



# RELAÇÕES ENTRE CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E ELETROTÉRMICAS DE CERÂMICAS VARISTORAS DE ZnO DOPADAS COM TERRAS-RARAS<sup>1</sup>

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

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

*José Geraldo de Melo Furtado<sup>4</sup>*

*Fernando Cosme Rizzo Assunção<sup>5</sup>*

## Resumo

Neste trabalho foram avaliadas as características microestruturais e elétricas de um varistor à base de óxido de zinco dopado com óxidos de terras-raras, com composição química (mol%) 98,5.ZnO-0,3.Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-0,2.Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,9.Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,1.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados evidenciam a formação de microestrutura bifásica e com elevado grau de densificação, apresentando características varistoras relevantes e que podem ser incrementadas com o uso de dopantes estabilizadores do caráter eletrotérmico e controladores do crescimento de grão, proporcionando maior homogeneidade microestrutural e conseqüente incremento do desempenho destas cerâmicas como varistores.

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

## RELATIONSHIPS BETWEEN MICROSTRUCTURAL AND ELECTROTHERMAL CHARACTERISTICS OF RARE-EARTHS DOPED ZnO VARISTOR CERAMICS

## Abstract

In this work we evaluate the microstructural and electrical characteristics of a zinc oxide doped with rare-earth oxides varistor ceramic with chemical composition (mol%) 98.5.ZnO-0.3.Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-0.2.Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.9.Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The results show the formation of two-phase microstructure with a high densification degree, with varistor characteristics relevant and it can be increased with the use of electrothermal stabilizing doping and grain growth controls, resulting in greater microstructural homogeneity and consequent increase in the performance of these varistor ceramics.

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

<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., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL.*

<sup>5</sup> *D.Sc., Professor, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC.*

## 1 INTRODUÇÃO

Varistores a base de óxido de zinco (ZnO) são dispositivos cerâmicos eletrônicos produzidos a partir da sinterização de uma mistura de ZnO e pequena quantidade de alguns óxidos metálicos, contendo geralmente nesta mistura óxido de praseodímio ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) ou óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), sendo este último o usado na grande maioria dos varistores comerciais.<sup>(1)</sup> Estes óxidos adicionados à composição do varistor proporcionam características altamente não-lineares entre a tensão aplicada e a corrente elétrica produzida. Esta característica é expressa pela equação  $I = kV^\alpha$ , onde  $k$  é uma constante e  $\alpha$  é um expoente não-linear associado ao comportamento varistor que pode apresentar valores entre 30-80 para varistores comerciais <sup>(1)</sup>. O valor de  $\alpha$  é fortemente influenciado pelas condições de sinterização e depende da resistividade dos grãos presentes na microestrutura do material.<sup>(1,2)</sup> Com relação à microestrutura formada, varistores dopados com  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresentam grande diferença. Quando dopado com óxido de bismuto podem estar presentes quatro fases cristalinas diferentes: uma composta por ZnO (grãos), uma rica em bismuto (camada fina intragranular), espinélio e uma fase transiente pirocloro. Por outro lado varistores dopados com óxido de praseodímio apresentam duas fases: ZnO (grãos) e uma intragranular rica em praseodímio.<sup>(3,4)</sup> A presença em abundância destas fases secundárias pode favorecer o aumento da corrente de fuga que passa pelo dispositivo. 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 mesmo sob condições normais de operação.<sup>(2)</sup>

Com relação às propriedades elétricas das cerâmicas varistoras, sabe-se que estão associadas à dupla barreira do tipo Schottky formadas nos contornos dos grãos das cerâmicas semicondutoras.<sup>(5,6)</sup> Sua característica não-linear está associada a esta dupla barreira formada que possui dependência com a espessura da fase intergranular formada durante a sinterização, tal camada é formada pelos aditivos utilizados para aumentar a densificação da peça através da formação de uma fase líquida durante a etapa de sinterização e conferir ao varistor certas propriedades como: elevado grau de condução não ôhmica, formação da estrutura básica e estabilidade físico-química.<sup>(7)</sup>

Varistores são utilizados como dispositivos protetores de circuitos eletro-eletrônicos contra sobretensões. As cerâmicas varistoras originais foram desenvolvidas no início da década de 1930 para proteção do sistema de telefonia, tendo como base o carbeto de silício (SiC) e, em 1970, foi proposto o uso de ZnO como base na fabricação dos varistores.<sup>(6,8)</sup>

