



# ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE BLOCOS VARISTORES DE PÁRA-RAIOS<sup>1</sup>

*Juliana Mesquita de Andrade<sup>2</sup>*

*Rodrigo Dias<sup>3</sup>*

*Fernando Cosme Rizzo Assunção<sup>4</sup>*

*José Geraldo de Melo Furtado<sup>5</sup>*

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo caracterizar microestruturalmente blocos varistores comerciais à base de óxido de zinco (ZnO) utilizados em pára-raios de alta tensão e a partir dessa caracterização inferir aspectos acerca de suas características elétricas, dielétricas e seu desempenho eletrotérmico, confrontando estes resultados com as especificações disponíveis, permitindo assim apontar os pontos críticos da microestrutura - tais como porosidade remanescente, fases precipitadas e camadas intergranulares apresentando diversos tamanhos - e, portanto, possibilitando sugerir aspectos relevantes para o aperfeiçoamento da microestrutura dos varistores comerciais, otimizando assim seu comportamento eletrotérmico.

**Palavras-chave:** Cerâmicas varistoras; Pára-raios; Caracterização microestrutural.

## MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF SURGE ARRESTER VARISTOR BLOCKS

### Abstract

This work aims to characterize microstructural on zinc oxide (ZnO) based varistor commercial blocks for high-voltage surge arresters and from that infer aspects about their electric, dielectric and electrothermal performance, comparing these results with specifications available, thus pointing out the critical points of the microstructure - such as porosity remaining, precipitated phases and intergranular layers showing various sizes - and thus suggesting relevant aspects for the improvement of the microstructure of commercial varistors, thus optimizing its electrothermal behavior.

**Key words:** Varistor ceramics; Surge arresters; Microstructural characterization.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *M.Sc., Pesquisadora, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, C.P. 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil. jma\_ime@yahoo.com.br*

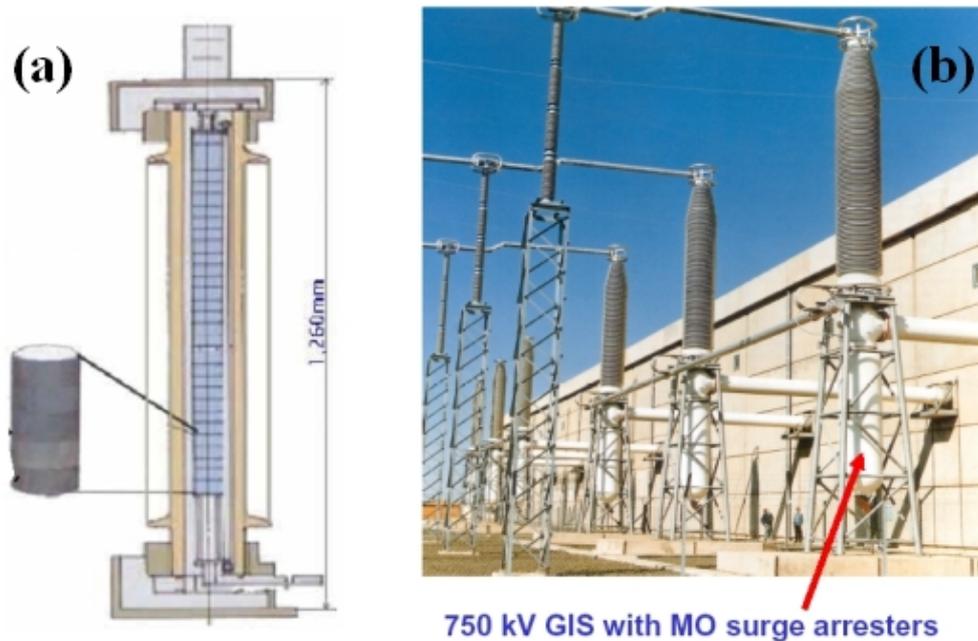
<sup>3</sup> *Graduando, Técnico, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL*

<sup>4</sup> *D.Sc., Professor, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC.*

<sup>5</sup> *D.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL.*

## 1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de óxido de Zinco (ZnO) são usualmente utilizadas como dispositivos protetores de circuitos, equipamentos e redes elétricas contra a incidência de sobretensões desde 1970.<sup>(1)</sup> Nas aplicações em altas tensões, para proteção de linhas de transmissão e de distribuição de energia elétrica, como também para subestações de energia, os varistores são normalmente empregados na forma de blocos como componentes ativos de pára-raios, exemplificados na Figura 1, os quais são empregados numa ampla faixa de tensão.



