

ENGENHARIA DE MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS VARISTORAS¹

*José Geraldo de Melo Furtado²
Rodrigo Dias³*

Resumo

O objetivo deste trabalho é apresentar alguns processos de manipulação e condicionamento da microestrutura de cerâmicas varistoras visando à diferenciação entre as características dos grãos e dos contornos de grão e a conseqüente otimização do desempenho eletrotérmico destes dispositivos. Varistores à base de óxido de zinco produzidos em laboratório foram caracterizados elétrica e microestruturalmente, permitindo relacionar o comportamento eletrotérmico dos varistores com as suas características nano e microestruturais. Os resultados mostram que em contraste com as microestruturas convencionais, de varistores comerciais, que apresentam elevada heterogeneidade físico-química, as microestruturas formadas a partir do apurado controle do processamento destas cerâmicas policristalinas resultam em maior homogeneidade microestrutural e características otimizadas dos contornos de grão, que se refletem sobre o desempenho eletrotérmico macroscópico e o grau de confiabilidade desses dispositivos utilizados na proteção de sistemas eletro-eletrônicos.

Palavras-chave: Cerâmicas varistoras; Eletrocerâmicas; Engenharia microestrutural.

MICROSTRUCTURAL ENGINEERING OF VARISTOR CERAMICS

Abstract

This paper aims to present some processes on microstructural conditioning of varistor ceramics aimed the differentiating between grain and grain boundary characteristics and the consequent electrothermal performance optimization of these devices. Laboratory made zinc oxide based varistors were microstructural and electrically characterized, allowing to relate the electrothermal behavior of the varistors to its nano and microstructural characteristics. The results show that in contrast to conventional microstructures of commercial varistors, which have high physico-chemical heterogeneity, the microstructures produced by a controlled manufacture process of these polycrystalline ceramics result in greater microstructural homogeneity and grain boundaries optimized characteristics, which reflect on the electrothermal macroscopic performance and the reliability level of these devices used in the protection of electro-electronic systems.

Key words: Varistor ceramics; Electroceramics; Microstructural engineering.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *D.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, C.P. 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil. furtado@cepel.br*

³ *Graduando., Técnico, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, C.P. 68007, 21940-970, Rio de Janeiro, Brasil. rodrigodias@cepel.br*

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco (ZnO) têm sido estudadas desde o início da década de 1970, quando foram inicialmente propostas por Matsuoka, Masuyama e Ida.⁽¹⁾ Varistores são dispositivos que apresentam um comportamento elétrico caracterizado pela relação não-linear (não-ôhmica) entre a tensão (U) aplicada aos seus terminais e a corrente elétrica (I) que flui através do dispositivo. Comportamento este que tem origem na existência de barreiras de potencial eletrostático localizadas na região de contornos de grãos da microestrutura destes materiais cerâmicos semicondutores policristalinos;⁽²⁾ os quais são largamente utilizados na proteção de sistemas elétricos contra sobretensões, desde em aplicações envolvendo semicondutores e circuitos eletrônicos integrados (Figura 1(c)) até como componentes ativos de pára-raios (Figura 1(b), (d)) em redes de transmissão e distribuição de energia elétrica⁽³⁾ (Figura 1(e)) conforme evidenciado pelos exemplos apresentados na Figura 1.

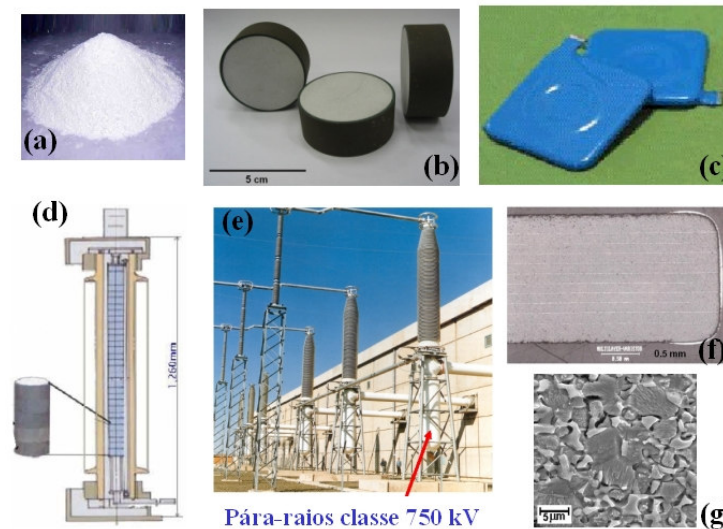


Figura 1. (a) pó de ZnO; (b) blocos cerâmicos varistores à base de ZnO usados em pára-raios; (c) varistores para uso em circuitos eletrônicos; (d) estrutura de um pára-raios mostrando a localização dos blocos varistores; (e) pára-raios (classe 750 kV) de alto desempenho; (f) estrutura de um varistor em multicamadas (cada camada fina é um varistor); (g) exemplo da microestrutura de um bloco cerâmico varistor usado em pára-raios de linhas de transmissão.

As características elétricas relevantes de uma cerâmica varistora emergem da microestrutura (Figura 1(g)) do dispositivo consolidado que, por sua vez, é o resultado material que se obtém mediante a aplicação de uma série de técnicas e etapas de processamento sobre uma determinada formulação cerâmica⁽²⁾ que, no presente caso, tem como base o pó cerâmico de ZnO (Figura 1(a)).

