

# CARACTERIZAÇÃO E PERSPECTIVAS DE USO DE CONCENTRADOS DE ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS PARA FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS VARISTORAS À BASE DE ÓXIDO DE ZINCO <sup>1</sup>

José Geraldo de Melo Furtado <sup>2</sup>  
Gisele Ezechiello da Silva <sup>3</sup>  
Luiz Antônio Saléh <sup>4</sup>  
Eduardo Torres Serra <sup>5</sup>  
Maria Cecília de Souza Nóbrega <sup>6</sup>

## Resumo

Este trabalho tem por objetivo verificar a adequabilidade do uso de concentrados de óxidos de terras-raras (COTR) para a fabricação de varistores à base de óxido de zinco. COTR e misturas produzidas em laboratório foram utilizados na fabricação de varistores à base de ZnO segundo o método cerâmico. Análises granulométricas, térmicas, por fluorescência e difração de raios-X foram empregadas na caracterização dos COTR. A caracterização microestrutural dos varistores produzidos foi feita a partir dos resultados de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia e densimetria, e a caracterização elétrica teve por base os dados de tensão-corrente e tensão-capacitância. Os resultados obtidos mostram que existem perspectivas para a utilização de COTR na fabricação de cerâmicas varistoras à base de ZnO, as quais dependem, essencialmente, da natureza das impurezas ou do grau de refino químico dos COTR empregados. Varistores com coeficientes de não-linearidade entre 12 e 40 foram obtidos, alguns com valores de corrente de fuga comparáveis àqueles característicos de varistores comerciais.

**Palavras-chave:** Cerâmicas varistoras; Eletrocerâmicas; Óxidos de terras-raras.

## CHARACTERIZATION AND USE PERSPECTIVES OF RARE-EARTH OXIDES CONCENTRATED TO ZINC OXIDE-BASED VARISTOR CERAMICS MANUFACTURING Abstract

This work has for objective to verify the adequateness of the use of rare-earth oxides concentrated to zinc oxide-based varistor ceramics manufacturing. Rare-earth oxides concentrated and mixtures produced in laboratory had been used in the manufacture of zinc oxide-based varistors in accord to conventional ceramic method. Granulometric and thermal analysis, besides x-ray diffraction and fluorescence analysis were used in the characterization of the rare-earth oxides concentrated powders. Scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and density analysis were used in the microstructural characterization and the electrical characterization was made from voltage-current and voltage-capacitance data. The results obtained show that there are perspectives in the use of rare-earth oxides concentrated to zinc oxide-based varistor ceramics manufacturing, which depend on essentially nature of the impurities present or of the chemical refine level of the rare-earth oxides concentrated used. Varistor ceramics with non-linearity coefficient between 12 and 40 were obtained, some presenting leakage current values comparable those presented by commercial varistors.

**Key words:** Varistor ceramics; Electroceramics; Rare-earth oxides.

<sup>1</sup> Trabalho submetido para apresentação no 61<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, julho de 2006, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup> 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](mailto:furtado@cepel.br)

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> Técnico Sênior, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL/ELETRORBRAS, Caixa Postal 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>5</sup> D. Sc., Pesquisador-consultor, Diretoria de P&D, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL/ELETRORBRAS, Caixa Postal 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>6</sup> 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

Varistor, acrônimo com origem na expressão em língua inglesa *variable resistor*, é o nome dado a um dispositivo cerâmico caracterizado por apresentar uma relação fortemente não-linear entre a tensão aplicada (U) aos seus terminais e a corrente elétrica (I) produzida, sendo também conhecido como resistor não-linear (ou não-ôhmico), resistor dependente da tensão elétrica (do inglês, *voltage dependent resistor*, VDR), supressor de surtos elétricos, limitador de sobretensões ou cerâmica varistora, denominação que dá ênfase ao tipo de material constituinte. Cerâmicas à base de óxido de zinco (ZnO), desde que foram propostas em 1970 por Matsuoka *et. al.*,<sup>(1)</sup> têm se constituído no tipo mais utilizado de varistor, representando uma importante opção tecnológica frente aos distúrbios de tensão elétrica nas mais variadas faixas de aplicações, que vão da indústria de semicondutores eletrônicos até as grandes redes de transmissão e distribuição de energia elétrica (varistores utilizados em pára-raios). Tais dispositivos cerâmicos representam aproximadamente 6% do mercado mundial de cerâmicas eletrônicas e seu desenvolvimento está longe de ter chegado ao fim.<sup>(2-4)</sup>