**Figura 1.** Exemplos de pára-raios: (a) Seção transversal de um pára-raios de ZnO Toshiba 72kV, de linhas de transmissão, mostrando os blocos varistores empilhados; (b) Pára-raios para aplicação em alta e ultra-alta-tensão (maior ou igual a 750kV).

Óxidos semicondutores (comumente, óxido de bismuto ou óxido de praseodímio) são adicionados à formulação do varistor com a função de proporcionar a formação da estrutura básica do corpo cerâmico mediante o estabelecimento de condições físico-químicas que promovam a sinterização em presença de fase líquida, favorecendo a densificação do material. Outros elementos químicos podem ser adicionados à composição do varistor para aprimorar outras propriedades como: a intensificação das propriedades não ôhmicas, o controle do tamanho de grão e o condicionamento da estabilidade físico-química.<sup>(2,3)</sup> No primeiro caso, geralmente são usados óxidos de Co, Cr, e Mn como promotores de características tensão (U) x corrente elétrica (I) não-lineares. Esta característica é expressa por  $I = kV^\alpha$ , onde k é uma constante e  $\alpha$  é um expoente não-linear associado ao comportamento varistor que pode apresentar valores entre 30-80 para a maioria dos varistores comerciais.<sup>(4,5)</sup>

As características microestruturais são de extrema importância para o desempenho de um bloco varistor. Num varistor à base de ZnO quando dopado com óxido de bismuto (o que é comum em varistores comerciais) podem estar presentes quatro fases cristalinas distintas: uma composta por ZnO (grãos), uma rica em bismuto (camada fina intergranular), espinélio e uma fase transiente pirocloro. Quando as fases intergranulares, espinélio e pirocloro (além da porosidade), estão presentes

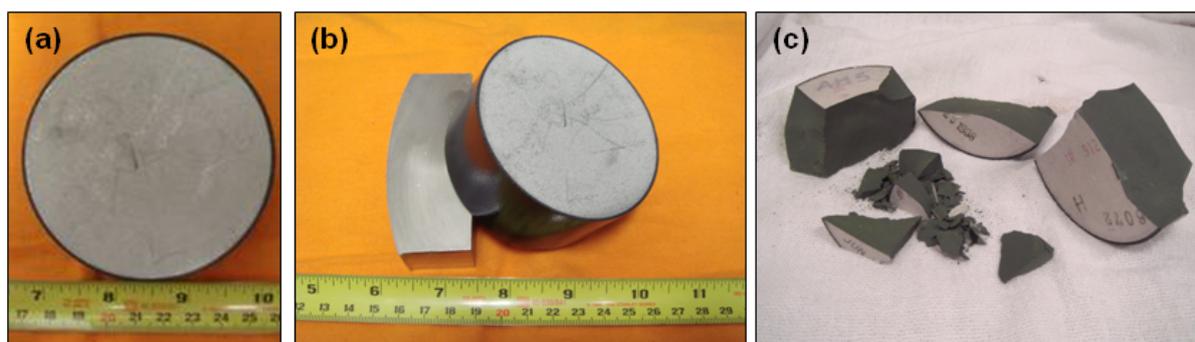
em grande quantidade promovem o aumento da corrente de fuga que continuamente passa pelo varistor. O aumento da corrente de fuga restringe a vida útil do varistor devido à intensificação dos efeitos eletro-térmicos deletérios: a componente resistiva da corrente de fuga promove o aquecimento do material mediante Efeito Joule, ao passo que a componente capacitiva promove a carga e descarga do dispositivo que, para efeitos práticos, também possui características de capacitor.<sup>(6)</sup>

