



ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA
MICROESTRUTURA DE VARISTORES DE ZnO COM ADIÇÃO DE Pr_6O_{11} - Co_3O_4 - Nd_2O_3

Gabriel Tendrih Castineira

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Paula Mendes Jardim
Co-orientador: José Geraldo de Melo Furtado

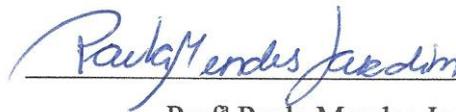
Rio de Janeiro
Março de 2019

ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA
MICROESTRUTURA DE VARISTORES DE ZnO COM ADIÇÃO DE Pr_6O_{11} - Co_3O_4 - Nd_2O_3

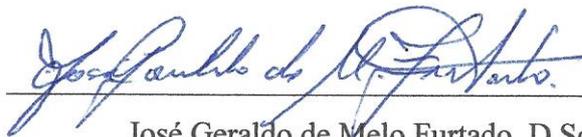
Gabriel Tendrih Castineira

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

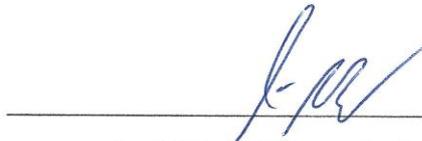
Examinado por:



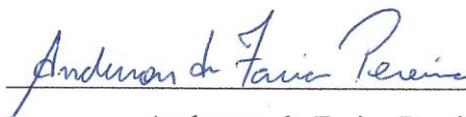
Profª Paula Mendes Jardim, D.Sc.



José Geraldo de Melo Furtado, D.Sc.



Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.



Anderson de Farias Pereira, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO de 2019

Castineira, Gabriel Tendrih

Estudo do Efeito da Temperatura de Sinterização na Microestrutura de Varistores de ZnO com adição de Pr_6O_{11} - Co_3O_4 - Nd_2O_3 / Gabriel Tendrih Castineira. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2019.

VII, 46 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Paula Mendes Jardim; José Geraldo de Melo Furtado.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2019

Referências Bibliográficas: p. 46-48.

1. Varistores. 2. Microestrutura 3. Oxido de Zinco. I. Jardim, Paula Mendes II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Estudo do efeito da temperatura de sinterização na microestrutura de pastilhas varistores de ZnO.

Agradecimentos

Ao meus pais e meus familiares, por todo o suporte e incentivo;

Aos meus orientadores Paula Mendes Jardim, José Geraldo de Melo Furtado e Maria Cecília de Souza Nóbrega, por toda a ajuda e orientação recebida;

Ao CEPEL, por prestar auxílio ao fornecer materiais, acesso a equipamentos e ceder a ajuda e o tempo do ilustre José Geraldo;

Aos meus colegas de faculdade e amigos, que me ajudaram a ultrapassar todas as provações apresentadas pela graduação em engenharia;

Ao pessoal do laboratório, em especial o Anderson de Farias Pereira, que me ajudaram com os experimentos realizados lá;

Aos técnicos, que me ajudaram a preparar as amostras.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado a Escola Politécnica como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Estudo do efeito da temperatura de sinterização na microestrutura de varistores de ZnO com adição de Pr_6O_{11} - Co_3O_4 - Nd_2O_3 .

Gabriel Tendrih Castineira

Março/2019

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Co-orientador: José Geraldo de Melo Furtado

Curso: Engenharia de Materiais

Materiais varistores são amplamente utilizados para a proteção de equipamentos eletroeletrônicos há várias décadas. Suas singulares propriedades não-ôhmicas, que funcionam como um circuito aberto em condições normais, e durante surtos de tensão escoam o excesso de corrente, são altamente dependentes da microestrutura formada durante o processamento. É essencial encontrar uma condição ótima de processamento para que a estrutura resultante garanta o melhor desempenho ao material varistor. Nesse âmbito, o trabalho desenvolvido se propôs investigar os efeitos que diferentes condições de sinterização exercem na microestrutura. Pastilhas varistores contendo 98% de ZnO, 1% de Co_3O_4 , 0,5% de Nd_2O_3 e 0,5% de Pr_6O_{11} foram confeccionadas em diferentes temperaturas de sinterização-1250, 1300 e 1350 °C- e sua microestrutura caracterizada por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX). Uma maior temperatura de sinterização forma uma estrutura mais grosseira, de maiores tamanhos de grão e fase secundária mais espessa, porém mais densificada.

Palavras-chave: varistores, ZnO, microestrutura, cerâmica eletrônica, sinterização.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirement for the degree of Engineer.

Study of the Sintering Temperature Effect on Microstructure of Zinc Oxide Varistors
with addition of Pr_6O_{11} - Co_3O_4 - Nd_2O_3

Gabriel Tendrih Castineira

March/2019

Advisor: Paula Mendes Jardim

Co-advisor: José Geraldo de Melo Furtado

Course: Materials Engineering

Varistor materials as protection of eletroelectronic devices have been used for several decades. Their unique non-ohmic properties, which function as an open circuit when under normal operating conditions, while during surges drain the excess current, are highly dependent of the microstructure formed during sintering. In this regard, the present work seeks to investigate how different sintering conditions effect the microstructure. Varistors containing 98% ZnO, 1% Co_3O_4 , 0,5% Nd_2O_3 and 0,5% Pr_6O_{11} were made in different sintering temperatures, 1250, 1300 and 1350°C, and their microstructures were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Higher sintering temperature forms a coarser structure, with larger grains and thicker secondary phase, though more densified. Finding on optimal processing condition is essential to create a microstructure that grants better performance to the varistor material.

Keywords: Varistor, ZnO, microstructure, electro ceramics, sintering

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. Características gerais de um material varistor	3
2.2. Estrutura Cristalográfica dos Componentes do VDR	10
2.3. Efeito Varistor	11
2.4. Microestrutura de um varistor	13
2.5. Degradação e falha em cerâmicas varistoras	19
2.6. Processamento de cerâmicas varistoras.....	21
3. Materiais e métodos	25
3.1. Produção das pastilhas	25
3.2. Caracterização das pastilhas	27
3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.2.2 Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS)	27
3.2.3 Difração de raios-X (DRX).....	28
3.3. Análise das imagens	28
4. Resultados.....	30
5. Conclusões	42
6. Sugestões de trabalhos futuros	43
7. Referências.....	44

1. Introdução

Varistores são materiais cerâmicos que apresentam impedância que varia de forma não linear conforme o aumento da tensão aplicada, em contraste com a clássica lei de Ohm. Suas propriedades estão fortemente relacionadas à sua microestrutura, aos valores de tensão aplicados e as correntes elétricas resultantes, a composição química da cerâmica e ao seu processamento. O termo varistor vem da concatenação das palavras *variable* e *resistor*, mostrando que o material possui uma resistência elétrica que varia.

Os primeiros estudos com varistores surgiram próximos à década de 1930. Descobriu-se (FAGEN, *et al*, 1947) que aquecendo o cobre a 1000°C ele forma uma fina camada de CuO₂, conferindo incipientes propriedades varistoras. Contudo, as primeiras cerâmicas varistoras com aplicação prática surgiram a partir da década de 1930, feitas à base de carbeto de silício, servindo para substituir os diodos Zener, equipamentos mais arcaicos de proteção de circuitos. Apenas na década de 1960 que os varistores compostos por óxidos metálicos ganharam importância. A partir de 1968 os varistores a base de ZnO começaram a ser produzidos em escala industrial (DE FRANCO, 2008). Em 1977 surgiu a primeira aplicação significativa, como para-raios no Japão (FURTADO, 2015).

Na prática, o VDR (*voltage dependent resistor*) é um resistor não ôhmico que trabalha protegendo circuitos de picos ou surtos de tensão. Fenômenos naturais como raios ou manobras no sistema elétrico podem provocar transientes, danificando equipamentos desprotegidos. Durante o funcionamento normal do sistema elétrico ou eletrônico, o varistor se comporta como isolante, apresentando elevados valores de impedância elétrica. Porém, quando os valores de tensão se elevam a ponto de ultrapassar a tensão de chaveamento (V_r), ele passa a se comportar como condutor, de forma que o valor da impedância cai drasticamente. Assim, a corrente elétrica que atravessaria o circuito flui pelo varistor, e daí para a terra, o que impede possíveis danos no equipamento.

O ZnO está naturalmente na crosta terrestre na forma de zincita, um mineral de cor avermelhada devido à presença de Mn. Contudo, a extração apenas das jazidas desse mineral não é capaz de suprir a demanda mundial pelo óxido de zinco. As principais fontes de obtenção do óxido de zinco são pela evaporação do zinco metálico e pelo minério de sulfeto de zinco (esfalerita) que é reduzido na presença de CO (CARTER; NORTON, 2013). Os principais consumidores de ZnO são as indústrias de borrachas e

adesivos, estando também presente no setor de cosméticos, tintas, catalisadores, entre outros. Além disso, o óxido de zinco é um importante material semiconductor com várias aplicações eletrônicas.

Varistores já são amplamente utilizados na indústria eletroeletrônica para proteção de circuitos, linhas de transmissão e distribuição. O desenvolvimento tecnológico de varistores tem grande ímpeto, e novas descobertas são feitas com bastante frequência no meio acadêmico. A indústria também se desenvolve, projetando novas formulações dos pós utilizados e aprimorando condições de processamento. Contudo, ainda não se sabe ao certo o mecanismo de atuação de cada elemento que compõe o varistor individualmente, e falta um modelo que descreva os processos de envelhecimento e degradação em escala microscópica no varistor.

Atualmente, as tendências de estudos se concentram em modos alternativos de processamento. Na literatura recente é raro novas questões teóricas serem levantadas, mesmo que ainda existam questões em aberto.

Um dos fatores cruciais para um bom desempenho dos varistores é sua microestrutura. Ela exerce grande influência nas propriedades, desempenho e vida útil desses materiais. Assim, esse trabalho se propõe a estudar a variação microestrutural dos varistores de ZnO com adição de óxidos de praseodímio, neodímio e cobalto sinterizados nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C, através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX), com o objetivo de compreender a evolução microestrutural em diferentes condições de sinterização.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Características gerais de um material varistor

Como mostrado por diversos autores (BRANKOVIC et al., 2000; MAHAN; LEVINSON; PHILIPP, 1979; NAHM; PARK; YOON, 2000), materiais varistores são cerâmicos policristalinos produzidos por um processo de sinterização que exibem comportamento tensão-corrente não linear. Sua microestrutura é formada por grãos semicondutores rodeados por uma região intergranular com caráter isolante. Diversos óxidos metálicos são capazes de demonstrar propriedades varistoras, como SiC, SnO₂, WO₃, TiO₂, embora, até o momento, nenhum seja uma alternativa comercial ao ZnO. Para conferir melhor desempenho, substâncias são adicionadas para formarem fases intergranulares, promover maior densificação e incrementar as características varistoras, principalmente o Bi₂O₃ e Pr₆O₁₁, sendo o primeiro utilizado em larga escala na indústria devido ao menor custo. Contudo, varistores contendo em sua formulação o óxido de praseodímio, como os confeccionados para esse trabalho, possuem diversas vantagens, como uma melhor homogeneidade microestrutural, maior estabilidade eletrotérmica, vida útil mais longa, baixa corrente de fuga, entre outras.

O óxido de zinco é um semicondutor que apresenta banda de energia de gap de 3,4 eV. Esse valor é muito elevado para que haja a condução eletrônica de forma natural. Defeitos pontuais na estrutura criam níveis de energia dentro dessa banda proibida e permitem movimentação de cargas através do material. São dois os tipos de defeitos que afetam a condutividade dos semicondutores, os intrínsecos e os extrínsecos. O primeiro ocorre sem a presença de impurezas no sistema, apenas por ação de defeitos presentes na microestrutura (CARTER; NORTON, 2013). Tais defeitos são de dois tipos: Schottky, que envolve a formação simultânea de uma lacuna catiônica e outra aniônica, e defeitos Frenkel, que envolvem a formação de um defeito auto intersticial e uma lacuna do íon zinco, que se deslocou para o interstício da estrutura. As lacunas de oxigênio e átomos

intersticiais de zinco são responsáveis pela dopagem intrínseca do varistor. A Figura 1 ilustra como são esses defeitos.