Sem prejuízo da importância das demais etapas do processamento cerâmico, a etapa de sinterização é de valor essencial, uma vez que é nesta etapa que o compacto resultante da conformação dos pós (o corpo a verde) é exposto à máxima temperatura, ocorrendo então os processos de densificação (redução de porosidade) e crescimento de grão do material, os quais resultarão na formação da microestrutura da peça cerâmica. No caso dos varistores, são os mecanismos de transferência de massa que controlam tanto a densificação quanto o crescimento de

grão, que, ocorrendo sob condições específicas (mediante o controle apurado dos parâmetros de sinterização: temperatura, tempo, atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento), proporcionarão o estabelecimento de condições físico-químicas (incluindo as estruturas eletrônica e de defeitos químicos) diferentes no cerne dos grãos e na região de contornos de grão. E é justamente essa diferença de propriedades entre as duas regiões da microestrutura, que dá origem ao comportamento elétrico micro e macroscópico do dispositivo e, em última instância, condiciona os processos degradativos que limitam o desempenho e a vida útil das cerâmicas varistoras.⁽⁴⁾

Como o comportamento elétrico não-linear das cerâmicas varistoras tem origem nos contornos de grãos da estrutura policristalina destes materiais, idealmente, a ausência de outras fases e o elevado grau de densificação proporcionam o aumento da área ativa de contornos de grão, através da qual a corrente elétrica deve passar. Tal tendência ideal possibilita a miniaturização do dispositivo, principalmente para aplicações em baixas tensões e, em especial, para a confecção de varistores em multicamadas (Figura 1(f)), mas é também importante para aplicações convencionais em tensões elevadas envolvendo a proteção de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica (Figura 1(e)), 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.^(2,3)

Dessa forma, desde o início das pesquisas em cerâmicas varistoras, a otimização do comportamento eletrotérmico do dispositivo tem sido perseguida mediante os desenvolvimentos que possibilitem a produção de microestruturas que apresentem elevada homogeneidade físico-química. Como se trata, essencialmente, de semicondutores compostos policristalinos, os estudos de dopagem têm sido muito considerados com o intuito de aperfeiçoar o comportamento elétrico dos varistores. De fato, os trabalhos de Gupta^(5,6) mostraram que características microestruturais desejáveis podem ser maximizadas (o que tem sido chamado de *Engenharia de Microestrutura*) mediante a dopagem seletiva do ZnO com diversos dopantes que podem apresentar afinidades para localização nos grãos ou nos contornos de grão da microestrutura cerâmica. Gilbert e Freer⁽⁷⁾ mostraram que as características semicondutoras de varistores à base de ZnO podem ser alteradas em função da concentração de um mesmo dopante, refletindo-se fortemente sobre o desempenho eletrotérmico do dispositivo.

Muitos dos estudos sobre a otimização microestrutural têm sido efetuados com base nas formulações (à base de ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃) convencionalmente usadas para varistores comerciais.⁽⁵⁻⁸⁾ Neste trabalho, alternativamente, estudar-se-á formulações básicas do tipo (99,80 - x)-ZnO-x·Me_xO_y-0,20·CoO, designado como ZTR, onde x é a porcentagem molar do óxido de terras-raras utilizado (indicado por Me_xO_y; podendo ser Pr₆O₁₁ ou Nd₂O₃, ou ainda a mistura deles; no caso do presente trabalho).^(4,9) O foco do trabalho consiste em apresentar algumas relações entre os dados de composição química e as características microestruturais das cerâmicas varistoras produzidas, com vistas à obtenção de microestruturas com maior homogeneidade físico-química, proporcionando conseqüentemente a otimização do comportamento eletrotérmico do dispositivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As cerâmicas varistoras analisadas neste trabalho foram produzidas segundo o método cerâmico convencional. Os reagentes (P. A.) constituintes das formulações, após pesagem, passaram por moagem (24h), 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 100 MPa por 4 minutos. A quantidade de pó usada na conformação de cada pastilha foi de $(1,000 \pm 0,005)$ g. A sinterização (1.350°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°C/min 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 $(99,80 - x) \cdot \text{ZnO} - x \cdot \text{Me}_x\text{O}_y - 0,20 \cdot \text{CoO}$, designado como ZTR, onde x é a porcentagem molar do óxido de terras-raras utilizado (indicado por Me_xO_y ; podendo ser Pr_6O_{11} ou Nd_2O_3 , ou ainda a mistura deles; no caso do presente trabalho).