As propriedades elétricas mais importantes de um varistor são o coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) que é numericamente igual ao recíproco da inclinação da curva  $I \times U$  na região não-linear, a capacidade de absorção da energia do surto transitório e seu grau de confiabilidade. Estas propriedades estão diretamente associadas com a curva  $I \times U$  e, em essência, emergem da microestrutura do dispositivo.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar microestruturalmente um bloco varistor comercial utilizado em pára-raios de alta tensão (tomado essencialmente como base da atual tecnologia de varistores) e a partir dessa caracterização inferir aspectos acerca de suas características elétricas, dielétricas e seu desempenho macroscópico, confrontando-se estes resultados com as especificações disponíveis.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação microestrutural foi realizada a partir de um bloco varistor comercial, à base de óxido de zinco (ZnO), empregado em pára-raios de alta tensão, com tensão nominal de ruptura (chaveamento) de 4,0 kV, máxima tensão contínua de operação de 3,4 kV, corrente de descarga nominal igual a 10,0 kA, corrente de referência de 1,0 mA, tensão de referência mínima de 4,2 kVef, classe 1 de descarga de linhas de transmissão, tensão residual média igual a 12,0 kV e corrente de fuga da ordem de 360  $\mu$ A a 80% do valor de tensão de ruptura e a 30°C. O diâmetro nominal das amostras ensaiadas é de  $(42 \pm 1)$  mm e a espessura é de  $(28 \pm 1)$  mm. O peso das amostras é de  $(215 \pm 15)$  g. A Figura 2 mostra o bloco varistor comercial utilizado, seu posicionamento para sofrer a fratura e seu estado após a fratura.



**Figura 2.** Bloco varistor comercial utilizado para análise. (a) Bloco, (b) bloco preparado para ser fraturado e (c) bloco após a fratura (fragmentos).

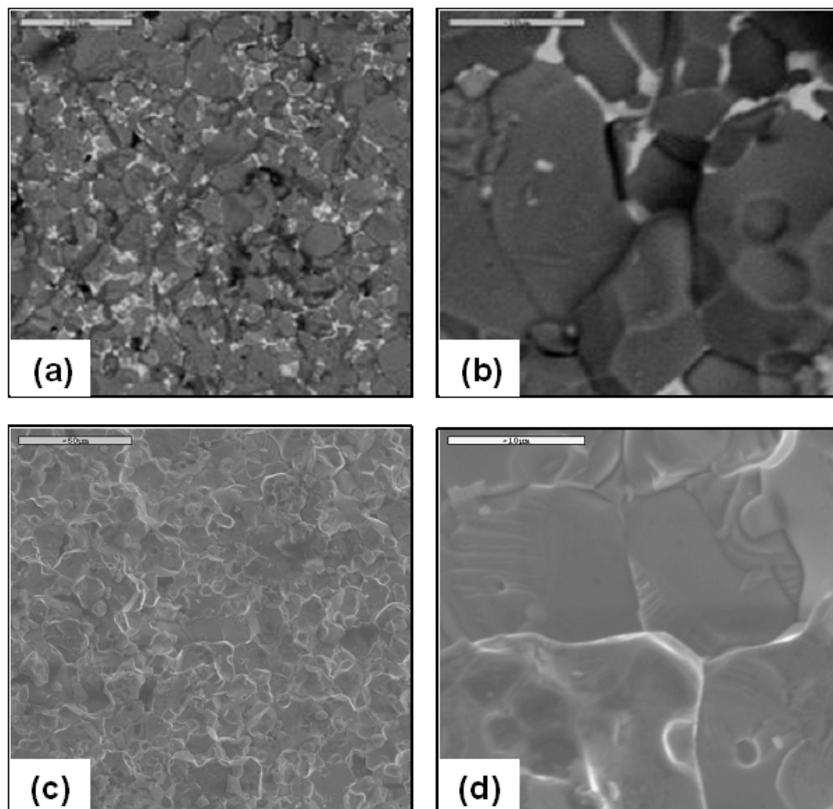
A caracterização microestrutural e de composição química elementar foram efetuadas tendo-se por base análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). As amostras de superfície sem fratura foram embutidas, além de lixadas na seqüência convencional de lixas metalográficas, polidas em tecido de feltro com suspensão de pasta de diamante e sílica coloidal. Para realce de suas características microestruturais, como maclas e contornos de grão, as amostras foram submetidas a ataques químicos e térmico seletivos. Os ataques químicos foram feitos de duas maneiras: uma amostra

foi atacada em solução aquosa de ácido acético (1 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 20 ml água destilada) por aproximadamente 40min e a outra em solução aquosa de hidróxido de sódio (12 g NaOH + 1.000 ml água destilada) por aproximadamente 30 min. Já o ataque térmico foi realizado a  $1.200^\circ\text{C}$  por 1h e teve por objetivo revelar os contornos dos grãos.