O propósito deste trabalho é a análise das características microestruturais e elétricas de uma cerâmica varistoras à base de ZnO dopada com óxidos de terras-raras, com composição química (em % molar) 98,5.ZnO - 0,3. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  - 0,2. $\text{Dy}_2\text{O}_3$  - 0,9. $\text{Co}_2\text{O}_3$  - 0,1. $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como etapa inicial para compreensão e aperfeiçoamento deste tipo de varistor.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

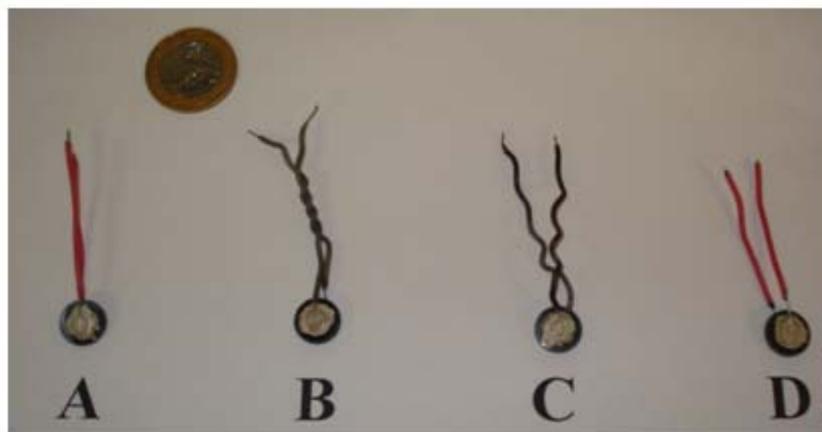
A composição química utilizada e suas respectivas massas foram: 1,7890 g de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 0,4355g de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , 0,8714g de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 0,0887g de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 46,8150g de ZnO. Para facilitar a homogeneização da mistura foi adicionada uma pequena quantidade de álcool isopropílico. Para remover o álcool, a mistura dos óxidos foi levada ao forno a 85°C por 2h.

Como não era conhecida a faixa de temperatura onde ocorre a transição de fases, foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA). As condições utilizadas foram: atmosfera de ar, taxa de aquecimento de 5°C/min e variação de temperatura desde a ambiente até 1.400°C. Dessa forma, foi determinado que a calcinação deveria ser realizada por 1h com temperatura igual a 800°C, e uma alíquota resultante foi analisada por difração de raios-X. A conformação do pó foi efetuada em uma etapa de prensagem uniaxial em molde de aço inoxidável. Por fim a etapa de sinterização ocorreu com os seguintes patamares: aquecimento até 900°C mantida por 1h seguido de uma elevação da temperatura até 1.325°C sendo mantida por 2h. As taxas de aquecimento em ambos os casos foram iguais a 5°C/min.

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi fraturada um pastilha e outra foi cortada para a análise de superfície polida. Para amostra da superfície uma etapa de preparo para a melhor observação de sua microestrutura foi realizada. Além de lixar na seqüência convencional de lixas metalográficas, polir em tecido de feltro com suspensão de pasta de diamante e sílica coloidal, e para realce de suas características microestruturais, como maclas e contornos de grão, a amostras foram submetida a ataques químicos e térmico. Os ataques químicos foram feitos de duas maneiras: uma amostra foi atacada em solução aquosa de ácido acético (1 ml CH<sub>3</sub>COOH + 20 ml água destilada) por aproximadamente 40 min 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 1.275°C por 1h e tem por objetivo revelar o contorno dos grãos. A técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) de mapeamento foi essencial para a identificação das fases presentes, pois possibilitou a visualização dos elementos químicos distribuídos pela superfície analisada.

Duas pastilhas foram utilizadas para análise de densidade e o método utilizado foi o de Arquimedes. Utilizando as imagens obtidas com o MEV, foram selecionados 127 grãos para a realização de medidas de seus tamanhos médios.

Foram preparadas quatro amostras para as análises elétricas. Para estas análises foi necessária a utilização de tinta condutora à base de prata para fixar os fios no varistor possibilitando a passagem da corrente elétrica pelo caminho desejado, como pode ser observado na Figura 1.