Os varistores obtidos foram caracterizados eletricamente (analisadores 3245/916 Wayne Kerr e 576 Tektronix) através da obtenção dos dados $U \times I$ e da determinação dos parâmetros elétricos associados (α , E_R , J_F). O coeficiente de não-linearidade (α) foi calculado entre dois valores de densidade de corrente elétrica, 1 mA/cm² e 10 mA/cm². A intensidade do campo elétrico de ruptura (E_R , o qual é a razão entre a tensão de ruptura, V_R , e a espessura do dispositivo) foi estimada em 1 mA/cm². O valor da densidade de corrente de fuga (J_F , correspondendo à razão da corrente de fuga pela área do eletrodo) foi medido numa intensidade de campo elétrico igual a 80% do valor de E_R para o varistor considerado. Adicionalmente, as cerâmicas varistoras produzidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), difração de raios-X (DRX) e análises densimétricas em balança analítica para avaliar o grau de densificação das peças cerâmicas em relação à densidade teórica do ZnO, e o tamanho médio de grão foi obtido pelo método dos interceptos.⁽¹⁰⁾ Em todos os resultados que se seguem os valores das grandezas correspondem ao valor médio obtido para quatro amostras de cada sistema sob estudo e o uso de barras de erro (quando for o caso, em função da escala adotada) indica a variabilidade da grandeza em questão, para mais e para menos, em relação ao respectivo valor médio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O termo *microestrutura* pode ser definido como "o número e identidade de fases, incluindo porosidade, as quantidades relativas dessas fases, e as características de tamanho, forma, orientação e distribuição destas fases, em conjunto com as estruturas de defeitos existentes, num material".⁽¹¹⁾ No caso dos varistores, dessa microestrutura emergem as propriedades elétricas que condicionam o comportamento e as aplicações do dispositivo. As formulações utilizadas na fabricação dos varistores convencionais à base de ZnO dão origem a microestruturas polifásicas como mostrado nas Figuras 2(a) e (b), ao passo que sistemas cerâmicos dopados com óxidos de terras-raras (no caso Pr_6O_{11}), sob

certas condições de processamento, proporcionam a formação de microestruturas que apresentam elevado grau de densificação, conforme mostrado nas Figuras 2(c) e (d), e são mais simples do ponto de vista da composição de fases, conforme pode ser verificado pelos resultados típicos de difração de raios-X apresentados nas Figuras 2(e) e (f).

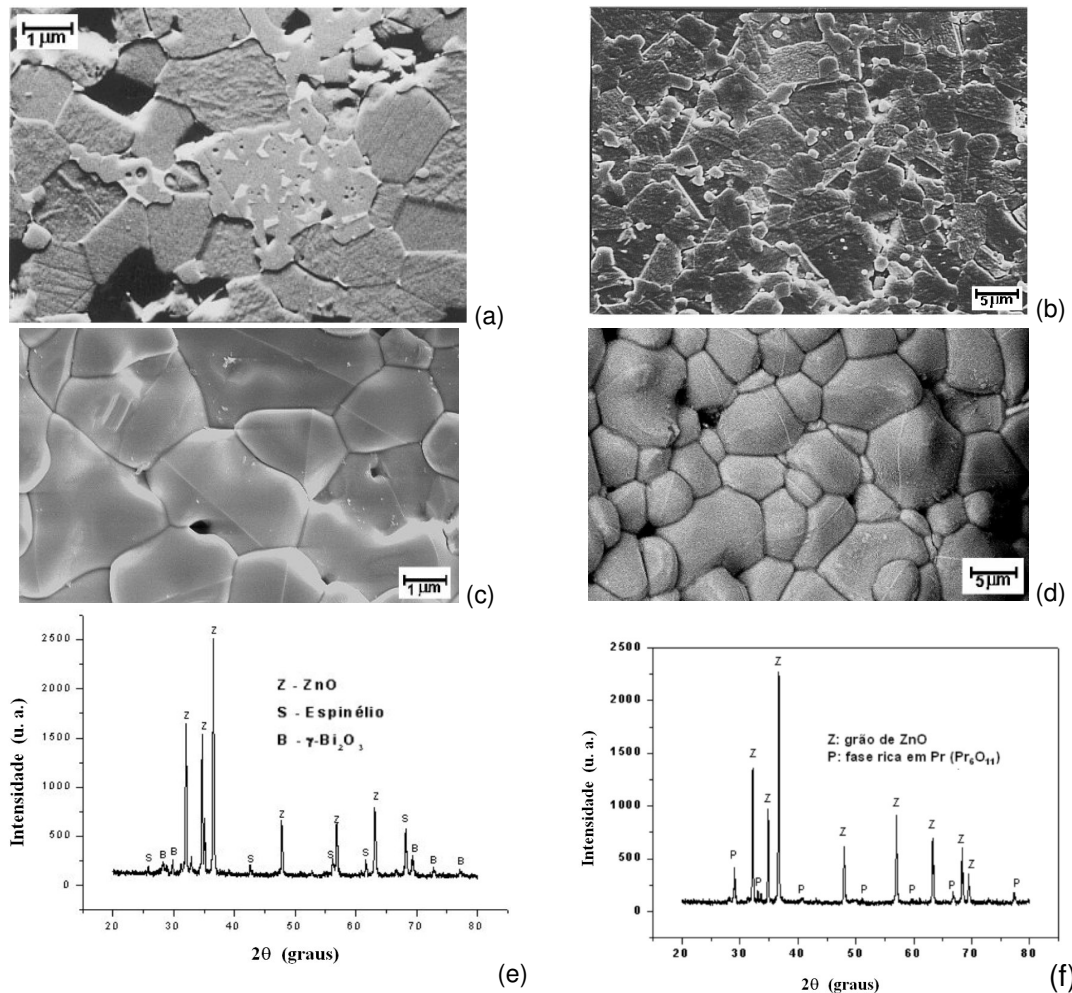


Figura 2. Características microestruturais de cerâmicas varistoras. Fotomicrografias (MEV) características de cerâmicas varistoras (a) e (b) convencionais (sistema ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃); (c) e (d) dopadas com óxido de praseodímio (sistema ZnO-Pr₆O₁₁). Resultados de análise por difração de raios-X dos sistemas cerâmicos mostrados (e) ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃; (f) ZnO-Pr₆O₁₁.