A composição de fases foi avaliada por meio de difração de raios-X (DRX). Com auxílio do programa Image-Pro<sup>®</sup> foi realizada a medição de tamanho médio de grão e a porosidade da superfície da amostra foi analisada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas análises microscópicas que se seguem os acrônimos SE e BSE denotam respectivamente “elétrons secundários” (*secondary electrons*) e “elétrons retroespalhados” (*backscattering electrons*) como modos de obtenção das imagens em MEV.

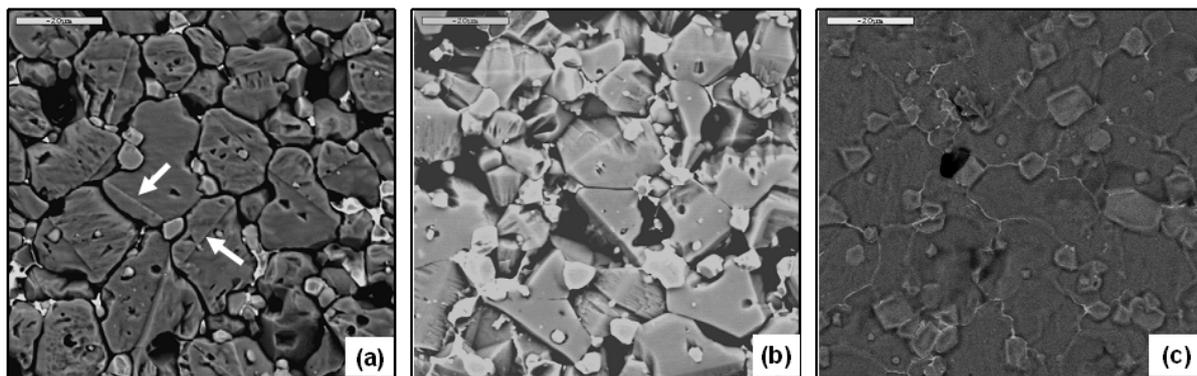
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando-se uma região da superfície fraturada do bloco varistor, conforme mostrada na Figura 3, nota-se claramente que ocorreu fratura frágil intergranular, o que é típico de ocorrer em materiais cerâmicos. Além disso, também com base nas fotomicrografias apresentadas na Figura 3, verifica-se a elevada densificação do bloco varistor analisado, com ausência de porosidade intragranular. Na Figura 3(a) observa-se alguma porosidade intergranular, bem como o caráter heterogêneo da distribuição de fases intergranulares.



**Figura 3.** Imagens de MEV de superfícies fraturadas do bloco varistor comercial com diferentes aumentos. BSE: (a) 500x (barra =  $50\mu\text{m}$ ) e (b) 3.000x (barra =  $10\mu\text{m}$ ). SE: (c) 500x (barra =  $50\mu\text{m}$ ) e (d) 3.000x (barra =  $10\mu\text{m}$ ).

Com o intuito de realçar os contornos de grão, utilizou-se ataque químico básico. Este tipo de ataque proporcionou a perfeita visualização dos contornos de grão e das maclas, através da remoção por lixiviação seletiva da fase formada nos contornos de grão, como mostra a Figura 4(a) e as setas indicam algumas das maclas presentes. Em varistores com composição convencional, à base de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, geralmente se tem considerável presença de maclas, as quais podem contribuir em pequeno grau para o caráter não-linear do processo de condução elétrica.<sup>(2,7)</sup> Nesta mesma fotomicrografia pode-se observar que há uma fase precipitada nas junções dos grãos que não foi visivelmente afetada por este tipo de ataque. O ataque químico ácido realizado foi muito severo, mas tendo como objetivo o realce das maclas presentes nos grãos não proporcionou tal verificação. Fica evidenciado que o excesso de tempo de exposição ao ataque químico ácido leva a erosão de parte dos contornos de grão ficando quase impossível identificá-los, como mostrado a Figura 4(b). Já no ataque térmico, realizado para revelar os contornos de grão, o resultado obtido foi satisfatório. A Figura 4(c) mostra a revelação dos contornos de grão após o ataque térmico. Este tipo de tratamento não provocou a remoção das fases intergranulares o que possibilita uma observação mais íntegra.