Os varistores à base de ZnO são geralmente divididos em duas categorias principais, os baseados no sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aqueles que têm por base o sistema ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, onde o segundo componente destes sistemas (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, conforme o caso) são os agentes promotores da sinterização em presença de fase líquida, através da formação de eutéticos de baixa temperatura de fusão, que dá origem a estes dispositivos cerâmicos<sup>(5, 6)</sup>. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está normalmente associado ao sistema binário ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o objetivo de controlar o crescimento de grão que, em sua ausência, torna-se bastante exagerado.<sup>(5,7)</sup> O sistema ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> é, por outro lado, menos sensível ao crescimento anormal de grão; entretanto, um controle mais apurado pode ser obtido através do emprego de dopantes específicos tais como Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre outros.<sup>(8-10)</sup>

As cerâmicas varistoras à base de ZnO dopadas com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> possuem uma microestrutura apresentando duas fases, consistindo de grãos de ZnO e uma fase rica em Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> segregada, principalmente, nos pontos nodais e nos contornos de grãos,<sup>(8,11)</sup> ao passo que aqueles dopados com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem uma complexa estrutura polifásica, envolvendo espinélios eletricamente isolantes (do tipo Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), os quais não participam do processo de condução elétrica, fase pirocloro (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>) metaestável, além de diversas fases ricas em bismuto.<sup>(6)</sup> Como o comportamento elétrico não-linear das cerâmicas varistoras tem origem nos contornos de grãos da estrutura policristalina destes materiais, a ausência de partículas de espinélio (bem como de qualquer outro tipo de fase terciária) no varistor à base de ZnO dopado com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> aumenta a área ativa de contornos de grão, através da qual a corrente elétrica deve passar. Tal fato faz com que este dispositivo possa ser miniaturizado, principalmente para aplicações em baixas tensões e, em especial, para a confecção de varistores em multicamadas, mas é também importante para aplicações convencionais em tensões elevadas envolvendo a proteção de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, uma vez que permite a produção de varistores com microestrutura mais uniforme e que, em geral, tendem a apresentar menores correntes de fuga e maior estabilidade eletrotérmica.<sup>(11, 12)</sup>

Os varistores à base de ZnO que utilizam óxidos de terras-raras como formadores da estrutura básica têm, quase que exclusivamente, empregado o óxido de praseodímio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) para este intento; não obstante alguns trabalhos tenham

sugerido que o óxido de neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) pode desempenhar um papel análogo ao do  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .<sup>(9, 10)</sup> Contudo, não há registro na literatura da utilização de misturas ou concentrados de óxidos de terras-raras. Este é um aspecto que pode se revelar importante, do ponto de vista industrial, uma vez que o Brasil possui grandes reservas de terras-raras e, do ponto de vista tecnológico, o principal problema associado ao processamento destes materiais é justamente a separação das frações (óxidos puros) constituintes.<sup>(13,14)</sup> Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo analisar a adequabilidade da utilização de concentrados de óxidos de terras-raras (COTR) para a produção de cerâmicas varistoras à base de ZnO.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O COTR empregado neste trabalho foi doado pela CNEN/IEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear / Instituto de Energia Nuclear) tendo como origem a INB (Indústrias Nucleares do Brasil) e doravante será designado como COTR-1. Com finalidade comparativa utilizou-se ainda um concentrado (mistura) de óxidos de terras-raras (doravante designado como COTR-2) produzido a partir da mistura de óxidos de terras-raras (P. A.) na seguinte proporção: 25 % molar de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , e 15 % molar de cada um dos demais óxidos ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ). Trata-se, portanto, de um concentrado de alta pureza. Ambos os COTR passaram por homogeneização mediante moagem durante dez horas. Subseqüentemente, uma alíquota do COTR-1 passou por um processo de purificação que consistiu numa seqüência de lavagens ácidas e alcalinas, sob agitação, posteriores centrifugação, ressuspensão em água deionizada e secagem (200°C, 6h). O COTR assim obtido foi designado como COTR-3.