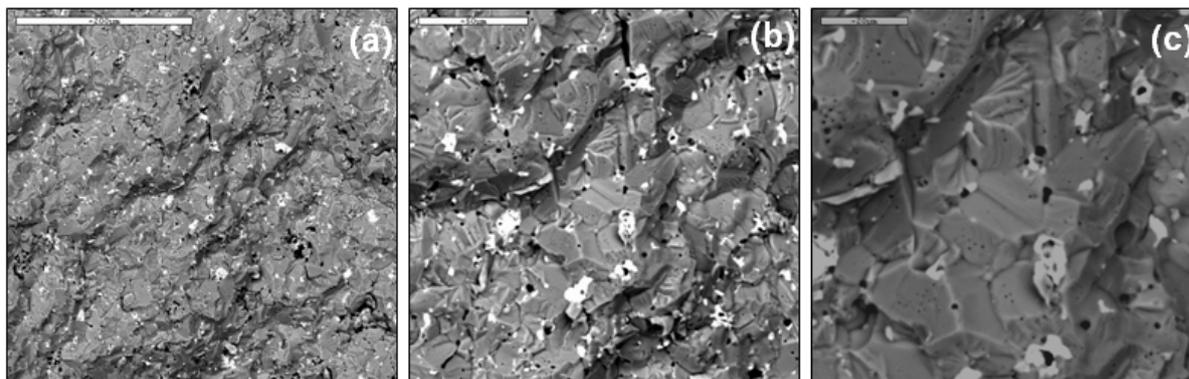
**Figura 1.** Pastilhas varistoras preparadas para análises elétricas.

Com estas pastilhas foram feitas análise de dissipação de calor (perdas dielétricas) e medição da curva tensão (U) x corrente elétrica(I). A composição de fases da

mistura dos óxidos, da mistura após a calcinação e após a sinterização foi avaliada por meio de difração de raios-X (DRX). Com auxílio do programa Image-Pro<sup>®</sup> foi realizada a medição do tamanho médio do grão e a porosidade da superfície da amostra foi analisada através das imagens obtidas por 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

A partir da fratura de uma das pastilhas produzidas foi observada sua microestrutura, cujos resultados podem ser vistos na Figura 2. A pastilha varistora apresentou grande densificação, mas alguns poros podem ser observados. Tais poros possuem geometria esférica o que caracteriza poros estáveis, que com a continuidade do tratamento térmico necessitaria de grande quantidade de energia para sua remoção. Este fato mostra que a sinterização realizada para a fabricação destas pastilhas necessita de aprimoramento. Também pode ser observada alguma heterogeneidade na distribuição de fases na forma de precipitados.