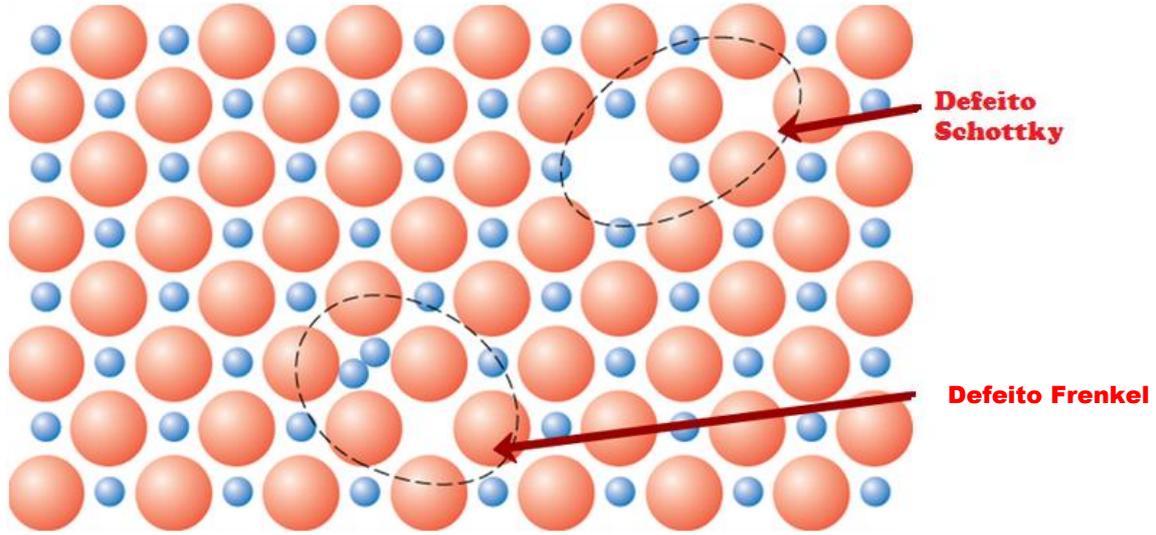


Figura 1:ilustração dos defeitos presentes em cerâmicos. Adaptado de (SABU, 2013)

Diversos processos reacionais de defeitos ocorrem no óxido de zinco, e cada um deles é responsável para compor o fenômeno varistor, seja melhorando sua condutividade ou ajudando a formar a camada de depleção, que será explicada posteriormente. A tabela 1 mostra as equações da termodinâmica de defeitos que podem ocorrer no ZnO.

Tabela 1:reações químicas e modelos para calcular as constantes das reações da química de defeitos que ocorrem no ZnO(FURTADO, 2015)

Reação	Constantes	Modelo de Kröger	Modelo de Hagermark
$ZnO \rightleftharpoons Zn(g) + 1/2 O_2(g)$	$K_{ZnO} = p_{Zn} p_{O_2}^{1/2}$ ^b	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT)$ (atm ^{3/2})	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT)$
$1/2 O_2 \rightleftharpoons O_O + V_{Zn}^{\bullet}$	$K_O = [V_{Zn}^{\bullet}] p_{O_2}^{1/2}$	$1.29 \times 10^{23} \exp(-2.0/kT)$ (atm ^{-1/2} cm ⁻³)	$8.87 \times 10^{19} \exp(-1.86/kT)$
$ZnO \rightleftharpoons Zn_i^{\times} + 1/2 O_2(g)$	$K_R = [Zn_i^{\times}] p_{O_2}^{1/2}$	$3.36 \times 10^{25} \exp(-4.76/kT)$ (atm ^{1/2} cm ⁻³)	$1.56 \times 10^{29} \exp(-5.57/kT)$
$Zn_{Zn} \rightleftharpoons Zn_i^{\times} + V_{Zn}^{\bullet}$	$K_F = K_O K_R$	$4.33 \times 10^{48} \exp(-6.76/kT)$ (cm ⁻⁶)	$1.38 \times 10^{49} \exp(-7.43/kT)$
$O_2 \rightleftharpoons V_O^{\bullet} + 1/2 O_2(g)$	$K_{O_2} = [V_O^{\bullet}] p_{O_2}^{1/2}$	$3.87 \times 10^{30} \exp(-4.29/kT)$ (atm ^{1/2} cm ⁻³)	–
$Nil \rightleftharpoons V_{Zn}^{\bullet} + V_O^{\bullet}$	$K_S = K_O K_{O_2}$	$4.99 \times 10^{53} \exp(-6.29/kT)$ (cm ⁻⁶)	–
$Zn_i^{\times} \rightleftharpoons Zn_i^{\bullet} + e'$	$K_1 = [Zn_i^{\bullet}] n_i / [Zn_i^{\times}]^c$	–	$2N_C \exp(-0.05/kT)$ (cm ⁻³)
$Zn_i^{\bullet} \rightleftharpoons Zn_i^{\bullet\bullet} + e'$	$K_2 = [Zn_i^{\bullet\bullet}] n_i / [Zn_i^{\bullet}]$	–	$1/2 N_C \exp(-0.15/kT)$ (cm ⁻³)
$V_O^{\bullet} \rightleftharpoons V_O^{\bullet} + e'$	$K_3 = [V_O^{\bullet}] n_i / [V_O^{\bullet}]$	$2N_C \exp(-0.05/kT)$ (cm ⁻³) ^f	–
$V_O^{\bullet} \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + e'$	$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}] n_i / [V_O^{\bullet}]$	$1/2 N_C \exp(-2.0/kT)$ (cm ⁻³)	–
$V_{Zn}^{\bullet} \rightleftharpoons V_{Zn}^{\bullet} + h^{\bullet}$	$K_5 = [V_{Zn}^{\bullet}] p_i / [V_{Zn}^{\bullet}]$	$2N_V \exp(-0.8/kT)$ (cm ⁻³) ^f	$2N_V \exp(-0.8/kT)$
$V_{Zn}^{\bullet} \rightleftharpoons V_{Zn}^{\bullet\bullet} + h^{\bullet}$	$K_6 = [V_{Zn}^{\bullet\bullet}] p_i / [V_{Zn}^{\bullet}]$	$1/2 N_V \exp(-2.8/kT)$ (cm ⁻³)	$1/2 N_V \exp(-2.8/kT)$
$Nil \rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$	$K_i = np$	$N_C N_V \exp(-E_g/kT)$ (cm ⁻⁶)	$N_C N_V \exp(-E_g/kT)$
	$m_e^{\bullet d}$	$0.2m_0$ (kg) ^g	$0.3m_0$
	$m_h^{\bullet d}$	$1.0m_0$ (kg)	$1.8m_0$
	$N_C = 2(2\pi m_e^{\bullet} k/h^2)^{3/2} T^{3/2} g$	$1.92 \times 10^{15} T^{3/2}$ (cm ⁻³)	$7.94 \times 10^{14} T^{3/2}$
	$N_V = 2(2\pi m_h^{\bullet} k/h^2)^{3/2} T^{3/2}$	$4.84 \times 10^{15} T^{3/2}$ (cm ⁻³)	$1.16 \times 10^{16} T^{3/2}$
	$E_g = E_g(0) - \beta_g T$	$3.1 - 10 \times 10^{-4} T$ (eV) ^g	$3.34 - 8 \times 10^{-4} T$

As reações de formação dos defeitos fazem surgir níveis de energia dentro da banda proibida, aumentando a condutividade através dos grãos de ZnO (GUPTA, 1990; SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007). Para que ocorra a condução por elétrons (do tipo n), os níveis de energia devem ser preferencialmente criados o mais próximo possível da banda de condução. Na Figura 2 são mostrados os níveis de energia que são criados pelos defeitos e suas respectivas energias:

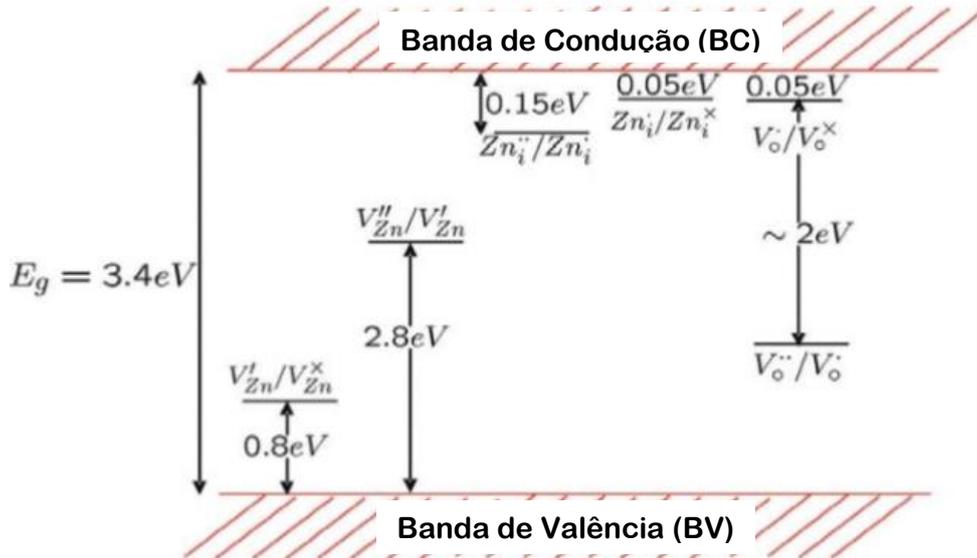
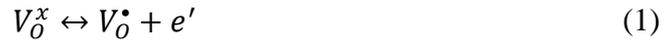
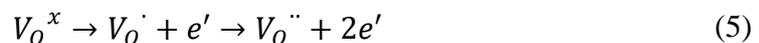
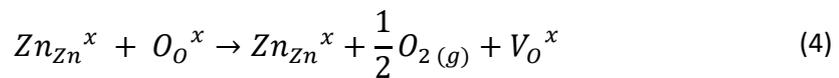


Figura2: Níveis de energia dos defeitos intrínsecos do ZnO adaptado de (SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007)

As reações mais importantes para o aumento da condutividade dos grãos de ZnO são, portanto as Equações 1, 2 e 3:



Quando o ZnO é sinterizado para a formação do varistor, a cerca de 1200°C, forma-se um composto não estequiométrico mais rico em zinco ($Zn_{1+x}O$), devido a emissão de gás oxigênio que se desprende da estrutura, deixando uma lacuna. As proporções de zinco e oxigênio dependem da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. A Equação 4 mostra a reação de desprendimento de oxigênio da rede cristalina e a Equação 5 a emissão de elétrons gerados pela lacuna de oxigênio.



Cada lacuna de oxigênio gera dois elétrons, servindo para aumentar a condutividade do varistor.

Como visto por ÖZGÜR et al.(2005), vacâncias de O têm energia de formação mais baixa e espera-se que sejam mais abundantes que defeitos intersticiais de zinco. Apesar disso, ainda não há um consenso sobre qual realmente é o defeito que doa elétrons na estrutura(FURTADO, 2005). Quanto mais baixa a pressão de oxigênio durante a sinterização, melhor a condutividade do óxido de zinco, pois há maior tendência de gerar lacunas de oxigênio. As vacâncias de O₂ são responsáveis por fazer a dopagem tipo *n* no ZnO, juntamente com o zinco intersticial.

Pode-se afirmar que o aumento da pressão de oxigênio causa uma redução da concentração de lacunas de oxigênio (maior dificuldade de fazer um átomo de oxigênio sair da estrutura devido a elevada pressão, desloca a equação 1 para a esquerda) e simultaneamente estimula a reação de redução do metal Zinco, e aumenta a concentração de lacunas de zinco. Essa condição é desfavorável para a condutividade do ZnO. Nas baixas pressões de O₂ torna-se mais favorável a volatilização de oxigênio, facilitando a formação de suas lacunas (desloca a equação 1 para a direita). Concomitantemente há uma menor tendência do zinco ser oxidado, dificultando a geração de mais lacunas de zinco. Cada vacância de O₂ gera dois elétrons em excesso na estrutura. Portanto, a formação dos cristais com excesso de oxigênio prejudica a condutividade dos grãos de ZnO

O segundo tipo de defeitos, os extrínsecos, ocorrem pela adição de impurezas na microestrutura. Os elementos utilizados devem diminuir o valor da impedância dos grãos de ZnO, criando níveis próximos a banda de condução e servindo como doadores de elétrons. O alumínio e o gálio, elementos do grupo III, são utilizados para a dopagem do óxido de zinco. Há de se atentar, contudo, as concentrações utilizadas desses dopantes, pois prejudicam outras propriedades do varistor, que serão explicadas adiante.

