias de átomos metálicos (V_{Zn}^X) conforme a equação:

$$[V_O^X] \cdot [V_{Zn}^X] = K_a \quad (8)$$

onde o uso de colchetes denota concentração do respectivo defeito e K_a é uma constante de equilíbrio. De fato, conforme os trabalhos de Einzinger⁽⁹⁾ e Mahan,⁽¹⁵⁾ as concentrações de vacâncias de zinco (aceitadoras) e de oxigênio (doadoras), no equilíbrio, estão relacionadas à pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}), respectivamente, segundo as equações:

$$[V_{Zn}^X] = (1,29 \times 10^{23}) \cdot \exp\left(-\frac{2,0}{RT}\right) \cdot (P_{O_2})^{1/2} \quad (9)$$

e

$$[V_O^X] = (3,87 \times 10^{30}) \cdot \exp\left(-\frac{4,28}{RT}\right) \cdot (P_{O_2})^{-1/2} \quad (10)$$

permitindo estimar as concentrações destes defeitos químico-estruturais, as quais, para as condições analisadas neste trabalho, são apresentadas na Tabela 7, revelando que, para as temperaturas de sinterização iguais a 1100 e 1200^oC, a utilização de atmosfera de O₂ puro possibilita o incremento da concentração de vacâncias de zinco em relação à concentração das vacâncias de oxigênio, proporcionando assim um aumento do caráter não-linear do processo de condução elétrica que tem lugar nos varistores, uma vez que um maior número de espécies aceitadoras em relação às espécies doadoras, na região de contorno de grão, é condição necessária para o estabelecimento e integridade da barreira de potencial eletrostático.^(14,15) Embora as considerações acima restrinjam-se aos defeitos intrínsecos ao ZnO, e a presença de dopantes induza alterações na estrutura de defeitos dos materiais semicondutores, tal como o ZnO, as quais refletem-se sobre as características elétricas destes materiais, estas considerações mostram-se pertinentes para o sistema cerâmico estudado neste trabalho, visto que o melhor comportamento varistor foi obtido quando da sinterização nas temperaturas de 1100^oC (2h) e 1200^oC (1h) sob atmosfera de oxigênio puro, representando as condições ótimas de sinterização para o sistema cerâmico considerado. Ademais, os resultados apresentados na Tabela 7 e as considerações precedentes estão em

acordo com as características da barreira de potencial (apresentadas na Tabela VIII) inferidas a partir da dependência da capacitância com relação a tensão aplicada, obtidas com base na abordagem devida a Mukae *et al.*,⁽¹⁶⁾ utilizando-se a equação:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0 N_d}(\phi + V) \quad (11)$$

onde C é a capacitância por unidade de área de um contorno de grão sob uma tensão V, C₀ é o valor de C quando V é nulo, ε₀ é a permissividade elétrica do vácuo, ε_r é a permissividade relativa do material e q é a carga elétrica elementar. A densidade de estados eletrônicos interfaciais (existente entre os grãos de ZnO) foi estimada usando-se a seguinte aproximação:⁽¹⁶⁾

$$N_{IS} = \left(\frac{2 N_d \epsilon_r \epsilon_0 \phi}{q}\right)^{1/2} \quad (12)$$

Tabela 7. Concentração de vacâncias de zinco e de oxigênio nas condições de sinterização estudadas. (Var.(%) é a variação % entre os dois tipos de vacâncias).

Condições de Sinterização	$[V_{Zn}^X]$ (cm ⁻³)	$[V_O^X]$ (cm ⁻³)	Var.(%)
1100 ^o C, Ar	2,44 x 10 ¹⁵	1,32 x 10 ¹⁵	85
1100 ^o C, O ₂	5,45 x 10 ¹⁵	5,91 x 10 ¹⁴	822
1200 ^o C, Ar	7,99 x 10 ¹⁵	16,01 x 10 ¹⁵	- 50
1200 ^o C, O ₂	1,79 x 10 ¹⁶	7,16 x 10 ¹⁵	150
1300 ^o C, Ar	4,72 x 10 ¹⁸	3,87 x 10 ¹⁸	22
1300 ^o C, O ₂	2,11 x 10 ¹⁸	3,16 x 10 ¹⁸	- 33

Tabela 8. Características da barreira de potencial (φ é a altura da barreira de potencial) em função das condições de sinterização estudadas.

