

A INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÂNION SOBRE A SINTERABILIDADE E AS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE CERÂMICAS VARISTORAS OBTIDAS A PARTIR DE SOLUÇÕES COLOIDAIS ¹

José Geraldo de Melo Furtado ²

Gisele Ezechiello da Silva ³

Maria Cecília de Souza Nóbrega ⁴

Resumo

Pós cerâmicos foram produzidos através da técnica de precipitação a partir de soluções coloidais de compostos metálicos. Sais de zinco foram utilizados sob a forma de cloreto, nitrato e acetato de zinco. Investigou-se a influência do tipo de ânion do sal precursor sobre as características das cerâmicas produzidas. Análise térmica e difração de raios-X foram empregadas na caracterização dos pós obtidos. Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, determinação do grau de densificação dos compactos cerâmicos e caracterização elétrica foram utilizadas para avaliar a influência do tipo de ânion do sal precursor sobre as características elétricas e microestruturais das cerâmicas varistoras produzidas. Conclui-se que as cerâmicas produzidas utilizando-se o acetato de zinco como precursor principal apresentaram características de sinterabilidade superiores às daquelas das cerâmicas produzidas com o uso de nitrato ou de cloreto de zinco, o que se refletiu em seu melhor desempenho como varistor.

Palavras-chave: Cerâmica varistora; Síntese de pós cerâmicos; Sinterização.

THE INFLUENCE OF THE ANION TYPE ON THE SINTERABILITY AND THE ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF VARISTOR CERAMICS OBTAINED FROM COLLOIDAL SOLUTIONS

Abstract

Ceramic powders were produced through the precipitation technique from colloidal solutions of metallic oxides and hydroxides. zinc salts were used under the form of chloride, nitrate and acetate of zinc. It was investigated the influence of the anion type of the precursor salts on the characteristics of the produced ceramics. Thermal analysis and X-ray diffraction were used to characterize the ceramic powders obtained. Scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, density analysis, and electrical characterization were used to evaluate the influence of the anion type of the zinc salts precursor on the electrical and microstructural characteristics of the varistor ceramics produced. One concluded that the ceramics produced using zinc acetate as the main precursor had presented superior sinterability characteristics than those of ceramics produced with the use of zinc nitrate or chloride, and this was reflected in its performance as varistor.

Key words: Varistor ceramic; Ceramic powder synthesis; Sintering.

¹ *Contribuição técnica apresentada na 61º 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.*

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de óxido de zinco (ZnO) têm sido utilizadas como varistores, na proteção de circuitos, equipamentos e redes elétricas contra sobretensões, desde que foram propostas por Matsuoka *et al.*⁽¹⁾ em 1970. Desde então estes dispositivos têm sido produzidos através do método cerâmico convencional, que consiste na mistura dos diversos óxidos que compõem o corpo cerâmico dos varistores, seguido das operações de conformação e sinterização. Não obstante o sucesso deste método tradicional de confecção de peças cerâmicas na fabricação de varistores de uso geral, a crescente tendência à miniaturização dos sistemas eletro-eletrônicos⁽²⁾ e a demanda por varistores mais eficientes e mais estáveis empregados em pára-raios de linhas de transmissão de alta tensão e de subestações de energia,⁽³⁾ têm levado ao desenvolvimento de métodos químicos para a obtenção da mistura de pós precursora dos varistores.⁽⁴⁾

Diversos procedimentos têm sido abordados na literatura⁽⁴⁻⁸⁾ para a síntese de pós visando à produção de varistores, tais como processamento sol-gel, métodos de precipitação e co-precipitação, entre outros. Antunes *et al.*⁽⁷⁾ estudaram a influência dos métodos de preparação na sinterização do ZnO, enfatizando que os diferentes métodos de síntese resultam em partículas que apresentam tamanhos, formas e homogeneidade química diversas, influenciando decisivamente o comportamento do sistema cerâmico durante a sinterização. Andrade *et al.*⁽⁸⁾ avaliaram o uso de acetato de zinco na produção de ZnO para fabricação de varistores, concluindo que o procedimento em questão dá origem à pós de finíssima granulometria e possibilita a obtenção de varistores com propriedades elétricas superiores. Lorenz *et al.*^(9,10) realizaram um extenso estudo sobre a produção de varistores à base de ZnO por meio de técnicas de gelificação (gel de citrato) e concluíram que os pós cerâmicos assim obtidos resultaram em varistores com elevada densidade e distribuição de camadas intergranulares mais uniforme, apresentando maiores valores para o coeficiente de não-linearidade e a tensão de ruptura dielétrica.