O material varistor pode ser qualificado por diversos parâmetros de desempenho: a tensão de chaveamento, a corrente de fuga, a capacidade de absorção de energia e o coeficiente de não linearidade(FURTADO, 2005). A microestrutura é, sem sombra de dúvidas, um dos fatores que mais influenciam as características mostradas acima, juntamente com a formulação e a sinterização.

A tensão de chaveamento (V_r), ou tensão de ruptura dielétrica, é o valor do potencial elétrico, a uma corrente de 1mA, que faz com que o varistor passe de um regime ôhmico a um regime não ôhmico, ou seja, o valor de tensão que, quando ultrapassado, faz

o varistor manifestar suas propriedades de relativo condutor (exibindo baixa impedância), escoando o excesso de corrente. No gráfico mostrado na Figura 3, a tensão de ruptura é o ponto o qual os valores de corrente aumentam subitamente com pequenas variações de tensão. Analisando mais detalhadamente, a tensão de chaveamento não é um ponto singular no gráfico, e sim uma região extensa, sendo difícil detectar com exatidão seu início. Apenas um varistor ideal, com coeficiente α infinito, teria uma transição abrupta o suficiente para ser pontual e instantânea.

Para atingir valores mais elevados de V_r , é necessário menor tamanho de grão, necessitando melhores técnicas de processamento, controle mais rígido da composição e pureza do pó, homogeneidade microestrutural, entre outros (FURTADO, 2015). Quanto maior o valor da tensão de chaveamento, menor a espessura que o varistor necessita ter para a proteção, reduzindo o volume de material utilizado e, portanto, seu custo. Porém, um varistor de menor espessura também terá menor CAE (capacidade de absorver energia). Comercialmente empilha-se diversas pastilhas de forma a atuarem em série, a tensão de chaveamento será proporcional a quantos varistores são empilhados.

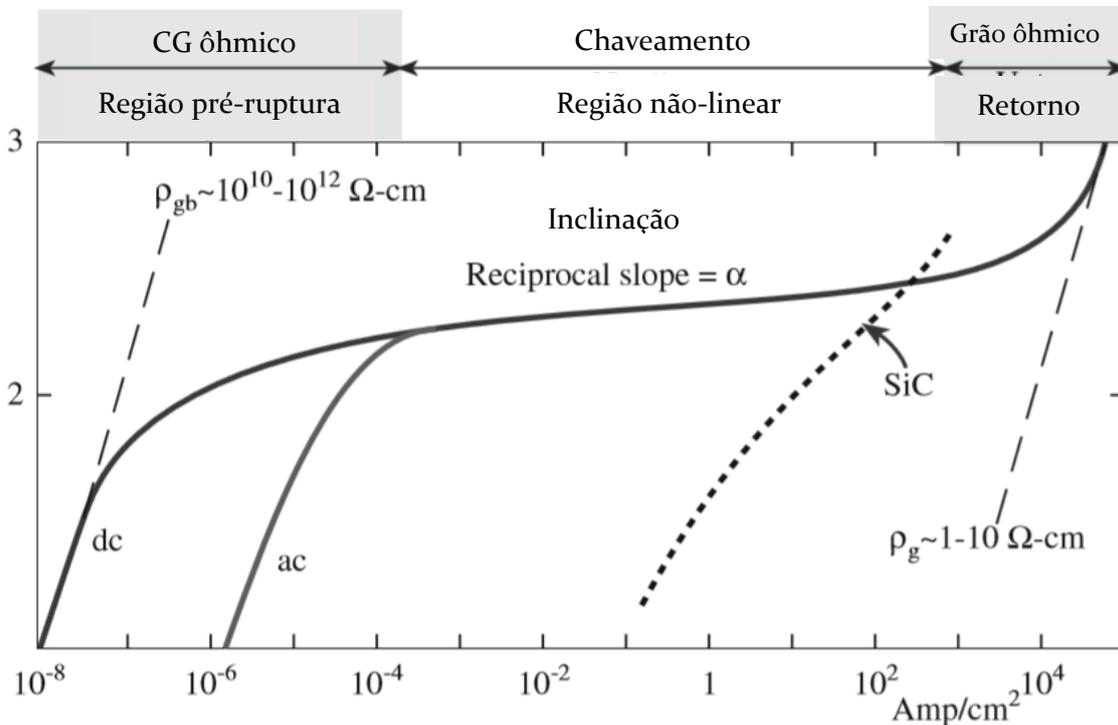


Figura 3 gráfico tensão-corrente de varistores (CARTER; NORTON, 2013)

Ao se observar mais detalhadamente o gráfico característico tensão-corrente do VDR é possível distinguir 3 regiões:

A primeira região, descrita como região de pré-ruptura, é o regime isolante do varistor. A baixas tensões e densidade de corrente a condutividade é controlada pelos contornos de grão, sendo assim quase nula, salvo a corrente de fuga. A condução nesse regime é dada por mecanismos de emissão termiônica e tunelamento de elétrons, sendo altamente dependente da temperatura.

A segunda região é a que ocorre o chaveamento. Nessa região as verdadeiras propriedades não-lineares se manifestam. Quando a tensão aplicada excede o valor de chaveamento, os elétrons são capazes de ultrapassar a barreira de potencial e, segundo o catalogo da ABB e o artigo de MAHAN; LEVINSON; PHILIPP (1979) a energia adquirida por esses elétrons é grande o suficiente para realizar uma ionização por impacto, gerando buracos eletrônicos que vão de encontro ao contorno de grão negativo. Tal processo reduz a barreira de potencial, facilitando o escoamento dos elétrons, sendo esse o mecanismo proposto na região de ruptura.

A terceira região, conhecida como a região de retorno ou pós ruptura é a região a qual o varistor é capaz de conduzir altos valores de corrente. A barreira de potencial cedeu, e seu comportamento se torna como de um condutor. Os grãos de ZnO dopados realizam a função de desviar o excesso de corrente para um aterramento e, portanto, a condutividade do grão deve atingir um valor ideal para a obtenção de um melhor desempenho. Contudo, dopar os grãos com alumínio, por exemplo, para melhorar a condutividade pode acarretar em outros problemas como a diminuição da barreira potencial(WANG; LI; LI, 2011). Assim, torna-se de grande importância enfatizar a necessidade de formular corretamente a mistura que compõe o varistor. O excesso ou falta das proporções corretas implica em algum tipo de perda de propriedade, seja na barreira de potencial, seja no controle do tamanho de grão, seja na dopagem dos grãos.

Nos varistores a relação tensão-corrente é dada pela Equação 6:

$$I = KV^\alpha \quad (6)$$

Em que K é uma constante, I o valor de corrente, V a tensão e α é o parâmetro de não-linearidade de um varistor. Quanto maior o valor de α , mais eficiente é o varistor, pois mais subitamente passará de isolante a condutor, e assim melhor sua capacidade de proteger o circuito. O coeficiente α é obtido a partir da Equação 7.

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{d[\log(I)]}{d[\log(V)]} \quad (7)$$

Sendo $I_2, V_2 > I_1, V_1$ com I e V medidos após a ruptura. É necessário citar também que os valores de α decrescem com o aumento da temperatura e corrente, e se não levado em conta durante o projeto, pode levar a uma proteção insuficiente por parte do varistor.

A corrente de fuga (I_F) é o valor de perda causada pela condução elétrica que atravessa o varistor em seu estado de isolante, antes da tensão de chaveamento. No gráfico, a corrente de fuga pode ser vista como proporcional a potência dissipada pré-ruptura, ou seja, a área sob a curva da origem até V_R . A corrente de fuga é fortemente dependente da temperatura, estando relacionada a mecanismos de emissão termiônica. Durante surtos de tensão o VDR alcança temperaturas muito elevadas, se I_F não for muito baixa, o aquecimento por efeito Joule causado pela corrente de fuga durante o transiente sobreaquece ainda mais o varistor, podendo chegar ao ponto de sua destruição.

A capacidade de absorção de energia (CAE) é o valor máximo que pode atravessar um varistor sem degradá-lo. Na realidade, o varistor está sujeito a diferentes tipos de transientes, cada um com frentes de onda distintas. Uma descarga atmosférica que atinge o sistema, por exemplo, tem frente de onda do tipo 1,2/50 μ s, de alta intensidade e curta duração, enquanto uma manobra no sistema pode ser do tipo 10/1000 ou 8/20 μ s, de duração bem mais longa (DE FRANCO, 2008). Esses diferentes tipos de surtos têm efeitos distintos em se tratando de degradações sofridas no varistor. A CAE do varistor também está relacionada a sua estabilidade térmica, e a facilidade com que dissipa o calor. Portanto, a capacidade de absorção de energia de um varistor é um elemento chave para a longevidade de um VDR.

Quanto mais homogênea for a microestrutura do varistor, com pouca variação de tamanho de grãos, estrutura intergranular de pequena espessura, que isola completamente os grãos, evitando assim o contato grão-grão, melhores serão os parâmetros apresentados acima.

2.2. Estrutura Cristalográfica dos Componentes do VDR

As ligações químicas no óxido de zinco possuem caráter quase tanto covalente quanto iônico (55,1% de caráter iônico), de forma que há direcionalidade em suas ligações. As possíveis estruturas cristalinas que o ZnO pode formar são: a wurtzita, fase hexagonal e termodinamicamente estável a temperatura ambiente; a blenda de zinco, estrutura cúbica que só é formada ao se crescer o óxido de Zinco em substratos cúbicos e, por fim, a estrutura de sal de rocha, obtida apenas em situações de alta pressão (ÖZGÜR et al., 2005).

O ZnO presente nos varistores é organizado segundo a estrutura cristalina da wurtzita. Essa estrutura consiste em um arranjo hexagonal compacto com os cátions de Zinco ocupando metade dos interstícios tetraédricos, enquanto os ânions de Oxigênio ocupam os sítios hexagonais. O grande número de interstícios vazios na estrutura facilita a dopagem do material e a formação de átomos intersticiais de Zinco. Além disso, essa estrutura propicia uma boa mobilidade para os átomos, facilitando processos difusivos. A Figura 4 ilustra a rede cristalina da wurtzita.

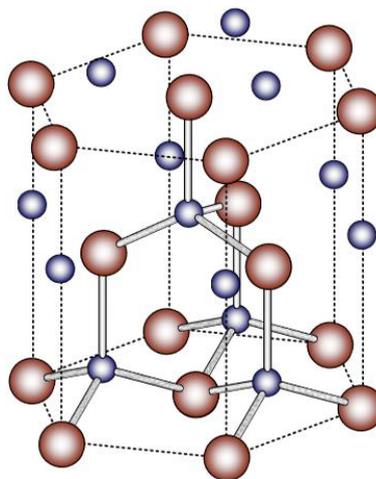


Figura 4: estrutura wurtzita, típica no ZnO. Azul: átomos de Zn. Vermelho: átomos de O (SILVEIRA, 2009)

As fases presentes na região intergranular de varistores são compostas geralmente por Bi_2O_3 ou Pr_6O_{11} . O óxido de bismuto, é termodinamicamente mais instável. Quando presente no varistor, pode apresentar diversas estruturas cristalinas simultaneamente,

sendo as principais a tetragonal e a fluorítica (INADA, 1980). Se houver a presença de antimônio, o Bi_2O_3 pode se combinar e formar uma estrutura piroclórica, evidenciada pelas equações 13, 14 e 15, presentes na página 15. É possível observar que o controle microestrutural do VDR que usa o óxido de bismuto como formador é mais difícil, devido à pluralidade de fases e à instabilidade termodinâmica, quando comparado à alternativa do Pr_6O_{11} . Esta substância, por sua vez, apresenta uma única fase no varistor, de estrutura fluorítica. Entretanto, de acordo com CHUN; SHINOZAKI; MIZUTANI, (1999), é possível que haja uma transição durante a sinterização a 1350°C : a estequiometria é alterada de Pr_6O_{11} para Pr_2O_3 que apresenta estrutura hexagonal. Tal afirmação indica a complexidade de prever e modelar a microestrutura final do varistor devido ao grande número de variáveis do processo.