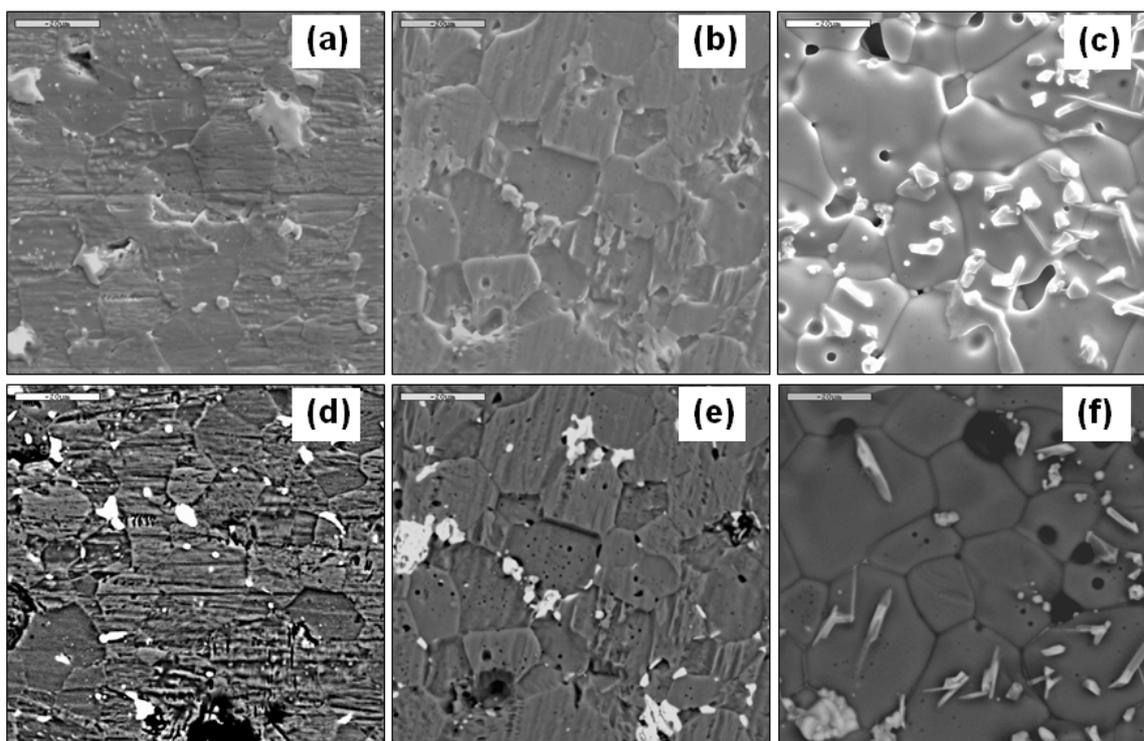


**Figura 2.** Imagens de MEV de uma superfície fraturada da pastilha varistora com aumentos diferentes. BSE: (a)200x (barra = 200 $\mu$ m) e (b)500x (barra = 50 $\mu$ m) e (c)1000x (barra = 20 $\mu$ m).

A Figura 3 mostra fotomicrografias em SE e BSE para diferentes tipos de ataques químicos e térmico. Os resultados obtidos com o ataque térmico foram mais significativos e permitiram melhor identificação dos contornos de grão.

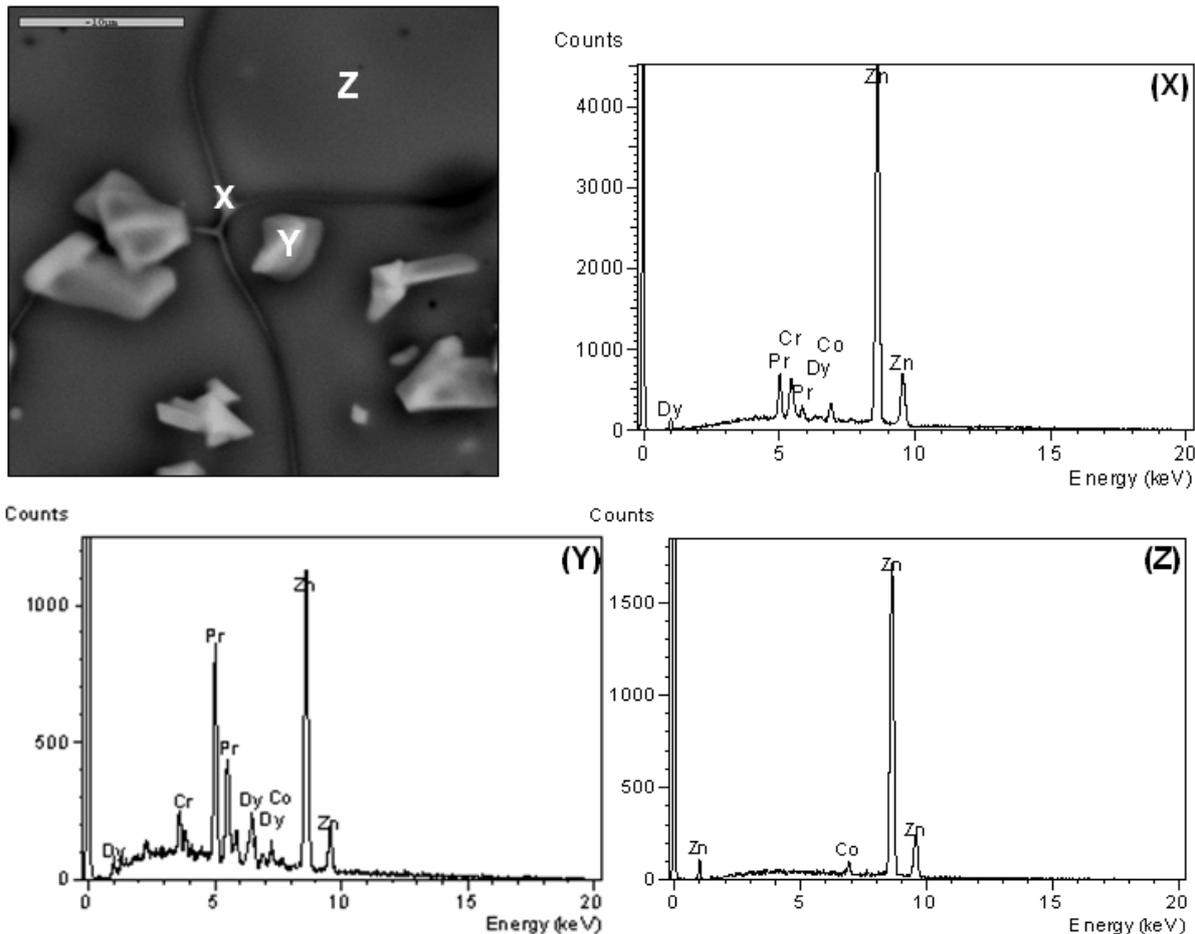
Uma grande quantidade de precipitados, que podem ser observados na Figura 3, tende a elevar a corrente de fuga além de provocar um aumento da temperatura na região de acúmulo destes precipitados reduzindo a capacidade de absorção de energia do bloco varistor, e reduzindo a qualidade do varistor. A presença de poros estáveis (circulares) dentro dos grãos mostra que a velocidade de crescimento do grão durante a sinterização foi muito maior do que a de movimentação dos poros o que favoreceu a sua estabilidade. Muitos poros também estão localizados nos contornos dos grãos e nas junções triplas, como podem ser observados na Figura 3(f), todos estes fatores afetam o desempenho do varistor. O aprimoramento na cinética de densificação poderia proporcionar melhores resultados, seja utilizando-se tratamentos térmicos mais lentos e em maiores tempos ou fazendo-se o uso de dopantes específicos para melhor controlar o crescimento dos grãos. Por outro lado, há regiões em que os grãos de ZnO se tocam sem a presença de poros e fases precipitadas ou mesmo camadas intergranulares (CIG) favorecendo dessa forma o comportamento varistor<sup>(4)</sup>. Com uma análise meticulosa como, por exemplo,