Com efeito, como mostrado no modelo da Figura 3(a) a microestrutura típica de uma cerâmica varistora convencional apresenta os grãos de ZnO nem sempre conectados, fases secundárias dispersas (espinélio, remanescente de pirocloro e fases ricas em bismuto) tanto presentes nas vizinhanças dos contornos de grão, formando camadas intergranulares, quanto formando precipitados. Esta heterogeneidade microestrutural dificulta o processo de densificação do corpo cerâmico ao longo da sinterização do material, favorecendo a incidência de porosidade intra e intergranular.^(2,4) Já as formulações com base no uso de óxidos de terras-raras não favorecem a formação de fases secundárias, tendendo a formar camadas intergranulares bastante delgadas e, em muitos casos, possibilitando a

formação de nítidos contornos de grãos em estruturas bastante densificadas,⁽⁹⁾ conforme sugere a Figura 3(b). O estabelecimento de contatos grão-grão é de grande importância para o desempenho do dispositivo, pois, como pode ser visto no esquema da Figura 3(c), é justamente neste contato, como numa homojunção, que tem origem o comportamento varistor. De fato, cada contato grão-grão já possui um comportamento elétrico não-ôhmico e o comportamento macroscópico do dispositivo é o resultado do somatório dessas diversas conexões em série e em paralelo; o que, evidentemente, é fortemente favorecido pelo aumento do grau de densificação do corpo cerâmico.

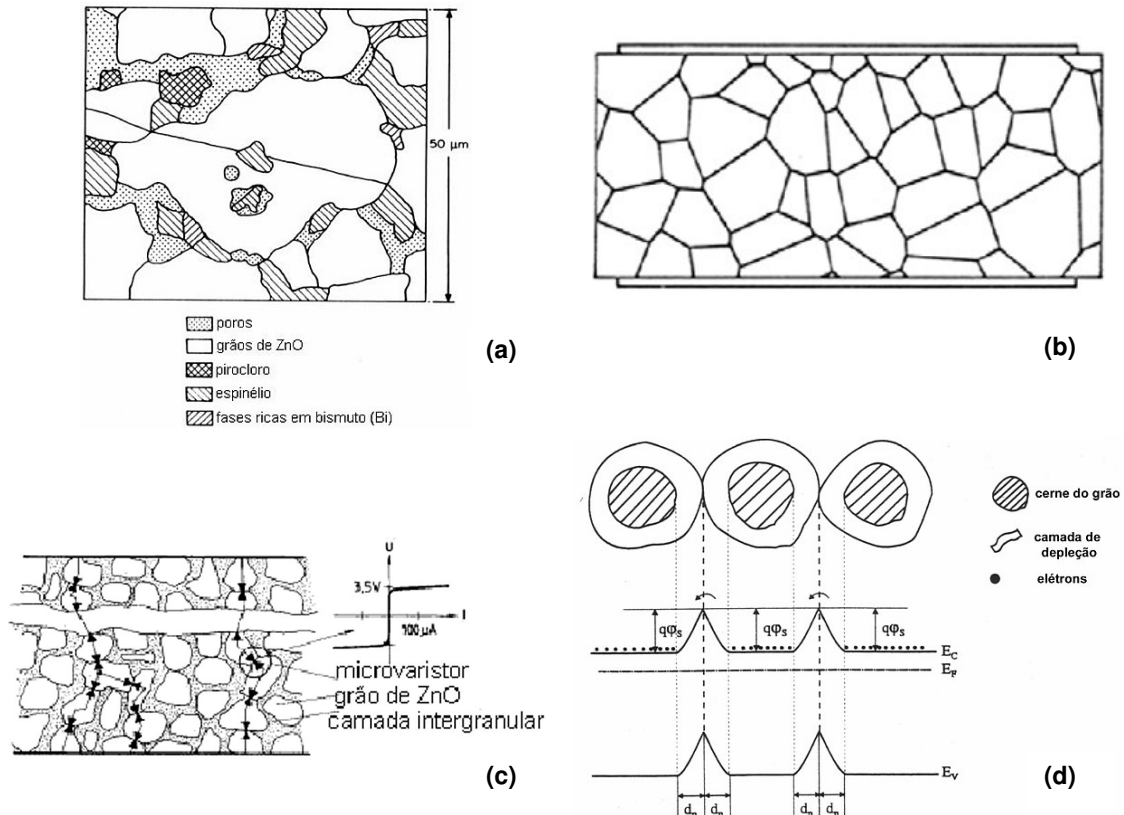


Figura 3. (a) representação de uma típica microestrutura de varistores convencionais; (b) representação de uma microestrutura otimizada de uma cerâmica varistora; (c) esquema de uma microestrutura de uma cerâmica varistora mostrando a característica varistora de um contato grão-grão; (d) representação esquemática evidenciando as camadas de depleção e a localização das duplas barreiras de potencial.^(3,4)