As cerâmicas varistoras foram produzidas segundo o método cerâmico convencional. Os constituintes das formulações, após pesagem, passaram por moagem (12h), com uso de álcool isopropílico para homogeneização da mistura e calcinação (900°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  $(1,000 \pm 0,005)\text{g}$ . A sinterização (1350°C, 2h) das pastilhas obtidas após a etapa de conformação foi efetuada num forno tubular, empregando-se taxas de aquecimento e resfriamento, respectivamente, iguais a 5 e 6 °C/min, sob atmosfera de ar. As pastilhas obtidas (com, em média, 12,6 mm de diâmetro e 1,6 mm de espessura) passaram por lixamento, polimento, deposição dos eletrodos à base de prata e tratamento térmico (600°C, 2h). A composição química (em % molar) das cerâmicas varistoras estudadas é dada por  $98,50 \cdot \text{ZnO} + 0,50 \cdot \text{CoO} + 1,00 \cdot \text{Me}_x\text{O}_y$ ; onde  $\text{Me}_x\text{O}_y$  indica o COTR utilizado (COTR-1, COTR-2 ou COTR-3) e os varistores são designados, respectivamente, por Z-CTR-1, Z-CTR-2 e Z-CTR-3. Em alguns resultados exibidos adiante, valores característicos do sistema de composição química (% molar)  $98,50 \cdot \text{ZnO} + 1,00 \cdot \text{CoO} + 0,50 \cdot \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , no qual o papel dos COTR é desempenhado pelo  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  de alta pureza, são apresentados com um intuito apenas comparativo.

Os varistores obtidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), avaliação da densidade ( $\rho$ , em termos da percentagem da densidade teórica ( $\rho_t$ ) 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 ( $\alpha$ ,  $E_R$ ,  $J_F$ ). O

coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) foi calculado entre dois valores de densidade de corrente elétrica, 1 e 10 mA/cm<sup>2</sup>. A intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) foi estimada em 1 mA/cm<sup>2</sup> e o valor da densidade de corrente de fuga ( $J_F$ ) foi medido numa intensidade de campo elétrico igual a 80% do valor de  $E_R$  para o varistor considerado. O tamanho médio de grão ( $D_G$ ) de cada cerâmica varistora foi obtido, a partir de análises de MEV, utilizando-se o método dos interceptos <sup>(15)</sup>. Todos os resultados que serão apresentados na seção de Resultados e Discussão representam as propriedades médias obtidas em cada análise ou experimento considerado para oito amostras (de cada sistema em particular) utilizadas nas respectivas análises e, quando for o caso, " $\delta = x \%$ " indica uma variabilidade ( $\delta$ ) da grandeza em questão de  $x \%$ , para mais e para menos, em relação ao valor médio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados em termos das características químicas e granulométricas dos concentrados de óxidos de terras-raras utilizados neste trabalho e a Tabela 2 exibe os resultados da análise química do COTR-1 e do COTR-3.

**Tabela 1.** Características químicas e granulométricas dos concentrados de óxidos de terras-raras (COTR-1, COTR-2 e COTR-3) utilizados neste trabalho.

Sistema	$S_p$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_p$ ( $\mu$ m)	Análise Química - Impurezas Principais (ppm)												
			Na	K	Li	Fe	Ca	Ba	Mg	Si	As	Pb	Mn	Zr	Ti
COTR-1	7,6	0,78	38	26	7	8	40	17	16	122	3	5	5	48	23
COTR-2	14,2	0,30	3	4	0,5	1,5	2	0,5	2	6	0,5	0,2	1	2	-
COTR-3	7,9	0,74	12	7	2	3	6	10	9	23	1	2	3	17	12

$S_p$ : Área superficial específica (BET);  $d_p$ : Tamanho médio de partícula.

Variações médias:  $\delta S_p \approx 1,2 \%$ ;  $\delta d_p \approx 2,0 \%$ ;  $\delta(\text{An. Química, média}) \approx 0,5 - 4 \text{ ppm}$ .