Em geral, a pesquisa em métodos químicos de síntese e preparação de pós cerâmicos visa não apenas a produção de pós de alta pureza e composição química controlada, mas também ao controle de tamanho e forma de partícula, os quais têm se tornado cada vez mais importantes em função da crescente demanda por artefatos e dispositivos cerâmicos de alto desempenho.^(4,11-14) No caso dos varistores, a utilização de controles e de rotas químicas para produção e mistura de pós cerâmicos utilizados na manufatura destes dispositivos, pode resultar em vantagens em relação aos métodos convencionais de mistura de pós, pois têm potencial para proporcionar um melhor controle da distribuição do tamanho das partículas, do grau de aglomeração e da pureza do pó produzido. Além disso, o processo de consolidação da cerâmica pode se dar em menores temperaturas de sinterização.⁽⁴⁾

Neste trabalho avaliou-se a influência do tipo de ânion do sal de zinco precursor sobre as características elétricas e microestruturais das cerâmicas varistoras à base de ZnO. O estudo foi efetuado com base na seguinte formulação, em base calcinada, para varistores: 97,20·ZnO-0,60·Bi₂O₃-1,00·Sb₂O₃-1,00·Co₃O₄-0,20·Cr₂O₃ (onde os números que antecedem cada componente indicam a percentagem molar do referido composto químico).

⁴ D. Sc., Professor, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68505, 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de preparar as misturas de pós precursora dos varistores, na composição química avaliada neste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes (P.A., Sigma-Aldrich): acetato de zinco, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; nitrato de zinco, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; cloreto de zinco, ZnCl_2 ; nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; nitrato de cromo, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; acetato de antimônio, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Sb}$; e uréia.

As misturas de pós cerâmicos foram preparadas, a partir dos reagentes acima considerados e de forma a se obter a composição química final em base calcinada supracitada, tendo-se em vista os estudos desenvolvidos por Duarte⁽¹⁵⁾ e Ferreira⁽¹⁶⁾ acerca da influência das técnicas de preparação sobre o desempenho de cerâmicas varistoras. Para tanto, em cada caso, preparou-se os respectivos sistemas coloidais constituídos pelos reagentes de interesse (usando-se, separadamente, os precursores do óxido de zinco) e obteve-se os pós cerâmicos através da técnica de precipitação homogênea via termólise da uréia, em sistema reacional com temperatura controlada.^(11,15) Conforme o reagente precursor do óxido de zinco utilizado denominou-se os sistemas cerâmicos produzidos da seguinte forma: Sistema I (obtido a partir do acetato de zinco), Sistema II (obtido a partir do cloreto de zinco) e Sistema III (obtido a partir do nitrato de zinco).

Os sistemas solução-precipitado obtidos passaram por etapas sucessivas de filtração e lavagem com água deionizada, secagem (120°C , 12h), calcinação (600°C , 4h), cominuição para desfazer os frágeis aglomerados que se formaram, e seleção por peneiramento, resultando em pós caracterizados por $d_{90}=(0,79-0,86)\mu\text{m}$. Em seguida, efetuou-se 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 $(1,000 \pm 0,005)\text{g}$. A sinterização das pastilhas obtidas após a conformação do pó cerâmico (corpo a verde) foi realizada sob atmosfera normal (ar), ciclo de aquecimento lento ($4^\circ\text{C}/\text{min}$), com tempo de permanência no patamar de sinterização (1250°C) igual a 2 horas. Os compactos sinterizados passaram por lixamento, polimento e conexão dos eletrodos metálicos.