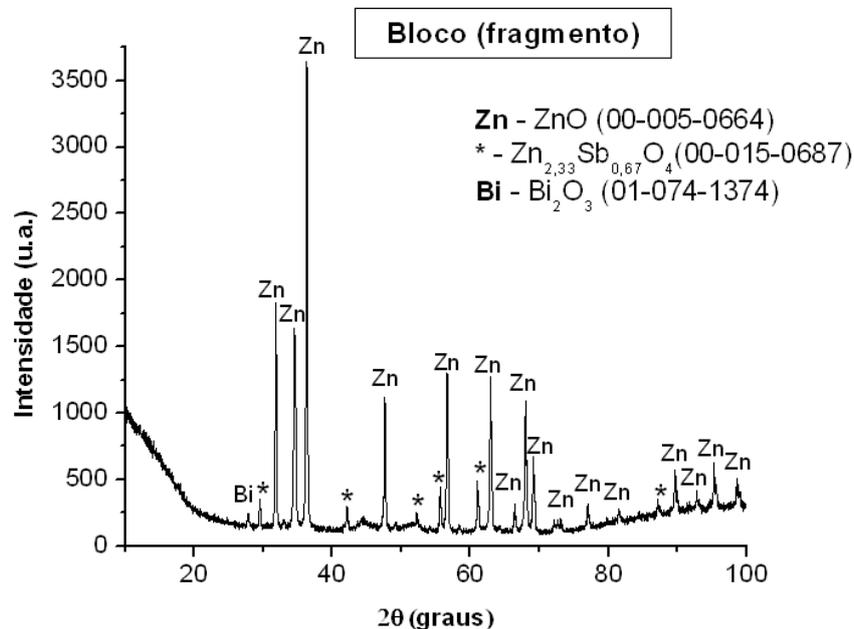


**Figura 4.** Imagens de MEV (SE para (a) e BSE para (b) e (c)) de superfícies do bloco varistor comercial atacadas: (a) quimicamente (12g NaOH + 1000ml água destilada) 1000x (barra = 20 $\mu$ m), (b) quimicamente (1ml CH<sub>3</sub>COOH + 20ml água destilada) 1000x (barra = 20 $\mu$ m) e (c) termicamente (1200°C por 1h) 1.000x (barra = 20 $\mu$ m).

A partir da análise das fotomicrografias apresentadas na Figura 4 verifica-se uma aparente uniformidade de tamanho de grão, com tamanho médio de grão de aproximadamente 15  $\mu$ m, o que resulta em maior número de contato entre os grãos de ZnO, proporcionando propriedades varistoras ao bloco cerâmico. Por outro lado, pode ser observada a presença de uma fase intergranular e outra na forma de precipitados localizada nas junções dos grãos de ZnO (pontos nodais). Este tipo de microestrutura é característico de varistores que possuem considerável corrente de fuga, a qual está diretamente relacionada à quantidade de fases secundárias presentes na microestrutura dos varistores.<sup>(5)</sup> A corrente de fuga flui continuamente através do varistor, e esta corrente possui uma componente resistiva que provoca o aquecimento do material, e uma componente capacitiva devido à carga e descarga do mesmo. A vida útil dos varistores é restringida pelos processos degradativos que neles ocorrem, resultando no colapso eletrotérmico do varistor devido o aumento da corrente de fuga sob condições normais de operação.<sup>(6)</sup> Ademais, por um lado, os aspectos relacionados à corrente de fuga e, por outro lado, àqueles relacionados à capacidade de absorção de energia, são os dois principais problemas da atual

tecnologia de varistores e que limitam o desempenho eletrotérmico destes dispositivos de proteção.

Com auxílio da técnica de difração de raios-X, foi identificada a composição de fases no bloco e este resultado pode ser observado na Figura 5.