**Tabela 2.** Análise química por fluorescência de raios-X do concentrado de óxidos de terras-raras COTR-1 antes e após procedimento de tratamento químico (COTR-3).

Óxido componente	COTR-1 (% molar)	COTR-3 (% molar)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,1	17,4
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	19,0	19,5
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,0	16,6
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6	9,1
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	7,6
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	5,6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7	8,1
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	6,6
CeO <sub>2</sub>	7,1	7,7
outros componentes	5,7	1,8
Total	100,0	100,0

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 verifica-se que o COTR-1 apresenta um perfil de componentes muito mais amplo que o do COTR-2. Evidentemente, tal fato era de se esperar, uma vez que o COTR-2 é, na verdade, uma mistura de óxidos de terras-raras de alta pureza e não um concentrado industrial ou semi-industrial, como é o caso do COTR-1. Contudo, esta maior variabilidade da composição química e, principalmente, a presença de impurezas (mormente os elementos alcalinos, alcalinos terrosos e o Si) irá se refletir sobre as

características elétricas e microestruturais das cerâmicas varistoras produzidas a partir deste concentrado de terras-raras, tal como ficará evidenciado adiante. Ademais, não apenas a composição química original apresenta diferenças significativas, mas também as características granulométricas originais dos concentrados COTR-1 e COTR-2 são significativamente diferentes. Notando-se, em especial, que o tamanho médio de partícula característico do COTR-1 é superior ao dobro daquele característico do COTR-2.

As considerações acima se refletem sobre as características estruturais médias dos corpos a verde (preparados segundo o mesmo procedimento) representativos dos sistemas cerâmicos varistores estudados, conforme fica patente pelo exame dos resultados apresentados na Tabela 3. Em especial, nota-se que a razão "tamanho de poro/tamanho de partícula" (RPP) média característica do sistema Z-CTR-1 (no qual o COTR-1 é utilizado) é cerca de 30% maior que a média dos valores característicos do sistema Z-CTR-2, repercutindo sobre a menor densidade a verde alcançada pelo sistema Z-CTR-1. Adicionalmente, verifica-se que a distribuição granulométrica característica do Z-CTR-1 é consideravelmente mais ampla que aquela característica do Z-CTR-2.

**Tabela 3.** Características médias do corpo a verde para os respectivos sistemas cerâmicos varistores básicos estudados neste trabalho.

Sistema	DTp ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1</sup>			DMP ( $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup>	RPP <sup>3</sup>	(% $\rho_t$ ) <sup>4</sup>
	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>			
Z-CTR-1	0,26	0,41	0,87	0,12	0,33	49,0
Z-CTR-2	0,19	0,30	0,52	0,05	0,27	52,3
Z-CTR-3	0,25	0,41	0,86	0,11	0,32	50,0

1. Dist. de Tam. Partículas; 2. Diâmetro Médio dos Poros; 3. Razão entre tamanho de poro e tamanho de partícula; 4. Grau médio de Densificação (em % da  $\rho_t$ ).

Nas Figuras 1(a) e 1(b) apresentam-se, respectivamente, os difratogramas de raios-X característicos dos pós dos concentrados de óxidos de terras-raras COTR-1 e COTR-2. Corroborando os resultados supracitados (cf. Tabelas 1, 2 e 3) verifica-se que o espectro característico do COTR-1 apresenta, além dos picos representativos dos óxidos de terras-raras de interesse, outros picos e indícios (incluindo maior ruído de fundo) que correspondem a outros componentes e impurezas, em conformidade com os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Os comportamentos térmicos dos concentrados COTR-1 e COTR-2 são, em geral, semelhantes (Figura 2). Contudo, novamente verifica-se a maior complexidade de comportamento para o concentrado COTR-1, certamente em função de sua maior variabilidade de composição química e características estruturais, em conformidade com os resultados e análises anteriormente considerados. De fato, a presença de impurezas também influencia significativamente no decréscimo da taxa de densificação dos sistemas cerâmicos, conforme verificado em outro trabalho.<sup>(16)</sup> Este comportamento está relacionado aos altos valores da mobilidade dos contornos de grão e da taxa de crescimento de grão, em sistemas com presença de fase líquida<sup>(16,17)</sup> e, especialmente no caso do presente trabalho, o uso do COTR-1 resultou em maior valor de tamanho médio de grão alcançado para o sistema Z-CTR-1 (em comparação com o Z-CTR-2), a despeito de que os valores de densidade relativa final sejam comparáveis entre os dois sistemas, conforme os resultados apresentados na Tabela 4.<sup>(16)</sup>