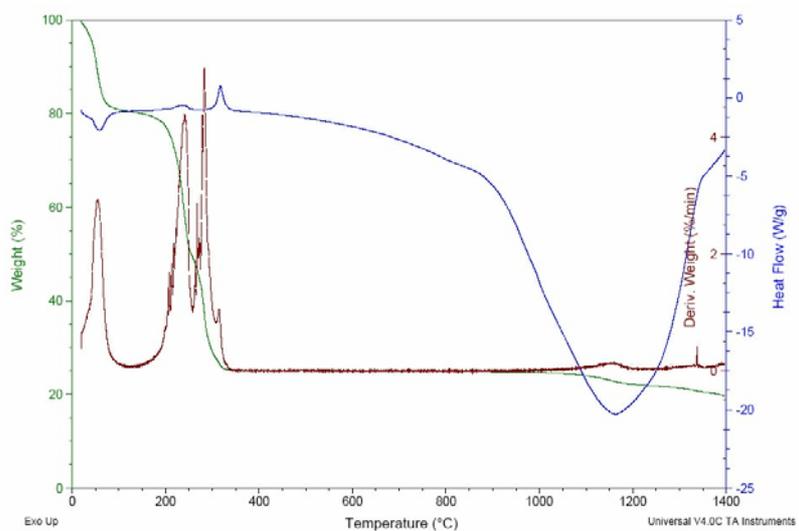
Os varistores obtidos sofreram caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), avaliação da densidade (em termos da percentagem da densidade teórica alcançada) segundo o método de Arquimedes, e caracterização elétrica que consistiu na obtenção dos dados tensão x corrente (analisador de indutância 3245 Modelo 29361 da Wayne Kerr) e na determinação dos parâmetros elétricos associados (α , E_R , J_F , e P_D). O coeficiente de não-linearidade (α) foi calculado entre dois valores de densidade de corrente elétrica, 1 e 10 mA/cm^2 . A intensidade do campo elétrico de ruptura dielétrica (E_R) foi estimada em 1 mA/cm^2 . Os valores da densidade de corrente de fuga (J_F) e da potência dissipada (P_D) foram medidos numa intensidade de campo elétrico igual a 80% do valor de E_R para o varistor considerado e o fator de dissipação de calor (D_C) foi obtido a 60 Hz. O tamanho médio de grão (d_g) foi obtido utilizando-se o método dos interceptos⁽¹⁷⁾. Em todos os resultados numéricos que se seguem, os valores apresentados correspondem ao valor médio característico de cinco amostras de cada tipo e a variabilidade da grandeza em questão é referida, para mais e para menos, em relação ao respectivo valor médio.

Com o objetivo de se obter informações sobre as transformações físico-químicas que ocorrem com a mistura de pós precursores produzidos, análise térmica - termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) - foi utilizada em atmosfera de ar (a mesma empregada na sinterização do material), com vazão de 100 ml/min. A temperatura inicial dos ensaios foi de 30°C e as amostras foram aquecidas até 1400°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

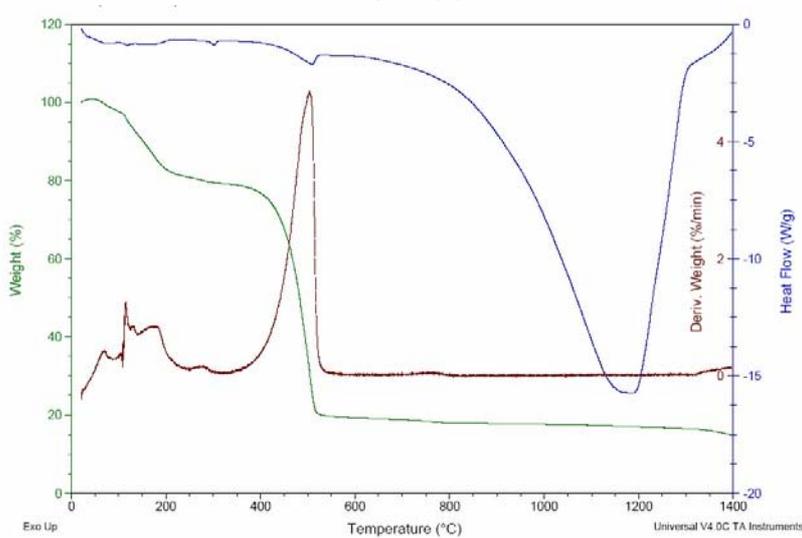
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o comportamento térmico das misturas reacionais utilizadas na preparação dos pós precursores das cerâmicas varistoras estudadas. Nas Figuras 1(a) e 1(c) verifica-se a perda de massa inicial da ordem de 20% até cerca de 100°C associada à redução de umidade, a qual é consideravelmente menor no Sistema II, Figura 1(b), pois este é significativamente menos hidratado. Pela análise da Figura 1(a) verifica-se, subsequente, uma perda em massa de aproximadamente 55% por aquecimento até uma temperatura em torno de 300°C, o que pode ser atribuído à eliminação de radicais acetatos e nitratos, empregados como precursores dos óxidos de interesse nesta rota sintética (Sistema I). Dessa forma, estima-se que os radicais acetato, de elevado peso molecular, foram eliminados até por volta de 350°C, juntamente com os nitratos adicionados. Fenômeno semelhante ocorre para o Sistema III, mostrado na Figura 1(c). Já a perda de massa associada ao Sistema II (Figura 1(b)), até este patamar de temperatura, é significativamente menor, da ordem de 20%. Neste caso, as transformações capazes de gerar os óxidos de interesse ocorrem apenas na faixa de 350 a 550°C, onde a perda de massa é de aproximadamente 60%. Contudo, em todos os casos, as perdas de massa após 550°C são mínimas, o que justifica a adoção da calcinação a 600°C para todos os sistemas estudados.