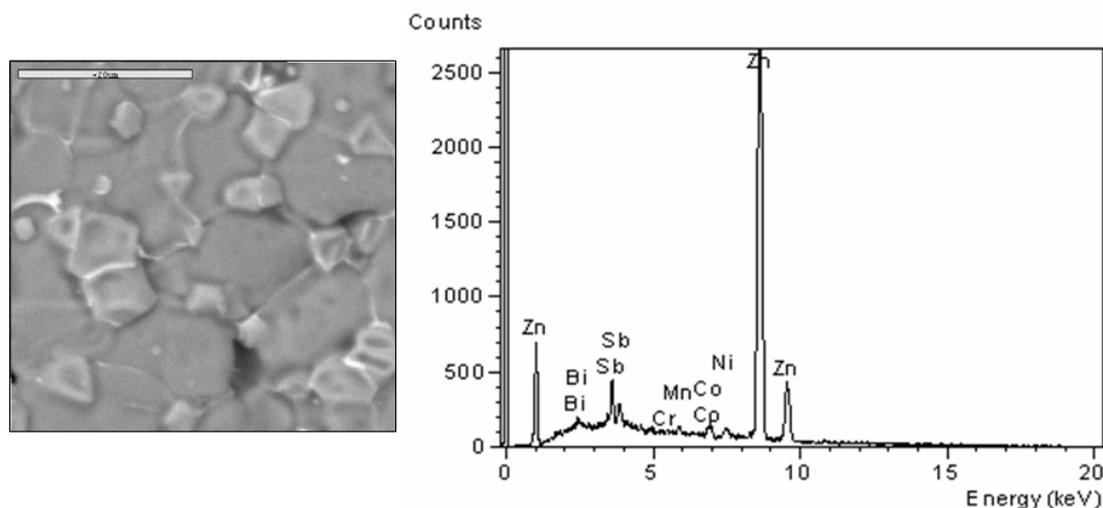
**Figura 5.** Resultado da análise de difratometria de raios-X do bloco varistor analisado.

O difratograma de raios-X obtido (Figura 5) mostra a predominância do ZnO (grãos) e a presença de outras fases:  $Zn_{2,33}Sb_{0,67}O_4$  e  $Bi_2O_3$ . A fase rica em bismuto ( $Bi_2O_3$ ) é remanescente da sinterização em presença de fase líquida, ela se forma devido à saturação superficial dos grãos de ZnO com a fase líquida e a dissolução da fase pirocloro e isso promove a formação de uma segunda fase rica em bismuto nas junções dos contornos de grão de ZnO. Durante a sinterização da peça cerâmica é esperada a formação de fases pirocloro (normalmente  $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ ) e espinélio (normalmente  $Zn_7Sb_2O_{12}$ ), que momentaneamente podem favorecer a densificação devido à presença de fase líquida durante a sinterização. Contudo, no corpo cerâmico consolidado as fases secundárias remanescentes acabam por proporcionar elevação da corrente de fuga. A composição e formação destas fases podem ser afetadas pela temperatura, tempo e formulação química. A fase pirocloro é uma fase transitória (transiente, metaestável), que pode ser dissolvida promovendo a formação de outras fases líquidas (principalmente as fases ricas em Bi). No difratograma da Figura 5 é constatada a ausência da fase pirocloro, que deve ter se dissolvido devido aos parâmetros utilizados pelo fabricante durante a sinterização. A fase espinélio foi formada e o antimônio presente explica as maclas observadas nos grãos de ZnO vistas na Figura 4(a).

A presença de maclas nos grãos de ZnO melhora o comportamento varistor do bloco, pois maclas funcionam de forma similar aos contornos de grão, embora de forma menos efetiva, e quanto mais junções de ZnO presentes na microestrutura do material, melhores propriedades varistoras serão obtidas.<sup>(2,7)</sup> As propriedades elétricas das cerâmicas varistoras estão associadas à dupla barreira do tipo Schottky formada nas vizinhanças dos contornos de grãos das cerâmicas varistoras, de forma semelhante àquelas existentes em junções semicondutoras típicas.<sup>(7,8)</sup> E sua

característica não-linear está associada a esta dupla barreira formada que possui dependência com a espessura da fase intergranular formada durante a sinterização, bem como com as condições de molhamento e a distribuição de dopantes.<sup>(9)</sup>