Já a Tabela 5 apresenta os resultados da caracterização elétrica dos sistemas estudados. Nota-se que o uso do concentrado de terras-raras de maior pureza (COTR-2) resulta em significativo incremento do caráter não-linear; ao passo que o concentrado de menor pureza (COTR-1) proporciona a obtenção de cerâmicas varistoras com valor de  $\alpha$  cerca de 48% inferior àquele apresentado pela média do sistema  $ZC_{100}P_{50}$  apresentado para comparação. Contudo, em ambos os casos, ocorre considerável incremento da corrente de fuga, muito embora os valores de densidade final sejam elevados, o que, possivelmente, está ligado a maior complexidade dos processos que resultam na formação das camadas intergranulares nestes sistemas, o que parece estar em acordo com os maiores valores de tamanho de grão característicos destes sistemas, o que novamente induz a pensar, neste caso, no papel preponderante da fase líquida que se forma nos sistemas considerados; que, em virtude do maior número de componentes (óxidos de terras-raras), sem mencionar as impurezas (no caso do sistema Z-CTR-1), tende a apresentar uma evolução mais complexa.<sup>(16)</sup>

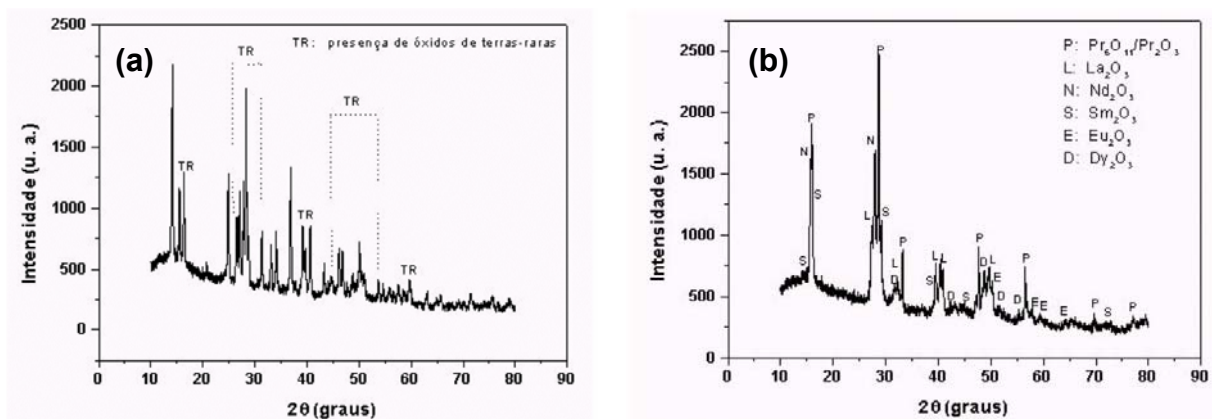


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos COTR: (a) COTR-1; (b) COTR-2.