com o auxílio do microscópio eletrônico de transmissão, destas regiões com possível ausência de CIG que elevam a corrente de fuga e promovem o surgimento de problemas termoelétricos, poderia ser confirmada ou não a existência de uma fase muito fina intragranular. Outro fator que pode ser observado a partir da análise das fotomicrografias apresentadas na Figura 3 é a aparente uniformidade de tamanho de grão, com tamanho médio de grão de aproximadamente 18  $\mu\text{m}$ , o que resulta em maior número de contato entre os grãos de ZnO. Contudo, para aplicações em altas tensões há necessidade de redução deste tamanho de grão.



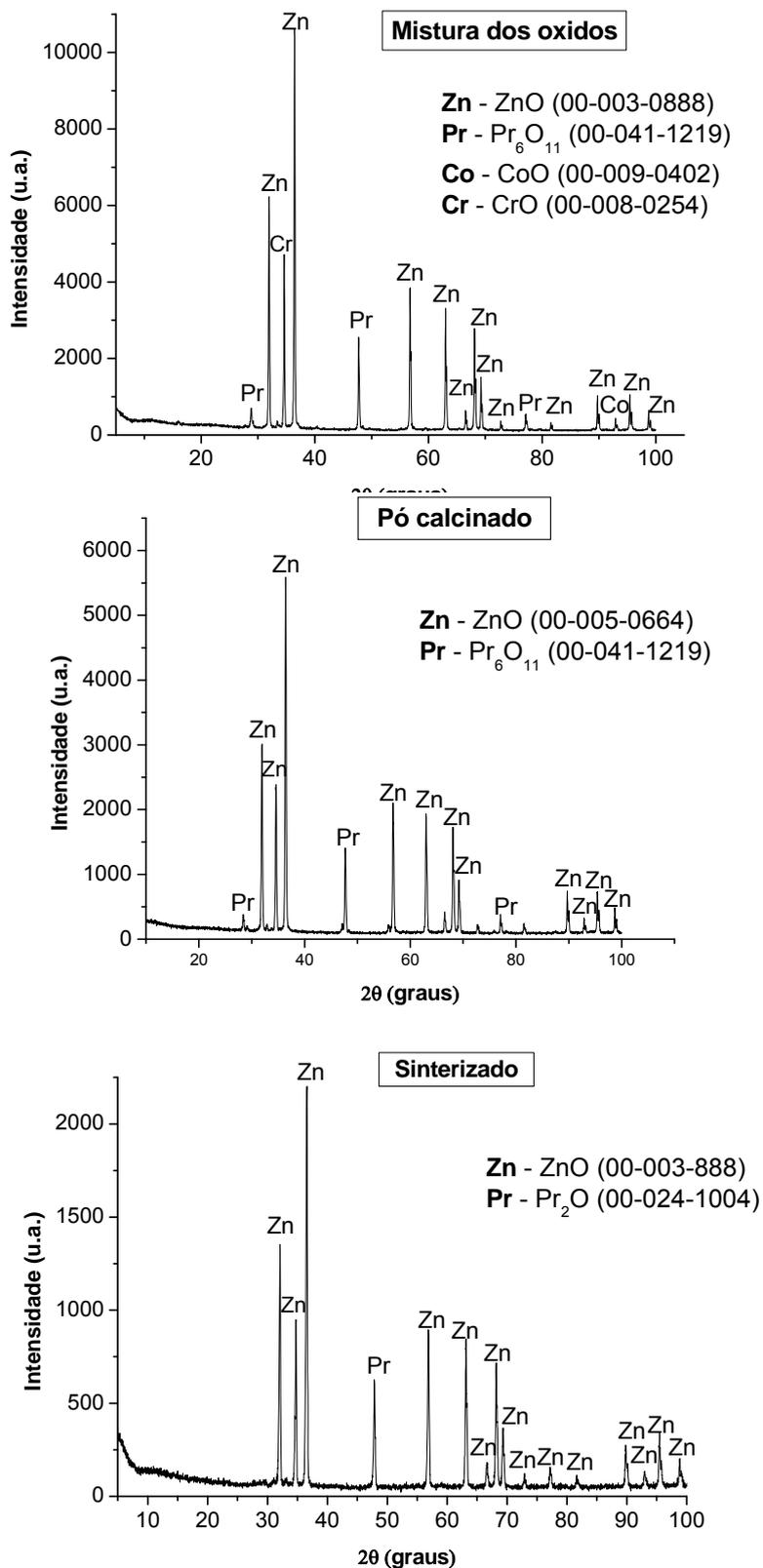
**Figura 3.** Imagens de MEV da pastilha varistora submetida a diferentes tipos de tratamentos químicos e térmico: ataque químico básico (a)SE e (d)BSE, ataque químico ácido (b)SE e (e)BSE, ataque térmico (c) SE e (f) BSE. (barra = 20 $\mu\text{m}$ ).

Na Figura 4 foi verificada a composição química elementar das fases presentes no sistema estudado. Na fotomicrografia é observada a presença de uma fase que forma uma fina camada entre os grãos (Figura 4 (marca X)) favorecendo a densificação da peça e não afetando o comportamento do varistor, outra fase precipitada pode ser observada (Figura 4 (marca Y)). Com relação à composição química elementar, as fases X e Y são formadas por praseodímio, cobalto, disprósio, zinco e oxigênio, sendo que a fase Y apresenta maior quantidade de praseodímio quando comparada com a fase X. E na Figura 4 (Z) está indicado um grão de ZnO, no qual apenas Co aparece como dopante, evidenciando seu caráter anfótero como dopante tanto dos grãos quanto das CIG.<sup>(4)</sup>