2.3. Efeito Varistor

O fenômeno da relação não linear entre tensão e corrente característica do varistor ocorre especificamente na região intergranular. Apesar de diversas teorias terem sido propostas para explicar como esse efeito ocorre, a mais adotada é a de dupla barreira de Schottky (FURTADO, 2005; GUPTA, 1990). Durante o processo de sinterização, realizado a aproximadamente 1300°C , a termodinâmica favorece a formação de lacunas de oxigênio segundo a Equação 4.

Posteriormente, após o resfriamento, à temperatura ambiente, o equilíbrio termodinâmico é alterado de forma que passe a ter uma preponderância de vacâncias de zinco e falta de lacunas de oxigênio. Tal estado faz com que haja um esgotamento de elétrons na região mais externa dos grãos. Devido às condições de processamento, essa mudança de estado termodinâmico ocorre apenas na parte exterior do grão, próximo à interface, enquanto seu cerne permanece inalterado. Essa zona deficiente de elétrons é denominada camada de depleção.

As Equações 8,9,10,11 e 12 seguintes demonstram os processos que transcorrem na nova condição de equilíbrio, a temperaturas mais baixas:



O zinco intersticial absorve os elétrons de acordo com as Equações 11 e 12, aprisionando os elétrons, enquanto as vacâncias formadas criam buracos de acordo com as Equações 9 e 10. A ilustração a seguir demonstra como o número de elétrons livres decresce em função da posição no grão. Próximos aos contornos o valor de n tende a zero.

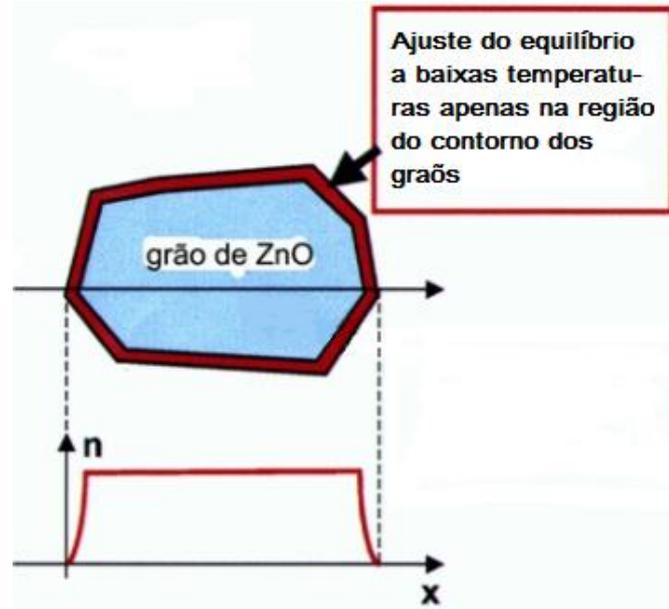


Figura 5: concentração de elétrons(n) através do grão de ZnO (FURTADO, 2015)

Junto a camada de depleção está presente a região intergranular, repleta de defeitos e com níveis de energia e estados eletrônicos diferentes dos do grão. Assim, é formada uma barreira de potencial oriunda do gradiente de energia entre essas duas regiões. É importante destacar que esse efeito pode ocorrer no ZnO sem que seja necessária a presença de uma camada intergranular, apenas pela camada de depleção(FURTADO, 2005). O esgotamento dos elétrons nos contornos de grão, somados à presença das fases isolantes de óxido de bismuto ou de óxido de praseodímio, gera a barreira de potencial que, em condições de tensão anteriores ao chaveamento, impede a condução eletrônica. Quanto maior a barreira de potencial, mais alta é a tensão de chaveamento, visto que será necessária mais energia para os eletros superarem a barreira. É importante destacar também segundo CLARKE (1999) que a barreira potencial depende de condições específicas para que seja eficiente: caso os grãos de ZnO não sejam suficientemente dopados, tornando-se pouco condutores, o efeito da barreira é atenuado. O oposto também é válido, caso a condutividade do óxido de Zinco seja muito

elevada, a barreira se desfaz. É importante assim que se encontre um grau ótimo de dopagem para que se extraia ao máximo todo o potencial que um varistor possa oferecer.

Tipicamente nos varistores, a altura da barreira de potencial é de cerca de 0,8 eV e um contato entre grãos tem valor de tensão de chaveamento próximo a 3 V (CLARKE, 1999). Quando o varistor é solicitado devido a uma sobretensão, alguns elétrons que atravessam a barreira de potencial têm energia suficiente para causar uma ionização por impacto, gerando buracos no processo. Esses buracos, positivos, vão de encontro aos contornos de grão carregados negativamente resultando numa neutralização de carga. Dessa forma, ocorre um decréscimo na barreira de potencial, facilitando a passagem de corrente através do varistor. O efeito explicado acima acontece durante o chaveamento do varistor. A Figura 6 ilustra a barreira de potencial com e sem tensão aplicada.

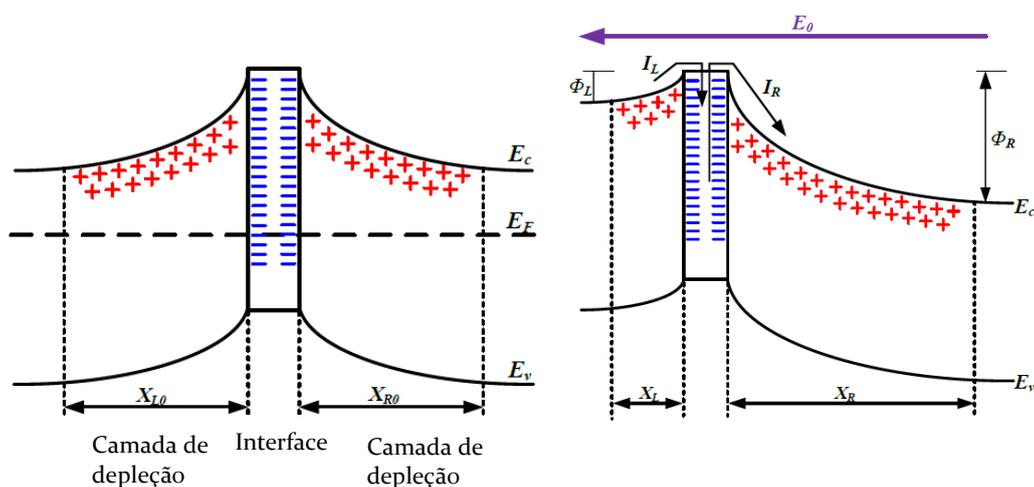


Figura 6 Barreira Schottky sem tensão aplicada (esquerda) e com tensão aplicada (direita) (LI et al., 2017)

2.4. Microestrutura de um varistor

Como visto anteriormente, o desempenho de um varistor está fortemente ligado à sua microestrutura. Serão apresentadas a seguir as fases de varistores comerciais, que usam bismuto como formador das fases intergranulares. Os varistores de praseodímio formam fases semelhantes, embora geralmente não apresentam fases espinélicas nem pirolóricas devido a sua formulação menos complexa (ausência de antimônio).

A região entre os contornos de grão apresenta fases ricas em Bismuto, fases espinélicas, pirolóricas e poros, fases isolantes elétricas de alta resistividade, e cruciais para a obtenção das propriedades varistoras, contribuindo na formação da barreira de Schottky. Os grãos de ZnO possuem propriedades de um semiconductor dopado, de

resistividade de cerca de $1-10\Omega\text{cm}$. A ilustração de uma microestrutura típica de um varistor de óxido de Zinco com Bi_2O_3 como formador pode ser vista na Figura 7, enquanto exemplos de micrografias são mostradas nas figuras 8a e 8b.

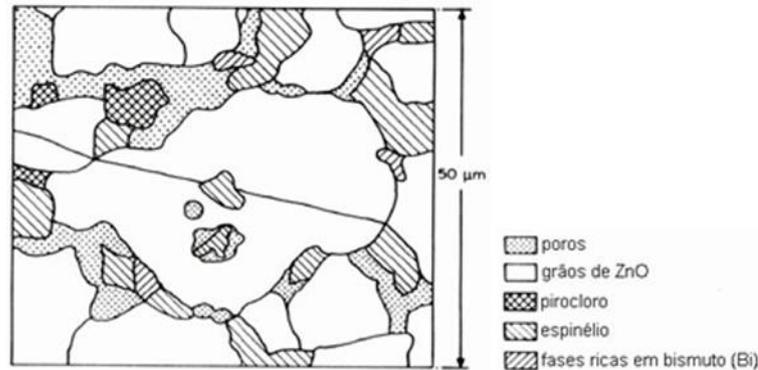


Figura 7: ilustração de microestrutura típica de um varistor de óxido de zinco. Adaptado de (FURTADO, 2015)

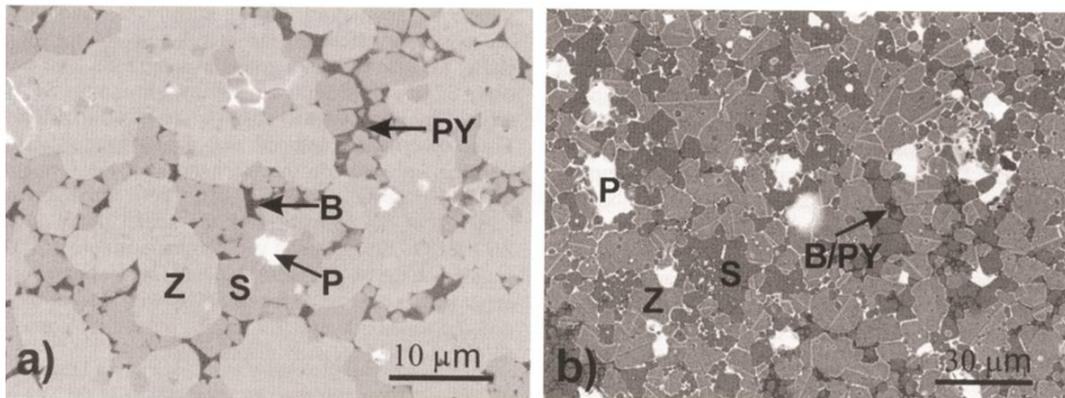


Figura 8: microestrutura real de um varistor. B:fase rica em bismuto; Z:ZnO; P:poro; S fase espinélica; PY:fase piroclórica. a)amostra normal. b)amostra atacada(MESHKATODDINI, 2011)

O principal composto presente no VDR é o óxido de zinco, e seus grãos variam entre 10 e 100 micrômetros de diâmetro, embora seja possível obter tamanhos de grão menores atualmente. Tipicamente em uma junção entre dois grãos de ZnO a tensão de chaveamento local é de cerca de 3,5 V(MESHKATODDINI, 2011). Dessa forma, quanto menor os grãos de óxido de Zinco, maior o número de grãos e junções ao longo do varistor, e assim é possível atingir um maior valor para a tensão de chaveamento global. O principal elemento utilizado para o controle do tamanho de grão é o Sb_2O_3 . O óxido de antimônio impede o crescimento do grão de ZnO ao sequestrá-lo para formar os grãos espinélicos, que também servem de barreira física à expansão dos grãos. Como essa fase reduz o tamanho de grão, é de se esperar que aumente a tensão de chaveamento. Os efeitos das fases espinélicas nas propriedades elétricas não são muito explorados na

literatura (BRANKOVIC et al., 1998). É notável observar também, como exibido no artigo de ASOKAN; FREER (1990), que os elementos dopantes Mn, Cr, Ni e Co tendem a se situar apenas em regiões com presença de Sb, junto aos grãos espinélicos, apesar de principalmente Co e Mn estarem também dissolvidos dentro dos grãos de ZnO.

As fases compostas por bismuto são diversas, cada uma com propriedades diferentes observados pelo trabalho de INADA (1978):

β - Bi_2O_3 → fase tetragonal, com cerca de 20% de zinco dissolvido;

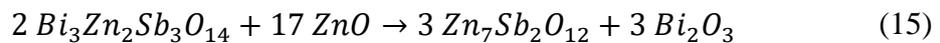
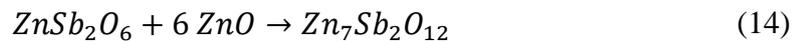
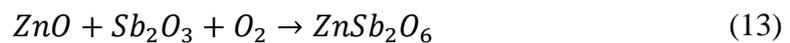
δ - Bi_2O_3 → fase fluorítica composta por Bi_2O_3 -ZnO-Sb₂O₃, bom condutor de ions de O₂;

14 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ → fase tetragonal com Sb e Zn dissolvidos, tipo de fase β ;

12 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ → tipo de fase delta com estrutura fluorítica, mas com parâmetro de rede maior que δ .