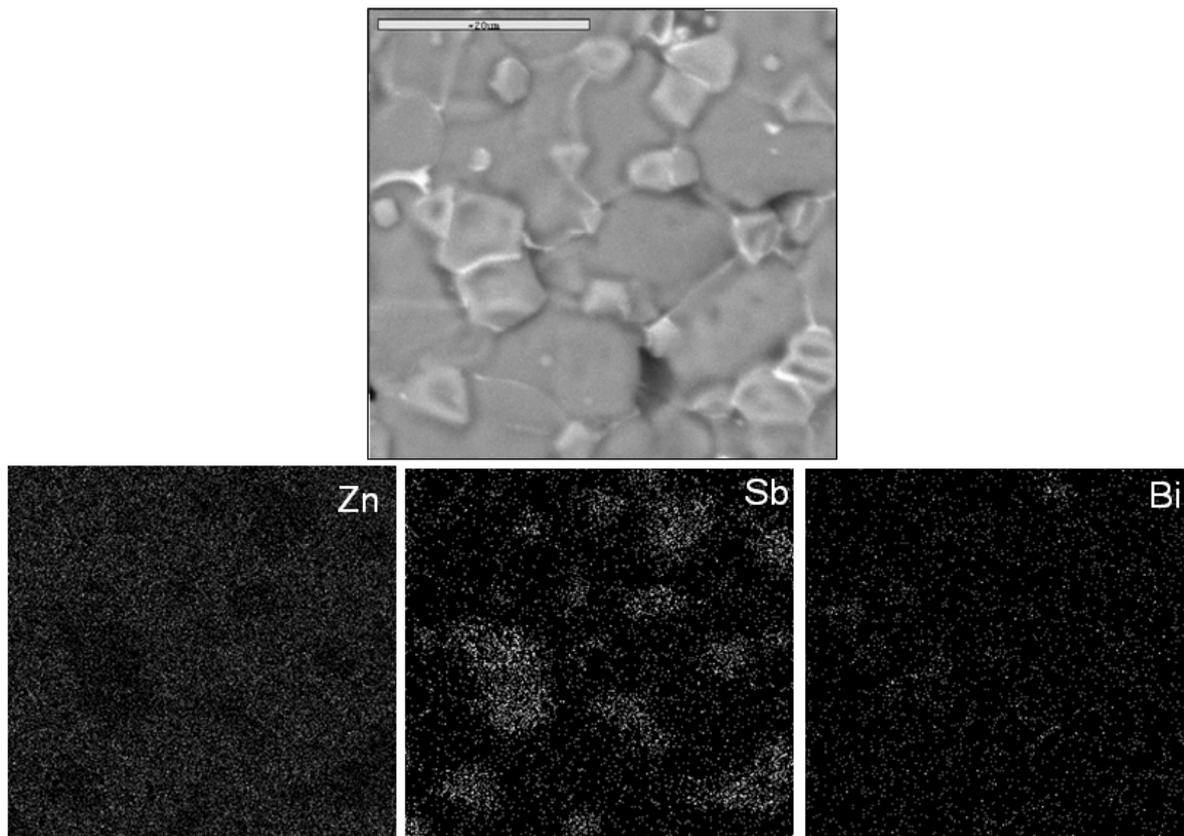
Para se obter uma visão geral sobre a composição química elementar foi utilizada a técnica de mapeamento por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e a Figura 6 mostra os resultados.



**Figura 6.** Resultado da análise de mapeamento por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) do bloco varistor. (barra = 20 $\mu$ m).

Com esta análise nota-se a presença de outros elementos químicos como Ni, Cr e Co. Estes aditivos apresentam certas funções sobre as propriedades dos varistores de ZnO: cobalto e manganês estão relacionados com a intensificação das propriedades não ôhmicas, bismuto com a formação da estrutura básica e antimônio, cromo e níquel com a estabilidade físico-química.<sup>(2,5)</sup>

Comparando a fotomicrografia com o resultado do mapeamento por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) do bloco varistor, Figura 7, é verificado o posicionamento dos elementos químicos na formação das fases observadas na difratometria de raios-X (Figura 5). Há predominância de ZnO (fase cinza escuro presente na micrografia da Figura 7), o Sb formando uma segunda fase (espinélio) nas junções dos contornos de grão e estando também presente nos grãos de ZnO, conforme analisado anteriormente, o que promove o aparecimento de maclas<sup>(2,7)</sup> e o Bi que forma uma fase que pode ser observada na fotomicrografia como a fase mais clara (Figura 7) estando presente em todo contorno dos grãos. Esta fase rica em bismuto foi a mais afetada pelo tratamento químico básico e ácido, como pode ser observado na Figura 4, do que a fase espinélio onde o antimônio está em sua composição. A fase espinélio pode ser observada em fotomicrografias obtidas com todos os ataques químicos até no que foi mais severo, que corresponde ao tratamento químico ácido, evidenciando seu caráter físico-químico mais estável, condizente com suas notórias características dielétricas.<sup>(7)</sup>



**Figura 7.** Resultado da análise de mapeamento por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) para verificação do posicionamento dos elementos formadores de segunda fase nos contornos de grão.