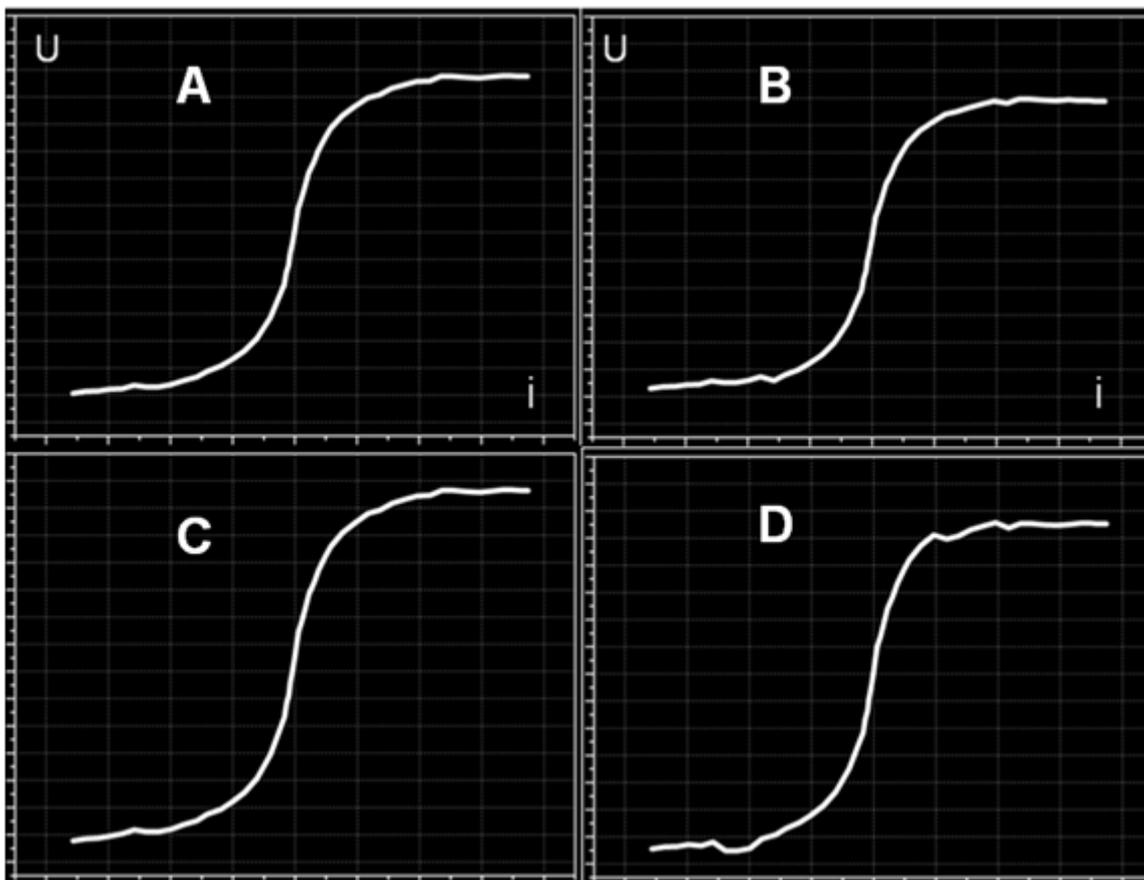
**Figura 4.** Resultado da análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) da pastilha varistora para diferentes fases formadas. (barra 10 μm).

A Figura 5 mostra, através da análise de difração de raios-X, as mudanças associadas às reações e transformações de fases ocorridas nas etapas do processamento que deram origem as fases que constituem uma microestrutura com propriedades varistoras. O resultado de DRX referente à mistura dos óxidos mostra quais os óxidos foram utilizados na composição, a etapa de calcinação onde ocorre a formação das fases e a análise após a sinterização onde as fases cristalinas permanecem a mesma, pois se trata de uma etapa de densificação da peça.



**Figura 5.** Resultados das análises de difratometria de raios-X da mistura dos óxidos, do pó calcinado e do sinterizado.

Quanto à análise do comportamento elétrico das pastilhas varistoras produzidas neste trabalho, foram traçadas as curvas tensão *versus* corrente elétrica ( $U \times I$ , em corrente contínua) para as quatro amostras (pastilhas) varistoras (A, B, C e D) do sistema cerâmico sob estudo, cujos resultados são mostrados na Figura 6. Com esta análise foram obtidos valores da corrente de fuga e a tensão de ruptura. Já o fator de dissipação de calor (D) foi obtido através de análise em corrente alternada com frequência de 60 Hz.



**Figura 6.** Curva  $U \times I$  das quatro pastilhas varistoras produzidas: A, B, C, e D. Eixo das abscissas: um quadrado = 100 mA. Eixo das coordenadas: um quadrado = 83,33 V.

Na Figura 7 estão em um único gráfico as curvas  $U \times I$  das quatro amostras, podendo ser observado comportamentos semelhantes, pois se trata de pastilhas com mesma composição química. A partir dessas curvas foram obtidos os valores de corrente de fuga e tensão de ruptura apresentados na Tabela 1, ao passo que os resultados de fator de dissipação de calor (D) vieram de análise em CA. A corrente de fuga média obtida apresentou um valor relativamente alto o que já era esperado através da análise da microestrutura que compõem as pastilhas, pois a presença de poros intergranulares e intragranulares, fases precipitadas e fases intergranulares não uniformemente distribuídas favorecem a elevação do valor da corrente de fuga<sup>(2)</sup>. Contudo, os valores de D são adequados como análises iniciais e indicam a possibilidade de redução de corrente de fuga mediante o aperfeiçoamento de processamento, corroborando assim a análise microestrutural.<sup>(6,7)</sup>