Realmente, o comportamento elétrico (em níveis nano, micro e macroscópico) das cerâmicas varistoras tem origem em seus aspectos estruturais, mormente nas junções com propriedades elétricas $I \times U$ não-lineares que se estabelecem nas regiões de contornos de grão destes materiais policristalinos, como um resultado da formação de uma dupla barreira de potencial (induzida pela separação de cargas elétricas devido tanto à presença de defeitos intrínsecos quanto à formação de defeitos extrínsecos por dopagem). Conforme mostrado no esquema da Figura 3(d) o diagrama de faixas de energia, no equilíbrio, para os contatos entre os grãos de ZnO foi associado a um modelo constituído por uma dupla barreira do tipo Schottky com uma camada de depleção de determinada largura. Por outro lado, a condição de neutralidade elétrica do material impõe a existência de cargas de sinal negativo

na interface dos contornos de grãos (elétrons aprisionados) compensando as cargas positivas na camada de depleção, nos grãos, em ambos os lados da interface. Esta polarização provoca uma diferença de potencial elétrico de contato, dando origem à dupla barreira de potencial do tipo Schottky.^(3,4)

Na esteira dessas considerações a pesquisa em cerâmicas varistoras tem procurado otimizar a microestrutura destes materiais, mediante estudos composicionais e de dopagem, bem como do uso de novos processos de sinterização, com o intuito de aperfeiçoar seu desempenho elétrico e incrementar sua vida útil, minimizando os processos degradativos que neles ocorrem. Dessa forma, torna-se fundamental a produção destas cerâmicas com um elevado grau de densificação e com uma estrutura de fases bastante simples de tal forma que não haja fases secundárias sem papel ativo nos processos de condução eletrônica que condicionam o comportamento dos varistores. Mesmo os varistores que utilizam óxidos de terras-raras podem apresentar camadas intergranulares de considerável espessura em função de formulações inadequadas ou condições incipientes de processamento. De fato, conforme mostrado na Figura 4, o estabelecimento de um filme de material rico em terras-raras ocorre ao longo da sinterização do material, sendo mesmo essencial para a distribuição homogênea dos demais dopantes, mas se ao longo do processo não ocorrer a retração do filme, ocorrerá a formação de camadas intergranulares (CIG) relativamente espessas, as quais (dependendo também da composição química e dos teores usados na dopagem) tanto proporcionam a redução do grau de densificação do material, quanto podem favorecer o crescimento excessivo de grão, comprometendo ainda as características eletrotérmicas do dispositivo. Passa-se então a contar com uma distribuição de tamanho de grão que, em geral, não é muito estreita; bem como com diferentes formas e disposições destes grãos, e diversas formas e espessuras das camadas intergranulares presentes (inclusive com composição química não homogênea), resultando no estabelecimento de contornos de grão que exibem diversos tipos de comportamento elétrico e condições de estabilidade, os quais são reflexos de suas características físico-químicas desiguais, não uniformes, e podendo ser fortemente anisotrópicas.⁽¹²⁾ Ou seja, o comportamento elétrico do dispositivo real é fortemente dependente desta heterogeneidade microestrutural e, neste sentido, não pode simplesmente ser considerado como o somatório dos comportamentos individuais apresentados pelas junções ideais que se estabelecem num bicristal ou na interface entre dois grãos isolados,^(3,5) uma vez que a microestrutura se afasta significativamente daquele modelo esquemático considerado na Figura 3(b) e mesmo de microestruturas reais como aquelas mostradas nas Figuras 2(c) e (d) características de cerâmicas varistoras do tipo ZTR bem densificadas.

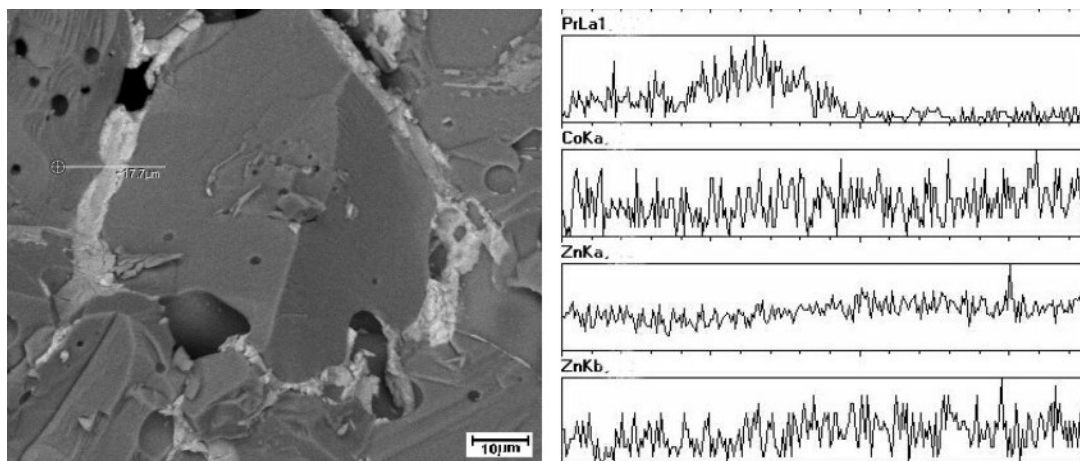


Figura 4. Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma cerâmica varistora ZTR, denotando expressivo crescimento de grão, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado ao lado, o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Co, e do Pr.