Sumarizando, os principais pontos críticos observados na microestrutura do bloco varistor analisado estão relacionados à presença e distribuição de fases secundárias e terciárias, confirmadas por MEV, EDS e DRX, o que reduz a área ativa efetiva dos contornos de grão disponíveis para o estabelecimento de barreiras de potencial. A presença de porosidade (intra e, principalmente, intergranular) também foi observada, mas não em níveis críticos no caso intragranular. Em geral, esta microestrutura polifásica promove a intensificação da corrente de fuga e reduz a capacidade de absorção de energia do bloco varistor, sendo que esta heterogeneidade microestrutural termina por induzir características eletrotérmicas também espacialmente heterogêneas na estrutura do bloco varistor tornando-o mais susceptível à degradação e ao colapso estrutural. Neste sentido, as pesquisas na área de varistores têm procurado incrementar a homogeneidade microestrutural do dispositivo, seja mediante aperfeiçoamentos de processo ou através do uso de novas formulações cerâmicas. Atualmente o CEPEL tem se dedicado às pesquisas sobre o uso de precursores nanoestruturados para a produção de varistores com melhor desempenho eletrotérmico, bem como aos estudos de modelagem, otimização microestrutural e sinterização no sentido do aperfeiçoamento das características físico-químicas das cerâmicas varistoras.<sup>(5,6,10)</sup>

#### 4 CONCLUSÃO

Do ponto de vista ceramográfico, o melhor tipo de ataque para análise da superfície de bloco varistor analisado foi o químico (12 g NaOH + 1.000 ml água destilada), que proporcionou maior facilidade para medida do tamanho médio dos grãos devido à



excelente revelação dos contornos de grãos, permitindo também a visualização das maclas presentes. Foi verificada a inexistência da fase pirocloro já que se trata de uma fase metaestável, seu desaparecimento ocorre durante a etapa de sinterização. A fase espinélio está presente na microestrutura, o que mostra a existência de antimônio na composição do bloco, o antimônio favorece a formação de maclas nos grãos de ZnO promovendo as características varistoras do bloco cerâmico. Outros aditivos (Co, Cr, Mn e Ni) que são utilizados para aprimorar as propriedades dos varistores de ZnO também foram encontrados. Uma fase rica em bismuto foi formada nas junções dos grãos de ZnO devido dissolução da fase pirocloro e da saturação dos grãos de ZnO. A presença de grande quantidade de fase intergranular e na forma de precipitados indica que este bloco varistor analisado apresenta significativa corrente de fuga e que o aprimoramento nas etapas de processamento pode contribuir para intensificação do desempenho eletrotérmico do varistor avaliado.

## REFERÊNCIAS

- 1 MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IDA, Y. Non-linear electrical properties of zinc oxide ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 39, p. 94-101, 1970.
- 2 LIN, C.-C.; LEE, W.-S.; SUN, C.-C.; WHU, W.-H. The influences of bismuth antimony additives and cobalt manganese dopants on the electrical properties of ZnO-based varistors. *Composites: Part B*, v. 38, p. 338-344, 2007.
- 3 FURTADO, J. G. M. Características elétricas e microestruturais de varistores a base de ZnO dopados com óxidos de terras-raras. 2001, 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- 4 NAHM, C. W. Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistors. *Materials Letters*, v. 58, p. 849-852, 2004.
- 5 FURTADO, J. G. M.; SALÉH, L. A.; SERRA, E. T. Microstructural evaluation of rare-earth-zinc oxide-based varistor ceramics. *Materials Research*, v. 8, n. 4, p. 425-429, 2005.
- 6 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.
- 7 CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
- 8 MUKAR, K.; TANAKA, A. Electronic characterization of single grain boundary in ZnO: Pr varistor. *Ceramics International*, v. 26, p. 645-650, 2000.
- 9 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.
- 10 FURTADO, J. G. M.; DIAS, R. Nanostructured varistor ceramics for high voltage surge arresters. In: Anais do 65<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, 2010, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2010.