As fases que contribuem melhor para aumentar as propriedades não ôhmicas do varistor são as fases 14 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ e δ Bi_2O_3 . O oxigênio se move com muita facilidade pelas fases de bismuto quando estas estão próximas a temperatura de fusão. O excesso de oxigênio nos contornos de grão é essencial para a criação de estados aprisionadores dos elétrons e o aumento da barreira de potencial.

A fase espinélica tem composição $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, e a fase piroclórica, $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Elas surgem durante a sinterização de acordo com as Equações 13, 14 e 15:



As equações são deslocadas de acordo com as quantidades de Bi_2O_3 e Sb_2O_3 . A depender do tempo e temperatura de sinterização o tamanho dos grãos de ZnO e as fases espinélicas e de bismuto terão proporções diferentes.

Há pouca literatura que caracterize e descreva em detalhes essas estruturas, porém elas possuem sua devida importância no funcionamento do varistor. A fase espinélica ocupa cerca de 10% do volume do varistor. As condições de sinterização determinam a localização da fase espinélica na microestrutura, podendo estar presente dentro ou fora dos grãos de ZnO dependendo do tempo e temperatura de sinterização. A fase piroclórica

se localiza sempre dentro dos grãos espinélicos(ASOKAN; FREER, 1990). A Figura 9 exemplifica uma microestrutura típica encontrada em varistores de ZnO contendo óxido de bismuto.

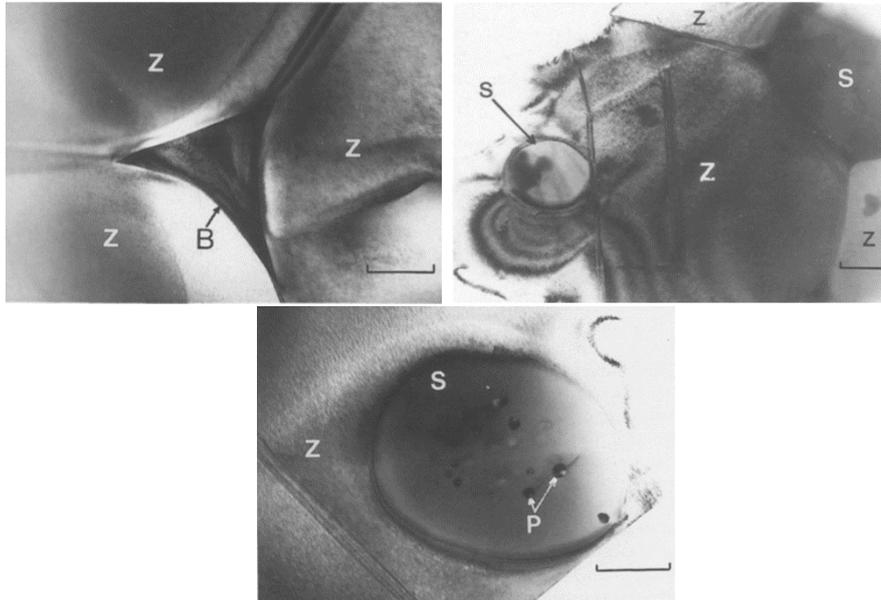


Figura9: exemplos de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostras varistoras. S=fase espinélica, Z=Óxido de Zinco, P=fase piroclórica, B=fase rica em bismuto.escala=0,5micrometro(ASOKAN; FREER, 1990)

Tendo em vista que existe condução eletrônica através da microestrutura, é possível entender qual o caminho que o elétron percorre através de uma série de associações de resistores e capacitores em série e/ou em paralelo. A Figura 10 ilustra como é essa associação.

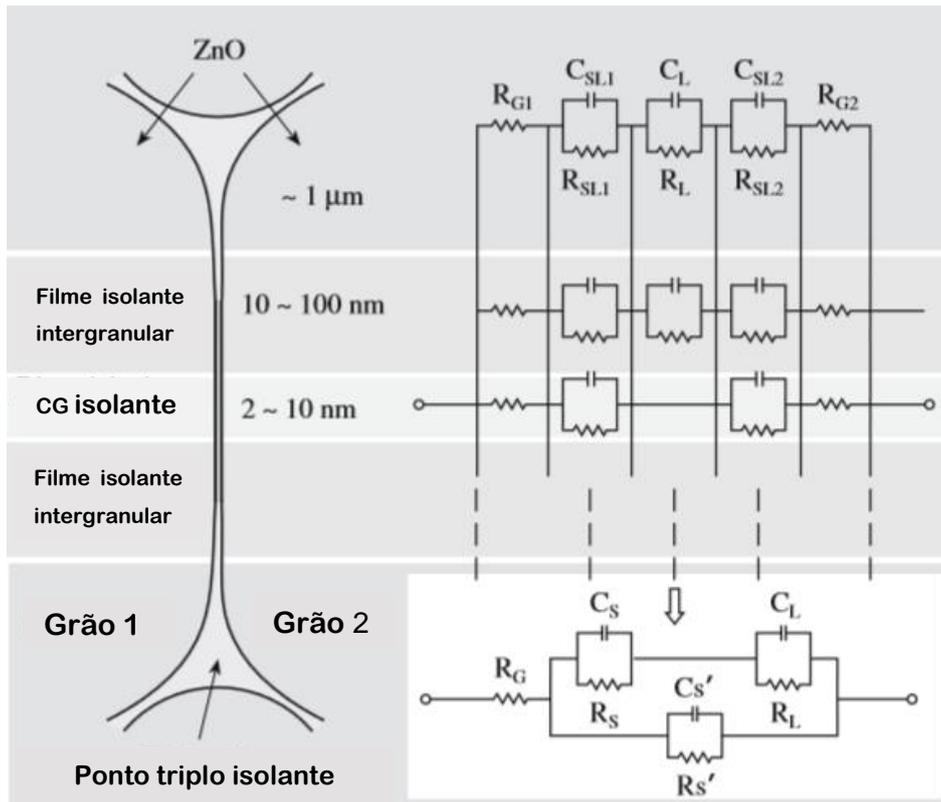


Figura 10: correlação entre o caminho do elétron na microestrutura com um circuito equivalente (CARTER; NORTON, 2013)

Regiões de pontos triplos, onde há a maior parte da corrente de fuga, são representadas pelo resistor e o capacitor em paralelo, evidenciando que um caminho que permita a condução de corrente pode ser formado, por menor que seja. Nos contornos de grão finos, onde a corrente de fuga é desprezível, são representados por um resistor e um capacitor em série. Na realidade, na região de pré-ruptura, a maior parte da corrente de fuga é capacitiva (o valor da corrente resistiva é desprezível). Apesar disso, a condutividade resistiva é crítica para o sistema, pois gera aquecimento por efeito Joule alterando as propriedades do varistor. Além disso, a componente resistiva aumenta significativamente com o aumento da temperatura, voltagem aplicada e corrente, enquanto a capacitiva fica praticamente inalterada. Portanto, a condutividade resistiva, ainda que não tão expressiva, deve ser um fator de preocupação ao se utilizar um varistor.

Na Figura 10 acima, R_G é a resistividade dos grãos, R_{sl} e C_{sl} são a resistência e capacitância das interfaces entre o grão e os contornos, e R_l e C_l a resistência e capacitância das fases intergranulares. $R_l > R_{sl} > R_G$.

A Figura 11 ilustra caminhos típicos que o elétron pode percorrer dentro da estrutura, sempre os trechos de menor impedância são os preferenciais (percursos que passem pela menor quantidade de fases isolantes possíveis). Assim, quanto mais heterogênea for essa microestrutura, maior o fluxo de elétrons que passa por um caminho específico durante sua condução, resultando num aquecimento desigual do bloco, acarretando falhas por descontrole térmico ou perfuração. (EDA; IGA; MATSUOKA, 1980)

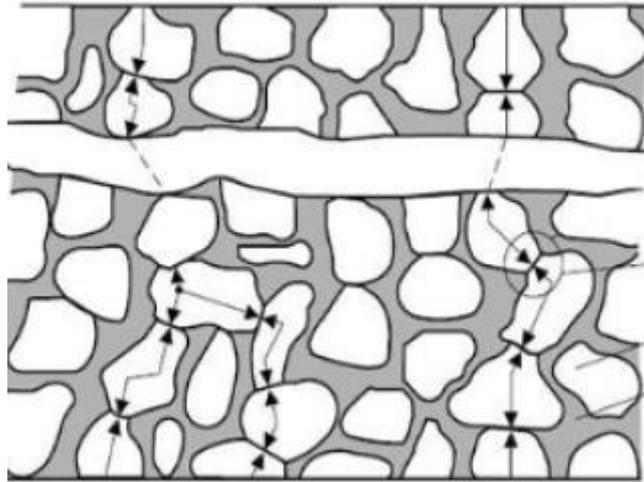


Figura 11: Caminhos percorridos pelos elétrons na microestrutura (ABDUL-MALEK, 2009)

2.5. Degradação e falha em cerâmicas varistoras

O uso prolongado de varistores e defeitos de fabricação fazem com que deixem de proteger o circuito, correndo o risco de dano ao sistema elétrico. É necessário conhecer os principais problemas presentes para poder evitá-los. A inspeção de equipamentos de proteção, especialmente para sistemas de potência e em para-raios, previne eventuais falhas, evitando acidentes e maiores prejuízos. A microestrutura é uma das principais responsáveis pelo bom funcionamento do VDR na medida em que quanto mais homogênea for a microestrutura menos sujeito a falhas estará o material.

É necessário fazer a distinção entre a pastilha varistora e os equipamentos de proteção que as utilizam.

Existem fatores de degradação de origem interna, macroscópicos e também de origem externa, na microestrutura (DE FRANCO, 2008; SILVEIRA, 2009). Como origem externa, que afetam o sistema que encapsula o varistor é possível citar:

Infiltração de umidade: falhas na vedação ou trincas no invólucro fazem com que a umidade atmosférica penetre o para-raios e alcance as pastilhas de óxido metálico. A absorção de umidade aumenta a corrente de fuga e diminui a capacidade de absorção de energia, reduzindo o tempo de serviço e aumentando o risco de falha do varistor. Segundo DE FRANCO (2008), a perda de estanqueidade é uma das principais causas para a falha dos para-raios.

Contaminação dos invólucros: a contaminação dos invólucros pela deposição de umidade, poeira ou sais gera uma heterogeneidade da rigidez dielétrica ao longo do para raios. É possível que ocorram descargas internas que modificam a composição dos gases no interior da estrutura dos para-raios (ao formar HNO_3), deteriorando os blocos varistores.

Mal dimensionamento dos varistores: varistores submetidos a surtos muito maiores aos do máximo especificado pelo fabricante podem fraturar o/ou queimarem, acarretando a perda do equipamento.

De acordo com FURTADO (2005) e M. BARTKOWIAK (1998) pode-se separar os tipos de falhas internas, que afetam as pastilhas varistoras, em três modos diferentes: perfuração elétrica, fratura térmica e descontrole térmico (*thermal runaway*), todas as falhas oriundas de um calor excessivo e distribuído de forma não-homogênea.

Passagem de corrente e temperatura são interdependentes, uma vez que o aquecimento por efeito Joule eleva a temperatura. Varistores sempre possuem algum grau de heterogeneidade, mesmo que seja por uma simples diferença entre tamanhos de grão. Há de se destacar que quanto maior o tamanho do bloco cerâmico, mais fácil é de se encontrar heterogeneidades. Quando os elétrons percorrem um caminho preferencial através da estrutura, geram um aquecimento mais intenso localmente. Caso esse aquecimento localizado seja muito pronunciado, a estrutura intergranular pode se fundir ao longo desse caminho dando origem à perfuração. Varistores à base de bismuto são mais suscetíveis a esse fenômeno, já que o Bi_2O_3 é mais instável e tem menor ponto de fusão.

A degradação está ligada a nível atômico a uma redistribuição de cargas na barreira de Schottky, como explicado por TADA (2010): o zinco intersticial do bulk do cristal migra em direção ao contorno de grão, enquanto o oxigênio iônico evapora. Tal processo gera uma neutralização de cargas, reduzindo assim a altura da barreira potencial.