De fato, os resultados apresentados nas Figuras 5 e 6 evidenciam a importância do controle das características microestruturais básicas mediante a otimização das formulações cerâmicas e dos parâmetros de processamento de forma que as cerâmicas produzidas apresentem as melhores características eletrotérmicas e o máximo desempenho como varistor. Conforme os dados apresentados na Figura 5 os maiores valores de α e E_R , caracterizando melhor desempenho elétrico, foram obtidos com uma dopagem com óxido de terras-raras de 1% molar, tanto com Pr_6O_{11} quanto com o Nd_2O_3 , apresentando valores apenas ligeiramente maiores com o uso do Pr_6O_{11} . Entretanto, os menores valores de J_F , indicando melhor estabilidade eletrotérmica, foram obtidos com 0,5% molar de óxido de terras-raras, novamente tanto com Pr_6O_{11} quanto com o Nd_2O_3 , muito embora os valores relativos a 1% não sejam muito maiores. Os valores α e E_R apresentados são relativamente baixos, pois não se trata de uma formulação (composição química) completamente definida e otimizada, uma vez que o dopante promotor de características não-ôhmicas empregado (CoO) foi utilizado em baixa concentração, visto que o foco do presente estudo está nos dopantes formadores da estrutura básica dos varistores, no caso, óxidos de terras-raras. Outros estudos^(13,14) mostram que com a concentração de CoO igual a 1,5% molar pode-se atingir valores de α e E_R respectivamente iguais a 60 e 6,7 kV/cm que são bastante significativos e superiores aqueles característicos de blocos varistores comerciais utilizados em pára-raios.^(3,5) Por outro lado, o uso adicional e simultâneo de Cr_2O_3 (0,5% molar) e MgO (0,5% molar) possibilita a redução da densidade de corrente de fuga para valores da ordem de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.⁽¹³⁾

Como os comportamentos do Pr_6O_{11} e do Nd_2O_3 mostraram-se bastante parecidos, inclusive dentro das faixas de variação consideradas, na análise subsequente, apresentada na Figura 6, foi utilizado um teor de óxido de terras-raras em partes iguais de Pr_6O_{11} e de Nd_2O_3 .

Os resultados apresentados na Figura 5 podem ser vistos como conseqüência daqueles mostrados na Figura 6, os quais dizem respeito a parâmetros que caracterizam a microestrutura da cerâmicas varistoras estudadas, que, por sua vez, condicionam o desempenho do dispositivo consolidado. Com efeito, nota-se claramente que os parâmetros que caracterizaram o melhor

desempenho elétrico, obtidos com 1,0% molar de óxido de terras-raras, estão diretamente relacionados ao maior grau de densificação alcançado. Adicionalmente, as relações entre a espessura média das CIG – obtida para um total de dez medições com base em fotomicrografias dos sistemas considerados –, o percentual médio de área de uma fotomicrografia ocupado por CIG e precipitados de terras-raras (excetuando-se porosidades) – também obtido com base nas medições em fotomicrografias, como acima considerado –, e o teor de óxido de terras-raras são lineares e crescem fortemente com o aumento deste teor. Da análise simultânea das Figuras 5 e 6 verifica-se que com o aumento do teor de óxido de terras-raras acima de 1,0% molar ocorre significativa redução do grau de densificação do corpo cerâmico, aumentos da espessura média das CIG e do percentual médio de área, e degenerescência das características varistores – redução de α e E_R , aumento de J_F . Já com 0,5% molar de óxido de terras-raras o grau de densificação também é baixo. Tal comportamento mostra que com 0,5% molar de óxido de terras-raras não se tem quantidade suficiente de formador da microestrutura das cerâmicas varistoras, no sentido de não possibilitar a densificação necessária, a conexão dos grãos e a distribuição dos dopantes; ao passo que com valores superiores a 1,0% molar ocorre significativa segregação de íons volumosos de terras-raras (de maior raio iônico) para a região de contornos de grão, uma vez que em função de seus elevados raios iônicos estes dopantes não são capazes de formar solução sólida com o ZnO, conforme pôde ser evidenciado na Figura 4. Nota-se ainda que com o aumento dessa segregação (Figura 6) o aumento da presença dessa fase secundária de caráter mais resistivo que o cerne do grão proporciona o incremento da corrente de fuga que flui através do dispositivo, conforme mostrado na Figura 5; onde também se verifica que a conseqüente inibição dos contatos grão-grão resulta na redução do caráter não-linear (redução de α) do dispositivo.