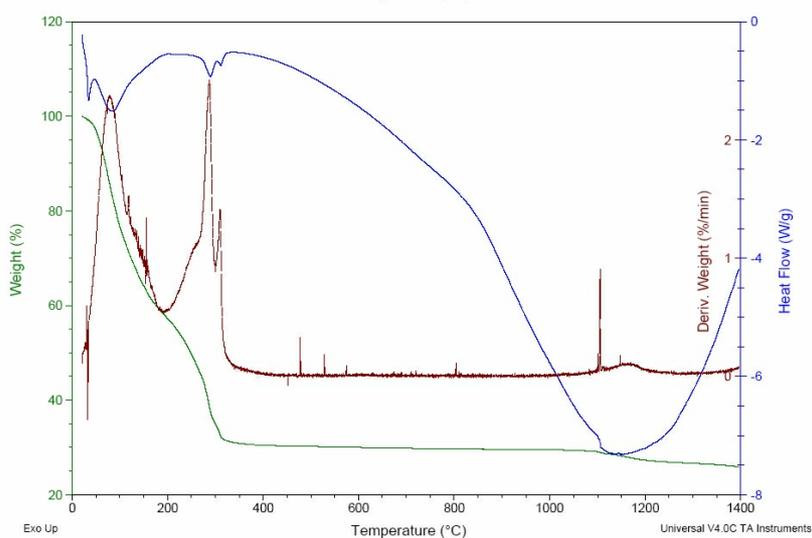
Ainda pela análise da Figura 1 verifica-se que, para todos os sistemas estudados, existe um acentuado evento endotérmico, com pico em aproximadamente 1170°C, que pode ser atribuído à fusão parcial do eutético que ocorre no sistema ZnO-Bi₂O₃ (a 735°C) e devido à presença do óxido de bismuto de baixo ponto de fusão (825°C),^(18,19) como pode ser visto pelo expressivo decaimento da curva de fluxo térmico a partir de, aproximadamente, 730-830°C. De fato, é aproximadamente a partir dos 730°C que as transformações mais relevantes têm lugar, apresentando-se como de forte caráter endotérmico e condizentes com o processo de fusão de uma fase ou componente constituinte. Este evento de fusão parcial do sistema considerado fornece a fase líquida, a qual percolando pelos contornos de grão irá proporcionar a densificação do sistema cerâmico, via incremento dos processos difusionais característico dos mecanismos de sinterização em presença de fase líquida^(9, 10, 19). Também em todos os casos, a pequena perda de massa observada na faixa de 1300 a 1400°C e o associado aumento na taxa dessa perda, conforme mostrado nas curvas de ATD, referem-se à volatilização do óxido de bismuto. Dessa forma, para se evitar estas perdas (as quais podem induzir ao aumento da porosidade dos blocos cerâmicos, reduzindo seu desempenho como varistor) a etapa de sinterização deve ser finalizada em temperatura inferior a 1300°C. No presente trabalho, esta temperatura foi de 1250°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Comportamento térmico (ATG, ATD e fluxo térmico) das misturas de pós precursores preparadas utilizando-se como reagente principal: (a) acetato de zinco (Sistema I); (b) cloreto de zinco (Sistema II); (c) nitrato de zinco (Sistema III). A orientação exotérmica é para cima.