A degradação dos blocos varistores leva a um aumento da corrente de fuga, que por sua vez piora seu desempenho, de forma que na próxima solicitação há uma menor capacidade de resistir ao transiente, levando a uma maior degradação e aumentando ainda mais sua corrente de fuga, sucessivamente até que sua proteção deixe de ser efetiva, acarretando a perda do VDR.

É possível verificar duas formas de danos no varistor: uma decorrente de altíssimos valores tensão ou de corrente durante um curto período de tempo, oriundos de descargas atmosféricas, por exemplo, e outra gerada por transientes de longa duração, os quais fazem uma corrente atravessar o varistor por muito tempo. No primeiro caso, se a peça não possui capacidade suficiente de absorver energia, as tensões geradas pelo súbito fluxo de calor causam a ruptura do bloco. No segundo caso, uma solicitação por um longo período de tempo acarretará um aquecimento não-homogêneo através do bloco devido as condições esclarecidas anteriormente. Após o aquecimento exacerbado, é possível que ocorra uma fusão parcial na peça, sendo possível observar uma perfuração pontual que atravessa o VDR(M. BARTKOWIAK, 1998).

2.6. Processamento de cerâmicas varistoras

O processamento dos materiais cerâmicos exige maior controle em cada etapa em comparação aos demais materiais. São necessários diversos cuidados para formar cerâmicos de alta qualidade, como granulometria específica, controle das impurezas e da composição química dos pós, atmosfera controlada, entre outros. Adicionalmente, no caso dos cerâmicos, após a formação da peça é necessário realizar uma queima (sinterização) do corpo verde. A seguir serão discutidas com mais detalhes cada etapa do processo. A Figura 12 mostra uma rota típica de processamento dos varistores.

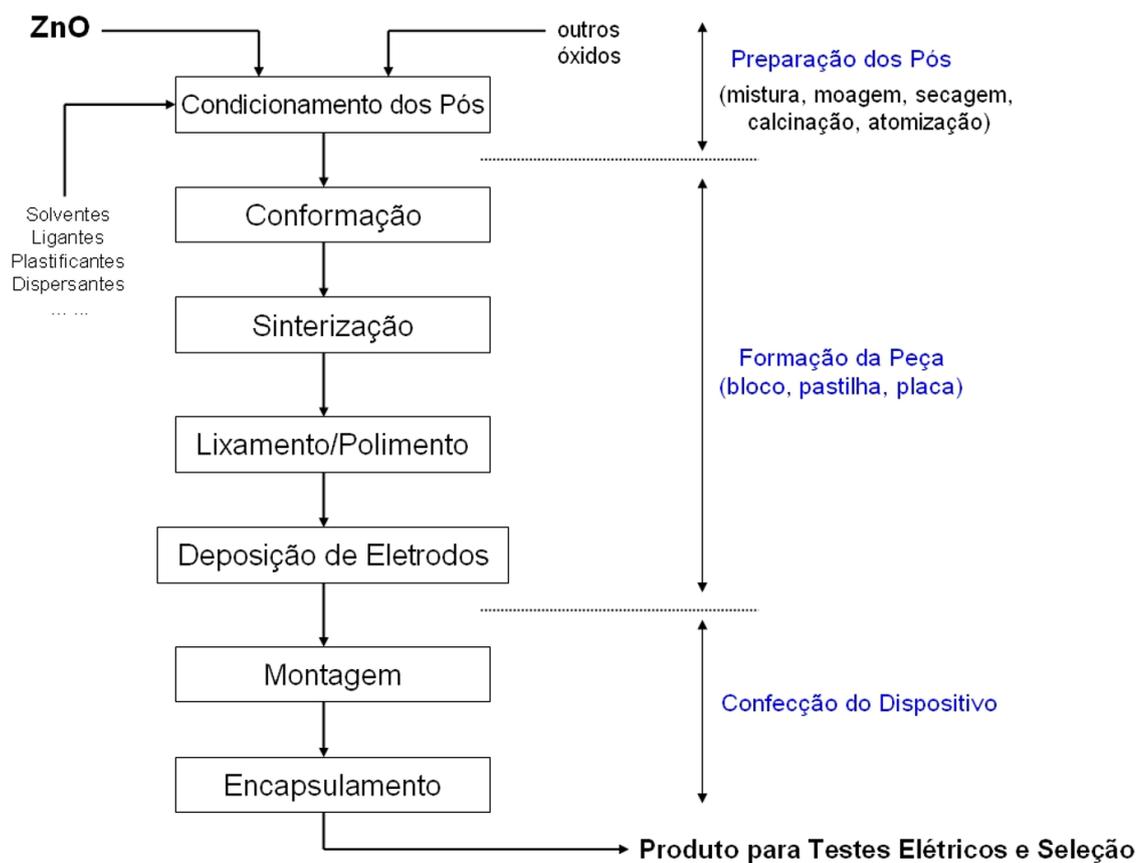


Figura 12: rota de processamento de peças cerâmicas varistoras(FURTADO, 2015)

O primeiro passo para a preparação das pastilhas varistoras é a moagem, a fim de atingir a granulometria desejada dos pós de óxido e homogeneizar a mistura dos aditivos. A distribuição ótima do tamanho de partículas (tamanho pequeno e com pouca variação) é essencial para que haja uma melhor densificação durante a etapa da sinterização, reduzindo a porcentagem de poros no produto final. O processo é feito, geralmente, por

um moinho de bolas a úmido. Como a pureza do composto é essencial para as propriedades dos cerâmicos, as bolas do moinho são feitas de zircônia, a fim de não contaminar a batelada. As paredes do moinho também são feitas de material inerte, e água destilada sem nenhum íon presente é utilizada. Contaminantes nos pós cerâmicos causam heterogeneidades durante a sinterização prejudicando as propriedades do produto final.

Posteriormente é feita a mistura do pó de óxido de zinco com os outros constituintes.

A formulação química usual do varistor, proposta inicialmente por MATSUOKA (1971) em frações molares, é 96,5% de ZnO, 1% de CoO, 1% de Sb₂O₃, 0,5% de Bi₂O₃, 0,5% MnO e 0,5% Cr₂O₃. Ainda hoje o conhecimento sobre a formulação é empírico. Contudo, diversos estudos revelam os efeitos de cada elemento adicionado. É possível citar o que cada composto faz para alterar as características do VDR(EDA, 1989; FURTADO, 2005; GUPTA, 1990; LEVINSON, 1986):

- Bi₂O₃, Pr₆O₁₁, BaO, SrO - Formam a estrutura básica, isolando (evitando contato entre grãos) e homogeneizando a distribuição de tamanhos dos grãos de ZnO e fornecendo elementos para compor a formulação dos contornos de grão, essencial para o efeito varistor;

- Sb₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, MgO - Estabilizam as características elétricas. Sb ajuda no controle de grão roubando Zn para formar as fases espinélicas, que por sua vez impedem fisicamente o crescimento dos grãos de ZnO. Cr₂O₃ inibe o crescimento de grão e reduz a corrente de fuga;

- CoO, MnO, Al₂O₃ - melhoram as propriedades não-ôhmicas formando os estados interfaciais. O CoO também impede o Bi₂O₃ de evaporar durante a sinterização (ASOKAN; FREER, 1990) e reduz a temperatura do eutético do varistor com Pr₆O₁₁ como formador (CHUN; MIZUTANI, 2001);

- Nd₂O₃ - além de aumentar o coeficiente α (aumentando a altura da barreira de potencial)(JIANG et al., 2013), piora a difusão do ZnO, impedindo o crescimento de grão melhorando a densificação(WANG; TANG; YAO, 2010), e abaixa a corrente de fuga(NAHM; PARK; YOON, 2000)

- TiO₂, BaO, Al₂O₃ – aceleram o crescimento de grão.

O manganês se encontra nos estados iônicos Mn²⁺ e Mn³⁺ na rede cristalina do material, servindo para o controle da concentração de lacunas de oxigênio e como receptores de elétrons, liberados na formação dessas lacunas, evitando que subam para a

banda de condução. O cobalto e o cromo desempenham papéis semelhantes ao manganês, mas perdem eficácia na ausência deste (MOULSON; HERBERT, 2003). Elementos do grupo III como o alumínio e o gálio aumentam a condutividade dos grãos de óxido de Zinco.

Cada substância utilizada na formulação dos varistores pode desempenhar mais de uma função, podendo melhorar uma propriedade ao mesmo tempo que prejudica outra. Dessa forma, encontrar uma composição que otimize todas as propriedades e minimize todos os efeitos deletérios é uma tarefa quase impossível. A “fórmula ideal” ainda está longe de ser desvendada pela ciência.

Seguindo a cadeia produtiva, a atomização da mistura preparada é feita pelo processo de *spray drying*. O processo produz aglomerados dos pós com os aditivos que possuem boas características reológicas, facilitando os processos de conformação e aumentando a densificação do produto final. Ligantes como álcool polivinílico podem ser utilizados para facilitar o processo seguinte de prensagem, e são evaporados antes da sinterização.

Em seguida, é feita a prensagem do material, com pressões da ordem de centenas de MPa. A etapa de prensagem é a compactação do pó cerâmico no formato desejado, originando o corpo verde. As pastilhas são conformadas em diversos tamanhos, conforme a necessidade: Pastilhas de maior diâmetro adequam um maior fluxo de corrente, apropriado para aplicações de maior escala. Pastilhas de maior espessura possuem maior CAE e tensão de chaveamento, ideal em para-raios e linhas de transmissão. Por outro lado, pastilhas menores estão presentes na eletrônica, que trabalha em regimes muito menores de tensão e corrente. Para testes experimentais as pastilhas têm dimensões de 26mm de diâmetro e 2mm de espessura. Outra forma de processamento é a moldagem por fita (*tape casting*), sendo possível a construção de varistores no formato de *chip*. Quando o elemento formador é Bi_2O_3 não é possível criar varistores como *chip*, na medida em que o óxido de bismuto irá reagir com os contatos metálicos (eletrodos), estragando o produto final (FURTADO, 2005; NAHM, 2004). Tal fato novamente reitera as diversas vantagens de se utilizar o óxido de praseodímio como elemento formador.

Após a conformação, a pastilha segue para a sinterização, uma das etapas mais importantes de todo o processo. A sinterização consiste em realizar a queima do corpo verde, a fim de consolidá-lo e para que se forme a estrutura necessária para adquirir as

propriedades desejadas. Quanto menos densificado o varistor, pior sua estabilidade e vida útil.

A sinterização é, comumente, realizada na presença de fase líquida, devido à formação de eutéticos de Bi_2O_3 ou Pr_6O_{11} com o óxido de zinco, abaixando o ponto de fusão. O óxido de bismuto funde a cerca de 825°C , sendo esse um dos fatores de sua instabilidade e volatilidade durante o processamento (CHUN; MIZUTANI, 2001). As principais variáveis a serem consideradas são o tempo e a temperatura de sinterização e a atmosfera do forno. Como visto nos trabalhos de GUPTA (1990) e NOBREGA; MANNHEIMER (1996), um maior tempo e temperatura de sinterização fazem com que os tamanhos de grão do ZnO cresçam de forma exagerada, prejudicando as propriedades do material. A atmosfera de puro oxigênio é favorável sobre a de ar, pois retarda o crescimento de grão e melhora a densificação. Esse fato pode ser atribuído a uma limitação da condução dos íons de oxigênio pela superfície da rede quando há excesso de oxigênio, reduzindo a cinética difusional do elemento. Uma maior pressão de oxigênio aumenta a concentração de vacâncias de zinco nos contornos de grão, acentuando a concentração de buracos nos contornos de grão da camada de depleção, essencial para melhorar as propriedades não ôhmicas do varistor. A tabela 2 mostra como as propriedades do varistor mudam de acordo com as condições de sinterização:

Tabela2: tamanho médio de grão, densificação, coeficiente alfa e tensão de chaveamento para diferentes condições de sinterização em varistores de ZnO. Adaptado de NOBREGA; MANNHEIMER (1996)

Tempo, temperatura e atmosfera de sinterização	Tamanho de grão(μm)	Densidade relativa(%)	Coeficiente de não linearidade α	Tensão de chaveamento
1100°C, 1 h, ar	4,57	90	41	700
1100°C, 2 h, ar	5,80	89	30	616
1200°C, 1 h, ar	6,40	93	38	50
1200°C, 2 h, ar	8,00	94	39	400
1300°C, 1 h, ar	8,89	92	40	360
1300°C, 2 h, ar	11,00	87	5	290
1100°C, 1 h, O_2	4,59	96	49	730
1100°C, 2 h, O_2	5,66	98	68	565
1200°C, 1 h, O_2	5,18	97	68	636
1200°C, 2 h, O_2	6,72	98	59	476
1300°C, 1 h, O_2	6,08	92	16	440
1300°C, 2 h, O_2	7,80	94	20	330

Esse estudo mostrou que:

-As amostras que ficaram mais tempo e a uma maior temperatura de sinterização acabaram com maior tamanho de grãos, e por consequência, piores propriedades varistoras;

-A atmosfera de puro oxigênio favorece uma maior densificação das amostras;

-Menores tamanhos de grão produzem maiores tensões de chaveamento;

Tais conclusões corroboram com o embasamento teórico redigido anteriormente.