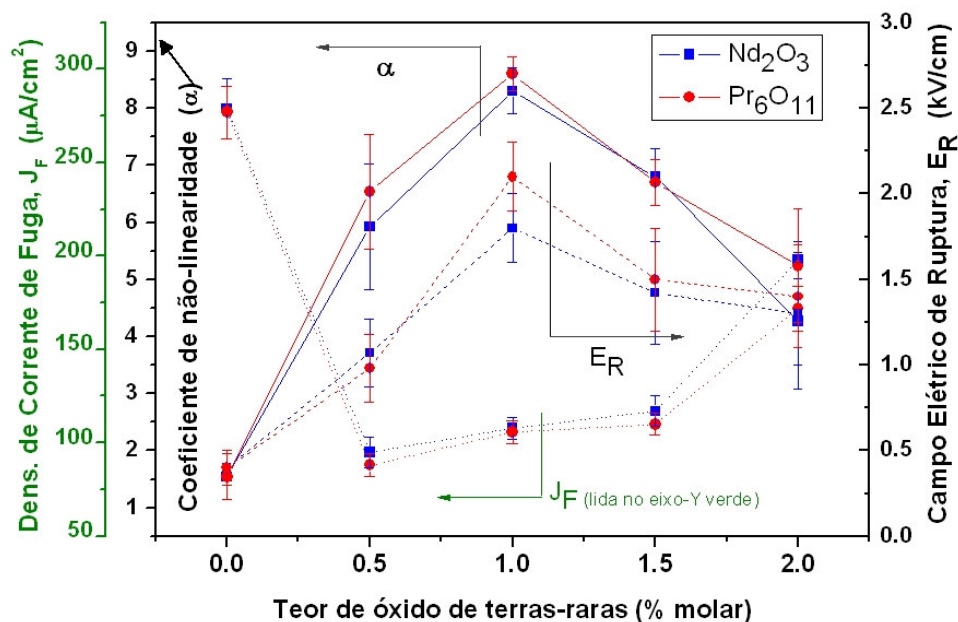


Figura 5. Características elétricas (α e E_R) e eletrotérmicas (J_F) de cerâmicas varistoras tipo ZTR em função do teor de óxidos de terras-raras (em % molar) utilizado (Pr₆O₁₁ e Nd₂O₃ separadamente).

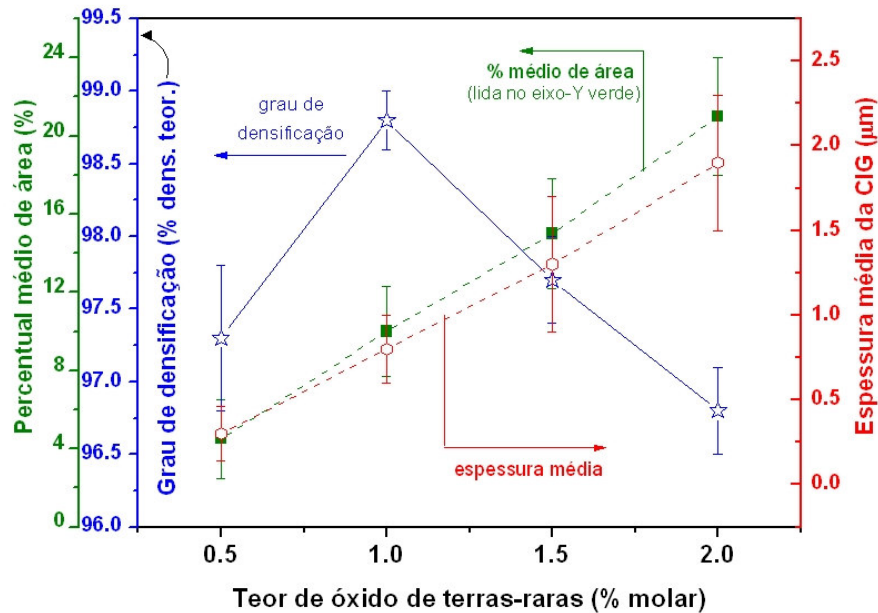


Figura 6. Características microestruturais (grau de densificação, espessura média das camadas intergranulares e percentual médio de área das fotomicrografias ocupado por fases secundárias) em função do teor de óxidos de terras-raras (em % molar) utilizado (50% Pr_6O_{11} + 50% Nd_2O_3).

Dessa forma, este comportamento das CIG terminam por aumentar a heterogeneidade microestrutural proporcionando o aparecimento de zonas de diferentes comportamentos eletrotérmico conforme esquematicamente exemplificado na Figura 7(a). Na Figura 7(b) tem-se uma microestrutura idealizada, apresentando uma distribuição homogênea de CIG e na Figura 7(c) as CIG são praticamente inexistentes. De fato, como a Figura 8 mostra, em função do teor de óxidos de terras-raras e dos parâmetros de processamento pode-se obter cerâmicas varistoras do tipo ZTR com diferentes distribuições de CIG, inclusive com formação de precipitados nos pontos nodais, ou mesmo sem CIG aparente (cf. também Figura 7(c)), o que é um resultado da uniforme retração das mesmas ao longo da sinterização do material, o que, em geral, resulta em melhores características varistoras conforme a discussão precedente. Já na Figura 9 tem-se em detalhes o mapeamento por EDS de uma região da microestrutura de uma cerâmica ZTR mostrando a segregação de Pr sob a forma de óxidos e a conseqüente formação de camadas intergranulares.

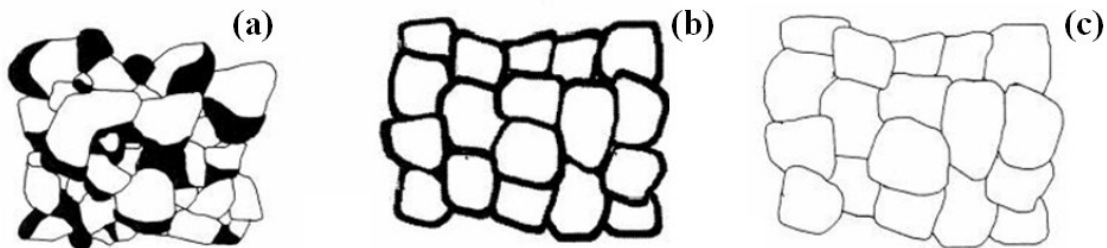


Figura 7. Representações esquemáticas acerca das microestruturas de cerâmicas varistoras: (a) com elevado teor de terras-raras resultando em distribuição heterogênea de CIG; (b) com distribuição homogênea de CIG; (c) sem nítidas camadas intergranulares.