Adicionalmente, efetuou-se análise química quantitativa por fluorescência de raios-X dos sistemas de pós precursores calcinados, na composição química do sistema varistor estudado neste trabalho. A Tabela 1 relaciona a composição nominal ou teórica com a composição determinada por fluorescência de raios-X. Verifica-se assim que não existe uma diferença muito pronunciada na composição química do sistema varistor produzido a partir das diferentes misturas reacionais precursoras, o que demonstra que os métodos e reagentes empregados têm potencial para preparação de varistores; muito embora a mistura de pós obtida a partir do Sistema II apresente, em geral, a maior discrepância em relação aos valores teóricos, bem como as maiores perdas de óxidos de cobalto e cromo. Contudo, nesta etapa dos estudos é difícil se estabelecer se esta ocorrência deve-se, intrinsecamente, a utilização de cloreto de zinco como precursor do óxido de zinco ou se as etapas de filtração, lavagem e ressuspensão, nas quais podem ocorrer perdas e a inclusão de contaminantes químicos, poderiam ser modificadas para se atenuar este problema. Estas observações são condizentes com o fato de que as cerâmicas obtidas a partir do Sistema II foram aquelas que apresentaram as piores características varistoras, como poderá ser verificado adiante pela análise dos resultados que serão apresentados na Tabela 2. Os resultados de difratometria de raios-X, apresentados na Figura 2, corroboram os resultados da Tabela 1 e mostram que, em todos os casos analisados, apenas as fases características do sistema varistor estudado foram encontradas.^(19, 21)

Tabela 1. Composição química determinada experimentalmente por fluorescência de raios-X para o sistema varistor produzido a partir dos diferentes sistemas reacionais de pós precursores avaliados.

Componente	% Teórica ¹	% Sistema I ²	% Sistema II ²	% Sistema III ²
ZnO	97,200	97,412	97,523	97,463
Bi ₂ O ₃	0,600	0,542	0,517	0,528
Sb ₂ O ₃	1,000	0,935	0,896	0,912
Co ₃ O ₄	1,000	0,942	0,911	0,935
Cr ₂ O ₃	0,200	0,169	0,153	0,162

¹ Refere-se à percentagem molar.

² Refere-se à composição (% molar) obtida por fluorescência de raios-X.

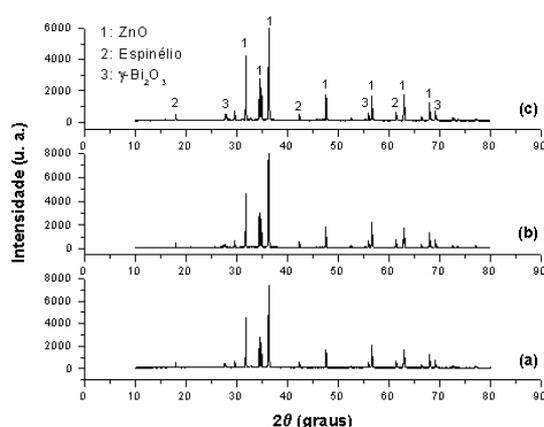


Figura 2. Espectros obtidos por difratometria de raios-X característicos dos varistores produzidos a partir dos pós preparados utilizando-se como reagente principal: (a) acetato de zinco; (b) nitrato de zinco; (c) cloreto de zinco.