Em seguida, a pastilha varistora passa por um processo de lixamento e polimento, para que os contatos metálicos tenham melhor aderência na superfície. Os eletrodos são depositados sob as superfícies paralelas, e uma camada isolante é aplicada por todo seu perímetro, para evitar condução de corrente na superfície. As pastilhas são então agrupadas em série em função do projeto. Mais varistores empilhados aumentam a escala da proteção (mais quilovolts), em se tratando de aplicações em larga escala. Por fim o varistor é encapsulado em um invólucro de porcelana ou polimérico e instalado no sistema o qual deve ser protegido.

3. Materiais e métodos

O aspecto experimental do trabalho desenvolvido consiste em produzir pastilhas de material varistor em diferentes condições de sinterização e, através de técnicas de análise de imagens, avaliar sua microestrutura. A microscopia feita nas peças permite medir os parâmetros físicos mais importantes para o desempenho do varistor: o tamanho médio de grãos, fração de poros, distribuição da fase secundária e as características estruturais dos contornos de grãos. Como discutido na revisão bibliográfica, quanto menor o tamanho médio de grãos, melhor o desempenho. Quanto mais densificado, ou seja, menor a fração de poros, menor a perda de propriedades e maior sua estabilidade eletrotérmica (acarretando o aumento da vida útil do material). Quanto mais finamente distribuídas as fases secundárias estiverem pelos contornos de grão, melhor a não-linearidade apresentada.

3.1. Produção das pastilhas

As pastilhas varistoras foram produzidas utilizando apenas 4 substâncias básicas: ZnO, Pr_6O_{11} , Co_3O_4 e Nd_2O_3 . Vale ressaltar que varistores comerciais utilizam formulações mais complexas, incluindo outros compostos e diferentes composições/formulações. As proporções de cada elemento utilizadas (em mols) foram

escolhidas baseando-se nas porcentagens mais comuns e eficientes já estudadas nos laboratórios de pesquisa, de maneira simplificada. A formulação básica foi, em mols, portanto: 98% ZnO, 0,5% Pr₆O₁₁, 1% Co₃O₄, 0,5% Nd₂O₃. A seguir, os cálculos realizados para obter as massas de cada componente da mistura.

Antes de ser pesado, contudo, o óxido de neodímio teve passar por um tratamento térmico de calcinação, com o intuito de remover umidade. O Nd₂O₃ foi ao forno a 500 °C por um período de tempo de 30 minutos. Ocorre uma mudança de cor no composto, de um leve tom rosado para azul-claro, evidenciando que de fato o excesso de água foi evaporado. Posterior à calcinação, a fim de evitar aglomerados, o Nd₂O₃ foi levado ao gral de ágata antes de se juntar aos outros compostos da mistura.

Em seguida, cada componente foi pesado individualmente, procurando aproximar-se ao máximo do que foi calculado anteriormente. Abaixo, na Tabela 3, os valores pesados para cada substância:

Tabela 3: valores pesados de cada substancia

Substância	Massa(g)
ZnO	8,9668
Pr₆O₁₁	0,5778
Nd₂O₃	0,1894
Co₃O₄	0,2713

Após pesados, os constituintes foram misturados e homogeneizados num gral de ágata utilizando álcool isopropílico como meio de mistura. Por cerca de duas horas esse processo perdurou. Posteriormente essa batelada foi levada ao moinho de bolas de zircônia do Cepel, a fim de homogeneizar melhor a mistura. A mistura foi seca em uma estufa a cerca de 120°C durante 12 horas. Em seguida, foi realizado um tratamento de calcinação a 750°C por duas horas a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Uma análise por difração de raios-X foi feita no pó, e os picos indexados. A mistura foi guardada no dessecador, concluindo assim a fase inicial de produção do varistor.

A segunda etapa do processo foi a produção das pastilhas. Cada pastilha foi pesada individualmente e prensada. Para cada temperatura de sinterização foram feitas duas pastilhas, totalizando 6. A prensagem foi feita na prensa hidráulica uniaxial Bovenau modelo P10 ST, com força aplicada de cerca de 0,6 Toneladas, equivalente a uma pressão de 44,35 MPa. Medidas de diâmetro altura e massa foram tomadas no corpo verde e

posterior a sinterização, sendo possível dessa forma calcular a densificação teórica e uma eventual perda de massa.

As pastilhas foram então levadas ao forno Analógica modelo AN1509. O ciclo térmico usado na etapa de sinterização constituiu de uma rampa de aquecimento de 5°C/min, seguida de um patamar de uma hora nas temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C respectivamente. Após a sinterização as pastilhas foram resfriadas dentro do forno e armazenadas em dessecador.

3.2. Caracterização das pastilhas

3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise de MEV foram preparadas amostras da seção transversal das pastilhas (Devido ao seu pequeno tamanho, não foi possível fraturar as peças para expor uma superfície interna, sendo necessário lixá-las). As amostras foram lixadas pelas lixas de gradação 320, 400, 600 e 1000 e polidas com pasta de diamante com granulometria de 3 e 1 micrometros. Uma pastilha foi perdida nesse processo (a de 1250°C). As análises de MEV foram realizadas no microscópio Vega Tescan 3LMV com voltagem de aceleração do feixe de 20 kV e as imagens obtidas utilizando o detector de elétrons retroespalhados. Não foi necessário metalizar as amostras, visto que os grãos de ZnO têm condutividade adequada nem foi necessário fazer a análise em baixo vácuo. Foram tomadas imagens em aumentos de 200, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 vezes. Para revelar os contornos de grão da microestrutura, um ataque térmico foi submetido às pastilhas. Esse tratamento consistiu em submeter as amostras a uma temperatura de 50°C abaixo da temperatura de sinterização (1200, 1250, e 1300 respectivamente) por um tempo entre 1 e 2 minutos, seguido de resfriamento ao ar. Novamente as pastilhas foram analisadas no MEV em aumentos de 1000, 2000, 5000 e 10000 vezes.

3.2.2 Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS)

Com o intuito de checar a composição das fases presentes no material foram realizadas análises de EDS, pontuais e de mapeamento em dois equipamentos diferentes: o primeiro, o Vega Tescan 3LMV, mesmo das análises de MEV e o segundo o Jeol jsm 6460lv

3.2.3 Difração de raios-X (DRX)

As pastilhas após sinterizadas foram analisadas através do DRX utilizando o difratometro Bruker 08 Discovery. Para o ensaio, foram tomadas medidas com passo de $0,02^\circ$, numa faixa de 10 a 80° em 2θ . A radiação usada foi a do $\text{CuK}\alpha$.

3.3. Análise das imagens

Após serem coletadas, as imagens foram analisadas pelo software ImageJ. Através da técnica de binarização por limiar (*threshold*) contida no programa, é possível obter um histograma de distribuição percentual de tonalidades da imagem. Com essa ferramenta é possível contabilizar a porcentagem de fases presentes na estrutura, na medida em que fases ricas em óxido de Praseodímio apresentam contraste mais claro na imagem de MEV, enquanto as de óxido de Zinco, escuras. Dessa mesma maneira também é possível estimar a fração de poros. Esse método foi aplicado em todas as imagens obtidas. Para cada aumento foi feita uma média da fração de poros e de fases secundárias. A imagem 13 exemplifica a aplicação do *threshold* pelo ImageJ (Schneider, C. A.; Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W., 2012).

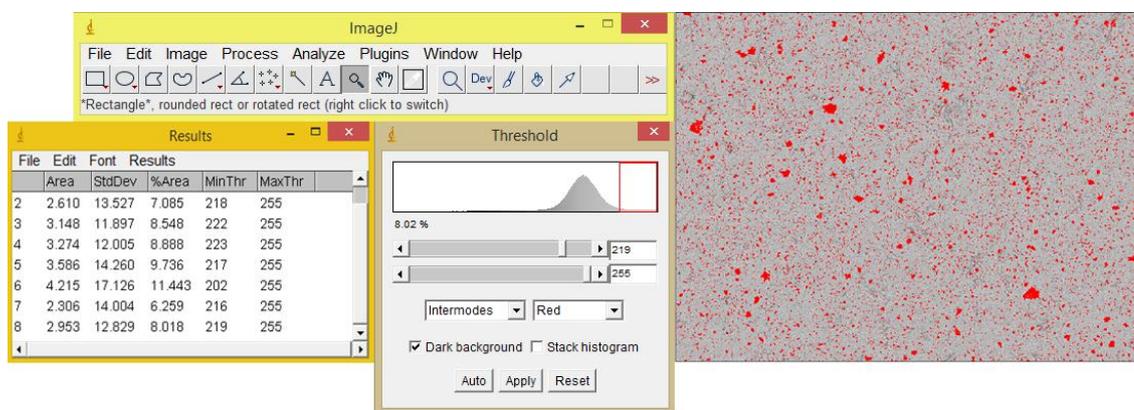


Figura 13: exemplo método *threshold* contabilizando fases secundarias. A aba do programa *threshold*, no meio, mostra em que faixa de tonalidade de cinza estão as fases claras, coloridas em vermelho pelo programa. À esquerda os resultados das medidas do método. Acima, a janela do software ImageJ. À direita, uma imagem analisada, com as fases claras detectadas e expostas em vermelho pelo software.

Quanto ao tamanho médio de grãos, a forma utilizada para medi-los foi traçando uma linha de tamanho definido e contando quantos grãos são atravessados por essa linha. O tamanho médio de grão é dado pelo comprimento da linha dividido pelo número de grãos interceptados. Para cada magnificação foram traçadas 10 linhas de forma aleatória e tomadas uma média. Em seguida uma média para cada aumento. A Figura 14 mostra

como foram tomadas as medidas de tamanho de grão. O software converte o número de pixels da linha traçada em micrometros ao se ajustar a escala.

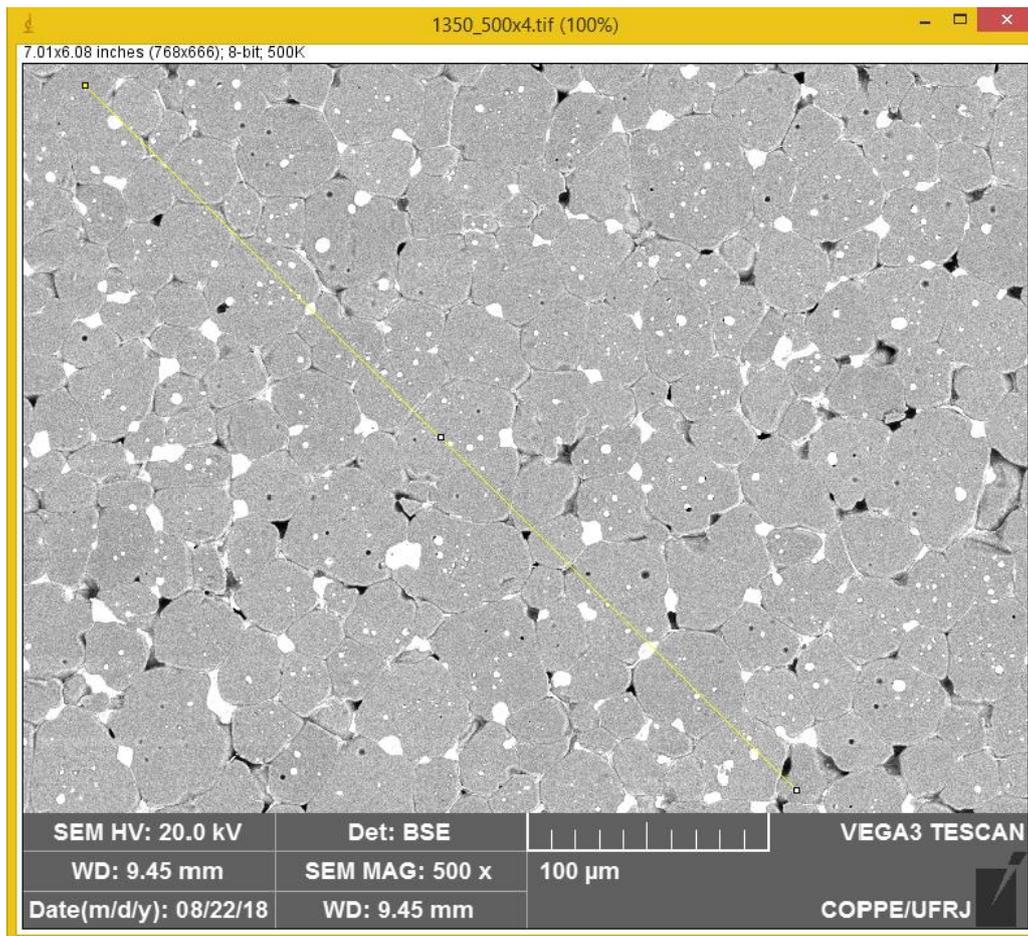


Figura 14: Exemplo de medida de tamanho de grão no ImageJ em amostra sinterizada a 1350°C e aumento de 500x. A linha construída tem comprimento de 769,16 pixels, o que corresponde a 412,42 micrometros e passa por 17 grãos. Dessa forma, o tamanho médio dos grãos é de 24,26 micrômetros.