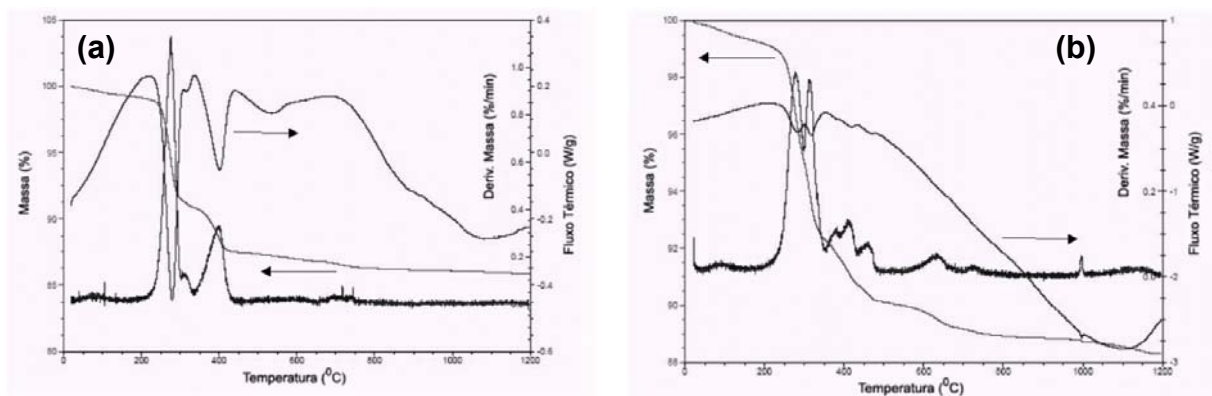


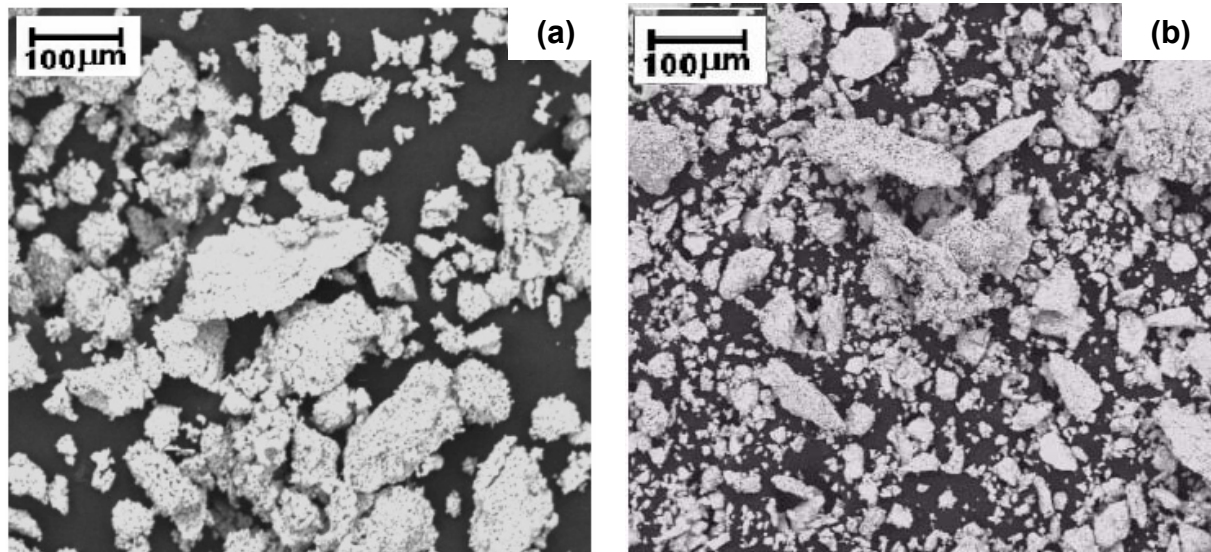
Figura 2. Análise térmica dos COTR: (a) COTR-1; (b) COTR-2.

**Tabela 4.** Parâmetros microestruturais (tamanho médio de grão e grau de densificação) obtidos para os sistemas cerâmicos varistores estudados.

Condições de Sinterização	Isotérmica 1280°C <sup>1</sup>		TAC, final do processo <sup>2</sup>	
	Parâmetros Avaliados ⇒ Sistema	d <sub>G</sub> (μm)	Grau de Densificação	d <sub>G</sub> (μm)
ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub> <sup>3</sup>	5,42 ± 0,65	95,9 ± 0,3	6,50 ± 0,70	99,5 ± 0,2
Z-CTR-1	9,35 ± 2,20	92,3 ± 0,4	10,65 ± 1,30	98,1 ± 0,3
Z-CTR-2	6,90 ± 0,70	95,1 ± 0,4	7,20 ± 0,60	99,4 ± 0,2
Z-CTR-3	7,40 ± 1,10	93,2 ± 0,4	8,90 ± 0,80	99,1 ± 0,3