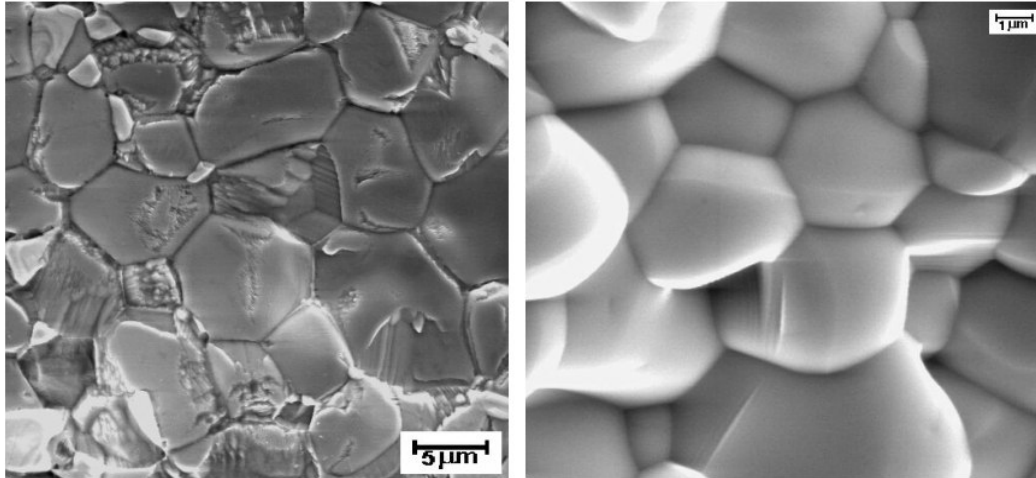


Figura 8. Microestruturas de cerâmicas varistoras do tipo ZTR evidenciando a existência de pontos nodais, camadas intergranulares de diferentes espessuras e regiões com nítidos contornos de grão.

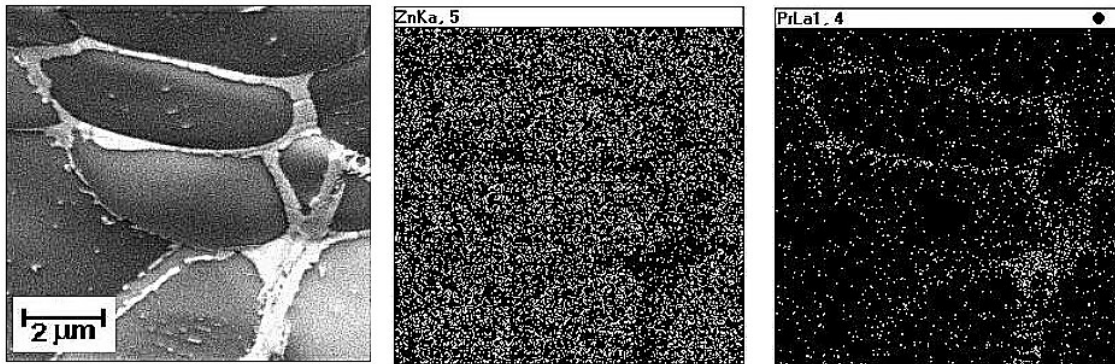


Figura 9. Detalhe da microestrutura de uma cerâmica varistora do tipo ZTR mostrando camadas intergranulares e os respectivos mapeamentos EDS para o Zn e o Pr.

4 CONCLUSÃO

Estudaram-se as características microestruturais de cerâmicas varistoras em função do teor de óxidos de terras-raras utilizados como dopantes formadores da estrutura básica dos varistores. Verificou-se que cerâmicas dopadas com os óxidos de praseodímio e de neodímio resultaram em varistores que apresentaram comportamento elétrico muito semelhante e que, portanto, estes óxidos podem ser considerados intercambiáveis. Os melhores resultados de comportamento eletrotérmico e de densificação foram obtidos com a dopagem com 1% molar de óxidos de terras-raras. Teores superiores de dopagem resultaram em aumento de porosidade e degenerescência das características varistoras, como resultado do incremento da heterogeneidade microestrutural, relacionada essencialmente ao crescimento das camadas intergranulares. Também foi verificado que as cerâmicas varistoras estudadas apresentam microestrutura mais simples do que aquela dos varistores convencionais.

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 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 CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.82, n.3, p.485-502, 1999.
- 4 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.
- 5 GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.7, p. 1817-1840, 1990.
- 6 GUPTA, T. K. Microstructural Engineering through donor and acceptor doping in the Grain and Grain Boundary of a Polycrystalline Semiconducting Ceramic. **J. Mater. Res.**, v.7, n.12, p. 3280-3295, 1992.
- 7 GILBERT, I.; FREER, R. Donor and acceptor doping of zinc oxide varistors. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.14, p.945-954, 2002.
- 8 NÓBREGA, M. C. S.; MANNHEIMER, W. A. Varistor Performance of ZnO Based Ceramics Related to their Densification and Structural Development. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.79, n.6, p. 1504-1508, 1996.
- 9 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. **Materials Research**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 425-429, 2005.
- 10 MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.52, n.8, p.443-449, 1969.
- 11 BUCHANAN, R. C.; PARK, T. *Materials Crystal Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., pp. 57-113, 1997.
- 12 VOJTA, A.; CLARKE, D. R. Microstructural Origin of Current Localization and Puncture Failure in Varistor Ceramics. **J. Appl. Phys.**, v.81, n.2, p. 985-993, 1997.
- 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 MUKAE, K. Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.66, n.9, p. 1329-1331, 1987.