Tendo-se por base a caracterização microestrutural e a caracterização elétrica, exemplificada pelas curvas tensão x corrente mostradas na Figura 3, obteve-se os parâmetros característicos das cerâmicas varistoras estudadas, os quais são sumarizados na Tabela 2. Já na Tabela 3 apresentam-se parâmetros elétricos de alguns varistores comerciais, fabricados segundo o processo cerâmico convencional, a título de comparação.^(15, 20)

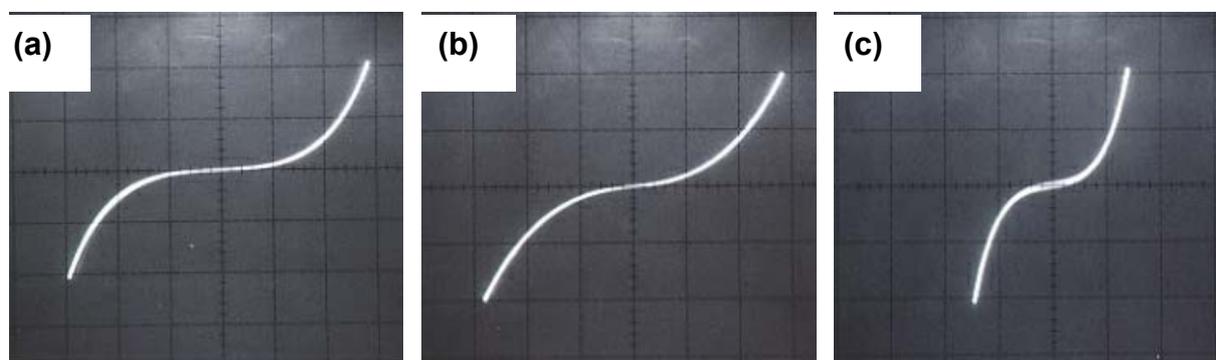


Figura 3. Exemplos de curvas tensão x corrente características dos varistores produzidos a partir dos pós preparados utilizando-se como reagente principal: (a) acetato de zinco; (b) nitrato de zinco; (c) cloreto de zinco. Escalas: Eixo-X 200 V/divisão, Eixo-Y 0,5 mA/divisão.

Tabela 2. Parâmetros elétricos e microestruturais obtidos para o sistema varistor produzido a partir dos diferentes sistemas reacionais de pós precursores avaliados.

Sistemas reacionais para preparação dos pós precursores						
Parâmetros	Sistema I	v%	Sistema II	v%	Sistema III	v%
α	43	2,1	31	8,2	38	3,5
E_R (kV/cm)	3,8	5,5	2,8	9,7	3,6	5,8
J_F ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	44	4,3	67	7,5	52	5,6
P_D (mW/cm^3)	280	4,5	326	7,8	304	5,8
D_C a 60 Hz ($\times 10^2$)	2,21	3,2	2,93	6,5	2,47	3,5
d_g (μm)	$5,18 \pm 0,50$	-	$7,45 \pm 1,10$	-	$5,45 \pm 0,60$	-
% Dens. Teor.	98,8	0,2	97,2	0,4	98,1	0,2

Nota: v% indica uma variabilidade percentual da grandeza em questão em relação ao seu respectivo valor médio, para cada um dos três sistemas considerados.

Tabela 3. Parâmetros elétricos de alguns varistores comerciais.^(15, 20)

Designação	Diâmetro ^b (cm)	Espessura ^b (cm)	α	E_R (kV/cm)	J_F ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
A4-V510L-A40A ^a	1,4	0,45	20	1,6	65
HGO-130L-20 ^a	2,0	0,17	25	1,2	85
K4-250L20 ^a	1,4	0,18	23	2,2	65
EG-130L20 ^a	2,0	0,16	30	1,3	64

a: General Electric Co.;

b: todos os varistores possuem formato cilíndrico.

Pela análise dos resultados da Tabela 2 verifica-se que as cerâmicas produzidas a partir dos pós do Sistema I apresentaram as melhores características varistoras, bem como os menores graus de variabilidade destas características; seguidas pelas produzidas a partir do Sistema III, apresentando bom comportamento elétrico, condizentes com os seus parâmetros microestruturais (grau de densificação e tamanho médio de grau), evidenciando as melhores condições de sinterabilidade apresentadas pelos Sistemas I e III. Notadamente, o Sistema I apresentou um