1. Refere-se a sinterização isotérmica (2h).
2. Refere-se a sinterização a taxa de aquecimento constante (final 1350°C, 2h).
3. Apresentado apenas para comparação (98,50·ZnO + 1,00·CoO + 0,50·Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>).<sup>(16)</sup>

A Figura 3 apresenta fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós cerâmicos dispersos característicos dos sistemas varistores Z-CTR-1 e Z-CTR-2 (obtidos sob as mesmas condições de produção e condicionamento); mostrando que as características morfológicas do pó Z-CTR-1 são ligeiramente mais aciculares e a estrutura dos aglomerados é mais grosseira que os correspondentes para o pó do sistema Z-CTR-2.



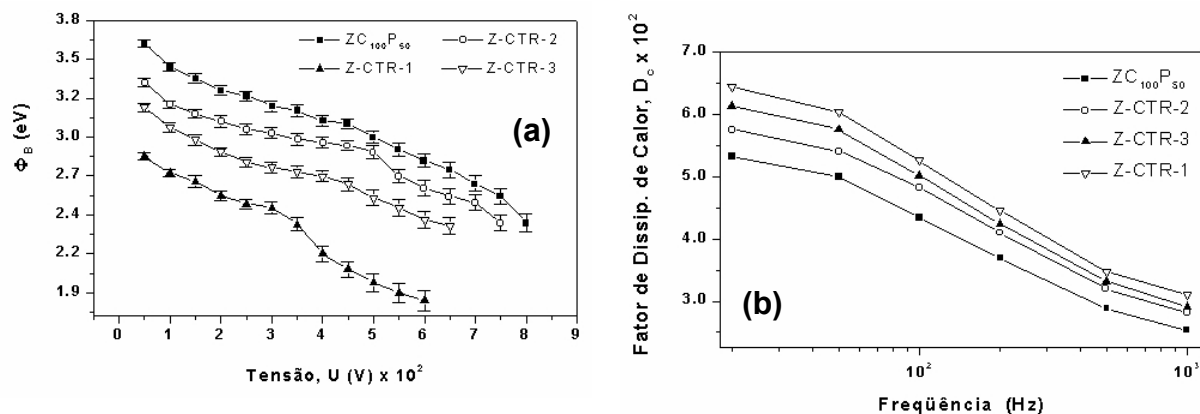
**Figura 3.** Fotomicrografias (MEV) dos pós precursors característicos das cerâmicas varistoras estudadas: (a) Z-CTR-1; (b) Z-CTR-2.

**Tabela 5.** Parâmetros de desempenho elétrico característicos dos sistemas cerâmicos varistores estudados.

Parâmetros Avaliados:	$\alpha$	$\delta\alpha$ (%)	$E_R$	$\delta E_R$ (%)	$J_F$	$\delta J_F$ (%)
Sistema						
ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub> <sup>1</sup>	27,0	4,0	3,62	6,6	52	4,7
Z-CTR-1	14,0	12,3	1,62	21,0	237	22,8
Z-CTR-2	38,0	6,5	4,2	6,8	107	6,5
Z-CTR-3	23,0	9,6	1,96	16,5	188	17,2

1. Apresentado apenas para comparação (98,50·ZnO + 1,00·CoO + 0,50·Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>).<sup>(16)</sup>

Complementando ainda a caracterização elétrica, a Figura 4 apresenta os comportamentos da altura da barreira de potencial elétrico em função da tensão e do fator de dissipação de calor em função da frequência da corrente elétrica, ambos obtidos a partir de medidas de capacitância. Como, em geral, o grau de densificação não é muito diferente para os sistemas cerâmicos avaliados (Tabela 4), nota-se a significativa influência da composição química, principalmente as impurezas, sobre estes parâmetros. Em valores mais elevados de tensão o comportamento de  $\phi_B$  para o sistema Z-CTR-1 apresenta um acentuado decréscimo; também este sistema apresentou o fator de dissipação de calor mais elevado ao longo de toda a faixa de frequência avaliada. Estas observações são condizentes com os valores de corrente de fuga exibidos por este sistema e denotam uma maior degenerescência das características varistoras sob as condições estudadas. Entretanto, é importante notar que os sistemas estudados neste trabalho são possíveis formulações básicas para cerâmicas varistoras, uma vez que, com exceção do óxido de cobalto, não fazem uso de dopantes promotores de características não-ohmicas e, principalmente, de dopantes que contribuem para a estabilidade eletrotérmica dos varistores, promovendo o decréscimo da corrente de fuga. Nesse sentido, as formulações propostas ainda necessitam de estudos de otimização.