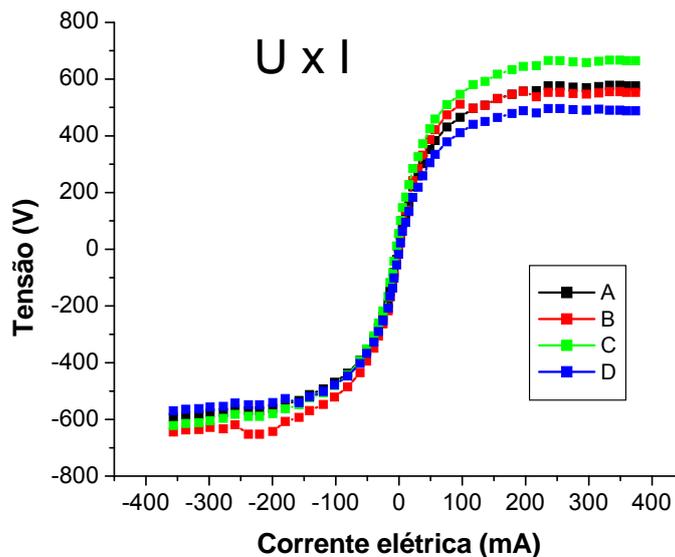


Figura 7. Curva U x I das quatro pastilhas varistoras.

Tabela 1 – Valores de corrente de fuga e do fator de dissipação de calor (a 60 Hz) para as pastilhas varistoras (A, B, C e D)

Amostras	A	B	C	D	Média
Corrente de fuga (mA)	35,0	35,0	42,0	38,5	37,6
Tensão de ruptura (V)	445	387	470	454	439
Fator de dissipação de calor (D)	0,07	0,03	0,08	0,05	0,06

Em resumo, as análises microestrutural e elétrica aqui empreendidas permitem considerar que ainda se necessita de aperfeiçoamento de processamento, principalmente de sinterização, com o intuito de incrementar as características varistoras do sistema cerâmico estudado. Os principais problemas identificados neste trabalho e associados à microestrutura das amostras observadas foram: poros (intra e intergranulares) e à presença e distribuição heterogênea de fases precipitadas e intergranulares, 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. Em geral, este tipo de microestrutura 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. Uma tentativa de solução para estes problemas seria incremento da homogeneidade microestrutural do dispositivo, seja mediante aperfeiçoamentos de processo ou através do uso de novas formulações cerâmicas, seja através da adição de outros óxidos de terras-raras ou redução do percentual de óxidos presentes na composição.

#### 4 CONCLUSÃO

A caracterização elétrica e microestrutural das cerâmicas de composição química (em % molar) 98,5.ZnO - 0,3.Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> - 0,2.Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,9.Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,1.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permitiu identificar que este sistema possui caráter varistor tendo condições de alcançar



elevado grau de densificação, mas ainda necessita de aperfeiçoamentos de processo, principalmente estudos de sinterização, para se conseguir redução de corrente de fuga. O uso de dopantes estabilizadores do caráter eletrotérmico e controladores do crescimento de grão em conjunto com a formulação básica analisada também podem resultar em maior homogeneidade microestrutural e em conseqüente incremento do desempenho destas cerâmicas como varistores.

## REFERÊNCIAS

- 1 COSTA, A.C.F.M.; COSTA, E. G.; SANTANA, L.N.L.; PONTES, L. R. A. Características elétricas do sistema varistor  $ZnO.Bi_2O_3.Co_2O_3.MnO_2$  dopado com  $Ni_2O_3$ . *Cerâmica*, v. 44, n. 287-288, p. 1-13, 1998.
- 2 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.
- 3 NAHM, C. W. Microstructure and electrical properties of  $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Cr_2O_3-Dy_2O_3$ -based varistors. *Materials Letters*, v. 58, p. 849-852, 2004.
- 4 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.
- 5 MUKAR, K.; TANAKA, A. Electronic characterization of single grain boundary in ZnO: Pr varistor. *Ceramics International*, v. 26, p. 645-650, 2000.
- 6 CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
- 7 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.
- 8 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.