Condições de Sinterização	N _d (10 ¹⁸ /cm ³)	N _{IS} (10 ¹³ /cm ²)	φ (eV)
1100 ^o C, Ar	0,54	2,962	3,46
1100 ^o C, O ₂	1,37	4,215	2,76
1200 ^o C, Ar	0,48	2,841	3,58
1200 ^o C, O ₂	1,46	4,303	2,70
1300 ^o C, Ar	1,92	4,750	2,33
1300 ^o C, O ₂	1,57	4,454	2,49

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que, para o sistema cerâmico à base de ZnO estudado, a sinterização sob atmosfera de oxigênio puro proporciona um decréscimo na velocidade de migração dos contornos de grão (uma vez que reduz o número de vacâncias de oxigênio que participam dos processos difusionais que têm lugar nos contornos de grão), contribuindo para o aumento do grau de densificação do material (em virtude de que, no equilíbrio, tem-se mais oxigênio disponível para a incorporação na rede cristalina do ZnO) e resulta em cerâmicas com melhores características varistoras (visto que fornece maior número de estados aceitadores nos contornos de grão devido à adsorção de átomos de oxigênio nessas regiões de maior desordem atômica).

REFERÊNCIAS

- 1 FRANCO, J. L. Curso sobre Pára-raios – Aplicação em redes de distribuição, subestações e linhas de transmissão, Franco Engenharia, p.37-51, 2000.
- 2 LAGRANGE, A. Present and Future of Zinc Oxide Varistors. In: STEELE, B. C. H. (Org.) *Electronic Ceramics*, Londres, Elsevier Applied Science, p.1-27, 1991.
- 3 MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IDA, Y. Non-linear Electrical Properties of Zinc Oxide Ceramics. **Supp. J. Jpn. Soc. Appl. Phys.**, v.39, p.94-101, 1970.
- 4 CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.82, n.3, p.485-502, 1999.
- 5 MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.52, n.8, p.443-449, 1969.
- 6 COBLE, R. L., GUPTA, T. K. Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth during the final stage of the Process. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.51, n.9, p.525-528, 1968.
- 7 BROOK, R. J. Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties. **Proceedings of British Ceramic Society**, v.32, p.24-37, 1982.
- 8 NÓBREGA, M. C. S. Relações entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Elétricas de Cerâmicas para Varistores. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1990.
- 9 EINZINGER, R. Grain-Boundary Phenomena in ZnO Varistors. In: **Grain Boundaries in Semiconductors**, edited by LEAMY, H. J., PIKE, G. E., SEAGER, C. H., p.343-355, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- 10 COBLE, R. L., GUPTA, T. K. Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.51, n.9, p.521-525, 1968.
- 11 COBLE, R. L. Effects of Particle-Size Distribution on Initial-Stage Sintering. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.56, n.9, p.461-466, 1973.
- 12 GUPTA, T. K., CARLSON, W. G. A Grain-Boundary Defect Model for Instability/Stability of ZnO Varistor, **J. Mater. Sci.**, v.20, p.3487-3492, 1985.
- 13 FURTADO, J. G. M. Características Elétricas e Microestruturais de Varistores à Base de ZnO Dopados com Óxidos de Terras-Raras. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
- 14 GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.7, p. 1817-1840, 1990.
- 15 MAHAN, G. D., LEVINSON, L. M., PHILIPP, H. R. Theory of Conduction in ZnO Varistors. **J. Appl. Phys.**, v.50, n.4, p. 2799-2812, 1979.
- 16 MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, I. Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors. **J. Appl. Phys.** v.50, n.6, p.4475, 1979.