**Figura 4.** Caracterização elétrica para os sistemas cerâmicos varistores selecionados: (a) Altura da barreira de potencial ( $\phi_B$ ) versus tensão aplicada; (b) Fator de dissipação de calor ( $D_c$ ) versus frequência da corrente alternada.

## CONCLUSÃO

Com base nas análises efetuadas, conclui-se que cerâmicas à base de ZnO dopadas com o COTR-2, de alta pureza, resultaram em varistores que apresentaram comportamento dielétrico e características elétricas não-lineares relevantes; e que portanto, podem se constituir em base para varistores destinados a diferentes aplicações. Contudo, as impurezas presentes no COTR-1 desempenham um significativo papel deletério em relação as características varistoras do sistema Z-CTR-1, uma vez que resultaram na produção de varistores com características elétricas não-lineares apenas medianas e acentuada corrente de fuga. Evidentemente, isto não exclui a possibilidade de que um maior refino químico possa tornar possível a utilização de um concentrado industrial de óxidos de terras-raras na fabricação de cerâmicas varistoras; como ficou patente pelos resultados alcançados pelo sistema Z-CTR-3. Ressalta-se, contudo, que estas considerações não levaram em conta qualquer estudo de viabilidade técnica e econômica e portanto, restringem-se ao campo das propriedades dos materiais em questão.



## REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 COHENDET, P., LEDOUX, M. J., ZUSCOVITCH, E. New Advanced Materials. **Economic Dynamics and European Strategy**, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- 3 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.
- 4 PEARTON, S. J., NORTON, D. P., IP, K., HEO, Y. W., STEINER, T. Recent Progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, n.50, p.293-340, 2005.
- 5 CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.82, n.3, p.485-502, 1999.
- 6 GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.7, p. 1817-1840, 1990.
- 7 MATSUOKA, M. Progress in Research and Development of Zinc Oxide Varistors. **Adv. In Ceramics**, v.7, p.290-308, 1981.
- 8 MUKAE, K. Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.66, n.9, p. 1329-1331, 1987.
- 9 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, RJ, Brasil, 2000.
- 10 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.
- 11 FURTADO, J. G. M., SALÉH, L. A., SERRA, E. T., OLIVEIRA, G. S. G., NÓBREGA, M. C. S. Microstructural Evaluation of Rare-earth-Zinc oxide-based Varistor Ceramics. **Anais do 59<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM**, São Paulo, Brasil, Ref. 3991, julho de 2004.
- 12 FURTADO, J. G. M., SALÉH, L. A., SERRA, E. T., OLIVEIRA, G. S. G. Características microestruturais e estabilidade eletrotérmica de cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco. **Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais**, Porto Alegre, Brasil, dezembro de 2004.
- 13 PRAES, P. E., SILVA, M. M. Uma Revisão da Síntese de Pós Cerâmicos via Alcóxidos - Estudo de Caso: Alcóxidos de Terras-raras. **Série Tecnologia Mineral**, n.71, MCT/CNPq/CETEM, Rio de Janeiro, Brasil, p.3-22, 1995.
- 14 ANÔNIMO. Cerâmicas Avançadas: uma proposta de programa para o desenvolvimento. Comissão de Cerâmicas Avançadas da ABC, **Revista Metalurgia & Materiais - ABM**, v.49, n.415, p.168-176, 1996.
- 15 MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.52. n.8, p.443-449, 1969.
- 16 FURTADO, J. G. M. Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- 17 ALLES, A. B., BURDICK, V. L. The Effect of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Varistors. **J. Appl. Phys.**, v.70, n.11, p. 6883-6890, 1991.