elevado nível de densificação, o qual é condizente com sua baixa densidade de corrente de fuga, uma vez que porosidade é um importante fator que condiciona as características dielétricas do dispositivo. Já aqueles varistores confeccionados com os pós cerâmicos do Sistema II apresentaram características que são semelhantes àquelas encontradas em alguns varistores comerciais. Notadamente α e E_R são significativamente inferiores aqueles dos Sistemas I e III, o que pode estar relacionado a menores concentrações dos dopantes promotores de características não-ôhmicas (os óxidos de Co e Cr),⁽²¹⁾ como também dos formadores da microestrutura básica dos varistores (óxidos de Bi e Sb).⁽²⁰⁾ O menor teor de Sb_2O_3 apresentado pelo Sistema II está diretamente relacionado aos elevados valores de d_g exibidos por este sistema, o que está em concordância com o fato de que Sb_2O_3 é um forte inibidor de crescimento de grão para os varistores de composição química estudada neste trabalho.^(20,21) Contudo, ainda não se pode afastar a possibilidade de efeitos deletérios resultantes da contaminação por cloretos.

A Figura 4 mostra fotomicrografias, obtidas por MEV, dos pós característicos dos sistemas analisados. O Sistema I, Figura 4(a), é caracterizado por um pó que, em geral, apresenta partículas com formas mais regulares. A análise em conjunto da Figura 4 e da Tabela 2 confirma que o Sistema I possibilitou a produção de varistores com melhores propriedades elétricas e microestruturais, sob as condições analisadas neste trabalho. De fato, um pó constituído de partículas de forma o mais regular possível, preferencialmente equiaxiais, conferem ao pó boas propriedades de fluência e de manuseio, permitindo uma boa compactação e, conseqüentemente, a produção de compactos a verde densos e uniformes. Além disso, partículas de formas regulares têm maior número de pontos de contato entre si, resultando em menor porosidade e elevada densificação durante a sinterização.^(4,22)

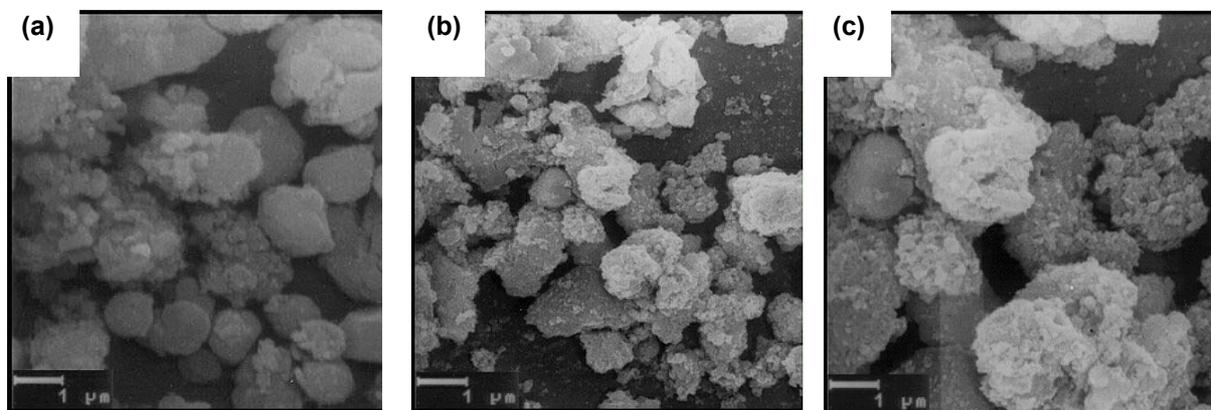


Figura 4. Fotomicrografias (MEV) dos pós que utilizaram como reagente principal: (a) acetato de zinco; (b) nitrato de zinco; (c) cloreto de zinco.

CONCLUSÃO

Em geral, os três tipos de pós precursores produzidos resultaram em cerâmicas com características varistoras superiores àquelas encontradas em varistores comerciais para os mesmos nichos de aplicações. Notadamente, as cerâmicas produzidas a partir dos pós que utilizaram acetato de zinco como precursor principal apresentaram as melhores características varistoras, ao passo que àquelas obtidas com base no precursor de cloreto de zinco exibiram um comportamento varistor inferior, particularmente com maior corrente de fuga, condizente com seu menor grau de densificação.

REFERÊNCIAS

- 1 MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IDA, Y. **Supp. J. Jpn. Soc. Appl. Phys.**, Vol. 39 (1970), pp. 94-101.
- 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 FRANCO, J. L. Curso sobre Pára-raios – Aplicação em redes de distribuição, subestações e linhas de transmissão, Franco Engenharia, 2000, pp. 37-51.
- 4 SEGAL, D. L. Powders for Electronic Ceramics, In: STEELE, B. C. H. (Org.) **Electronic Ceramics**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 1-27, 1991.
- 5 COSTA, B. J. Processamento Químico de Pós Cerâmicos para a Produção de Cerâmicas Avançadas, Boletim Técnico, N.66, Instituto Nacional de Tecnologia do Paraná, Curitiba, Brasil, 1993, pp.2-10.
- 6 CHU, S-Y.; YAN, T-M. **J. Mat. Sc. Letters**, v.19, 2000, pp. 349-352.
- 7 ANTUNES, A. C.; LINDINO, C. A.; REANE, A.; ANTUNES, S. R. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influência dos métodos de preparação na sinterização do óxido de zinco. **Anais do 37^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, PR, Maio de 1993, Vol. I, p. 329-336.
- 8 ANDRADE, M. C.; NÓBREGA, M. C. S. Produção de óxido de zinco a partir de acetato de zinco para ser usado como precursor para a fabricação de varistores. **Anais do 37^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, PR, Maio de 1993, Vol. I, pp. 368-375.
- 9 LORENZ, A., OTT, J., HARRER, M., PREISSNER, E., WHITEHEAD, A., SCHREIBER, M. Modified citrate gel techniques to produce ZnO-based varistors: Part I - Microstructural Characterization. **Journal of Electroceramics**, v.6, n.1, p. 43-54, 2001.
- 10 LORENZ, A., OTT, J., HARRER, M., PREISSNER, E., WHITEHEAD, A., SCHREIBER, M. Modified citrate gel techniques to produce ZnO-based varistors: Part II - Electrical Characterization. **Journal of Electroceramics**, v.6, n.1, p. 55-60, 2001.
- 11 SIGOLI, F. A., PIRES, A. M., STUCCHI, E. B., JAFELICCI, M., DAVOLOS, M. R. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: Influência dos ânions cloreto e nitrato. **Química Nova**, v.23, n.5, p. 627-631, 2000.
- 12 KAYA, C., HE, J. Y., GU, X., BUTLER, E. G. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.54, n.1-2, p. 37-49, 2002.
- 13 ROBERTZ, B., BOSCHINI, F., CLOOTS, R., RULMONT, A. Importance of soft solution processing for advanced BaZrO₃ materials. **International Journal of Inorganic Materials**, v.3, n.8, p. 1185-1187, 2001.
- 14 FARIAS, R. F. Synthesis of ceramic powders by using lamellar silica as precursor. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.288, n.1-3, p. 218-220, 2001.
- 15 DUARTE, M. V. S. Síntese e Caracterização Elétrica e Microestrutural de Varistores à Base de ZnO Dopados com Óxidos de Terras-Raras. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
- 16 FERREIRA, F. S. Controle na Química de Preparação, Dispersão e Mistura de Ingredientes na Consolidação de Microestruturas de Varistores de ZnO, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- 17 MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.52. n.8, p.443-449, 1969.

- 18WONG, J. Microstructure and Phase Transformation in a Highly Non-Ohmic Metal Oxide Varistor Ceramic. **J. Appl. Phys.**, v.46, n.4, p.1653-1659, 1975.
- 19CHIANG, Y. M., LEE, J-R., WANG, H. Microstructure and Intergranular Phase Distribution in Bi₂O₃-doped ZnO. In: **Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level**, edited by TOMSIA, A. P., GLAESER, A., Plenum Press., New York, p.131-147, 1998.
- 20NÓBREGA, M. C. S. Relações entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Elétricas de Cerâmicas para Varistores. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1990.
- 21CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.82, n.3, p.485-502, 1999.
- 22MORGAN, P. E. D. Chemical Processing for Ceramics and Polymers, In: **Processing of Crystalline Ceramics**, H. Palmor III (editor), New York, 1978, p.67-76.