4. Resultados

As Tabelas 4 e 5 apresentam as dimensões das pastilhas para cada amostra analisada antes e após a sinterização respectivamente. A altura, o diâmetro e massa foram medidas, enquanto o volume e a densidade geométrica calculados.

Tabela 4: valores de massa e volume medidos e densidade relativa das pastilhas antes da sinterização

	Verde			
Pastilha	vol(mm ³)	m(g)	ρ (g/cm ³)	Dens. Relativa
1250°C	139,99	0,45	3,23	0,56
1250°C	148,42	0,47	3,17	0,55
1300°C	161,90	0,51	3,14	0,55
1300°C	157,74	0,49	3,12	0,55
1350°C	140,21	0,45	3,18	0,55
1350°C	130,36	0,40	3,07	0,54

Tabela 5: valores de massa e volume medidos e densidade relativa após a sinterização

	Sinterizado				
Pastilha	vol(mm ³)	m(g)	ρ (g/cm ³)	Dens. Relativa	Média
1250°C	82,85	0,45	5,39	0,94	0,93
1250°C	88,39	0,46	5,25	0,92	
1300°C	93,58	0,50	5,36	0,94	0,92
1300°C	93,00	0,49	5,22	0,91	
1350°C	75,49	0,43	5,65	0,99	0,95
1350°C	71,77	0,38	5,23	0,91	

É possível notar que as densidades das pastilhas aumentam de cerca de 55% do valor teórico para densidades acima de 92% do valor teórico após a sinterização. O valor de densidade usado como base de comparação foi de 5,73g/cm³, calculado pela média ponderada das densidades de cada substância precursora. As densidades das pastilhas sinterizadas a 1250°C e 1300°C foram bem próximas, enquanto as de 1350°C ficaram um pouco acima das anteriores. A densidade obtida foi inferior às observadas por NAHM (2001) e ALLES et al. (1993), que obtiveram densidade do sinterizado acima de 99%. Os valores de densidade são muito elevados, sendo que no artigo de Alles a sinterização durou 4 horas e no artigo de Nahm uma composição diferente foi utilizada, o que pode explicar o motivo dessa diferença de densificação.

A Tabela 6 a seguir apresenta os valores dos tamanhos de grão de cada imagem tomada. As medidas foram feitas nos aumentos de 500x para as amostras sinterizadas a 1350°C, 1000x e 2000x nas amostras de 1300°C e 2000x e 5000x nas amostras de 1350°C.

Tabela 6: média dos tamanhos de grão das imagens

Amostra/aumento	Média(μm)	Desvio padrão
1350°C-500x	22,31	2,35
1300°C-1000x	5,61	0,57
1300°C-2000x	4,87	0,53
1250°C-2000x	2,48	0,24
1250°C-5000x	2,36	0,25

Como é possível observar o tamanho médio de grãos dobrou de tamanho de 1250°C para 1300°C e foi quatro vezes maior em 1350°C do que em 1300°C. Essa diferença de tamanho de grãos pode ter efeito significativo no comportamento varistor do material em razão da dependência da tensão de chaveamento com o tamanho de grão conforme expressa pela Equação 16(HOUABES; METZ, 2007). Segundo a mesma, a tensão de chaveamento pode ser estimada em função do tamanho médio de grãos (D) e a espessura do varistor (d).

$$V_r = 3d/D \quad (16)$$

Essa relação leva em conta a diferença de tensão microscópica entre grãos adjacentes (de 3 Volts) para deduzir a diferença macroscópica entre as duas faces da pastilha varistora. Utilizando a altura medida das pastilhas após a sinterização como valor de d e o tamanho médio de grãos calculados, é possível estimar por quantos grãos os elétrons atravessam, considerando a tensão de chaveamento entre grãos de cerca de 3 Volts. De tal forma, a tensão de chaveamento estimada foi de cerca de 5000V, 2500V e 500V para as pastilhas sinterizadas a 1250,1300 e 1350°C respectivamente.

Entretanto, essa aproximação de 3 Volts em cada passagem entre grãos não é muito precisa, além do fato de ser impossível para uma pastilha de dimensões tão pequenas ser capaz de resistir a uma tensão tão elevada. Esse resultado dá apenas uma noção qualitativa de qual amostra seria melhor desempenho.

As micrografias de para cada temperatura de sinterização antes e depois do ataque térmico são postas lado a lado para comparação. As figuras 15, 16 e 17 são imagens das amostras de 1250, 1300 e 1350 °C respectivamente:

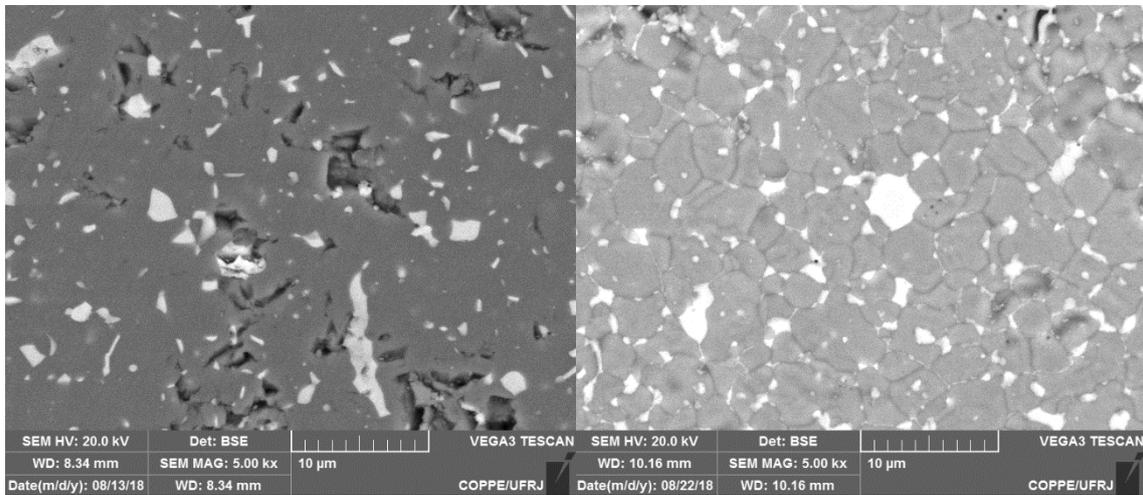


Figura 15: imagens das pastilhas sinterizadas a 1250°C antes (esquerda) e depois (a direita) do ataque térmico. Aumento de 5000x

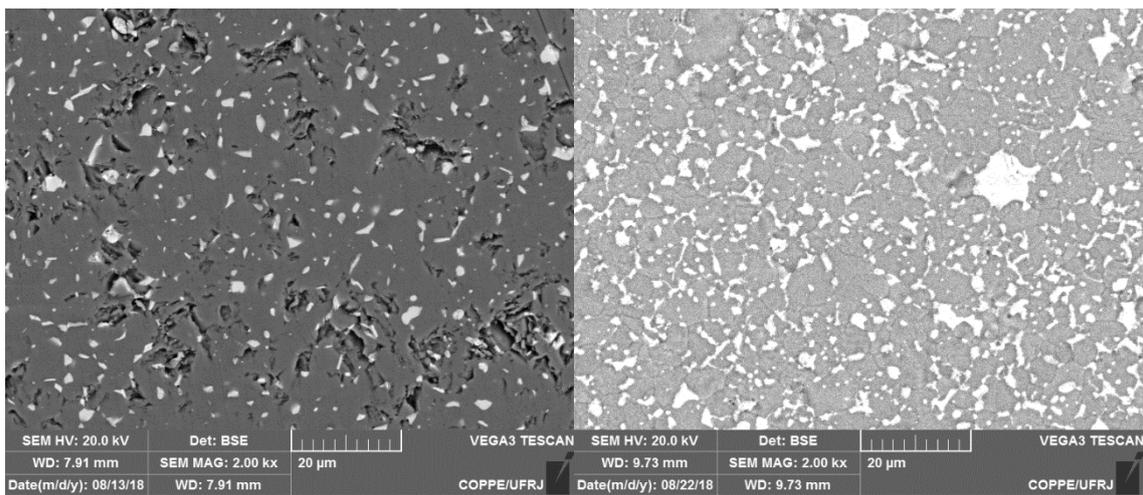


Figura 16: imagens das pastilhas sinterizadas a 1300°C antes (esquerda) e depois (a direita) do ataque térmico. Aumento de 2000x

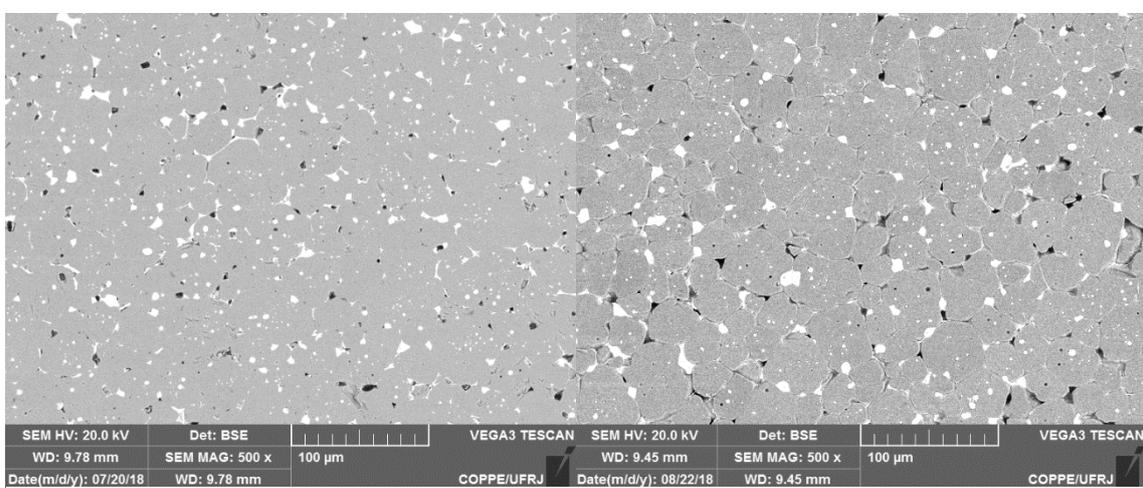


Figura 17: imagens das pastilhas sinterizadas a 1350°C antes (esquerda) e depois (a direita) do ataque térmico. Aumento de 500x

Foi possível notar que após o ataque térmico os contornos de grão foram revelados, sendo possível identificá-los com facilidade. Além disso, a fase secundária se tornou bem mais presente sendo melhor de se enxergar nos contornos, especialmente nas pastilhas sinterizadas a 1250 e 1300 °C. Para uma análise microestrutural mais detalhada, imagens de maiores aumentos são mostradas. Como antes do ataque térmico não era possível enxergar os contornos de grão, as micrografias estudadas a seguir são de após o ataque térmico ter sido realizado.

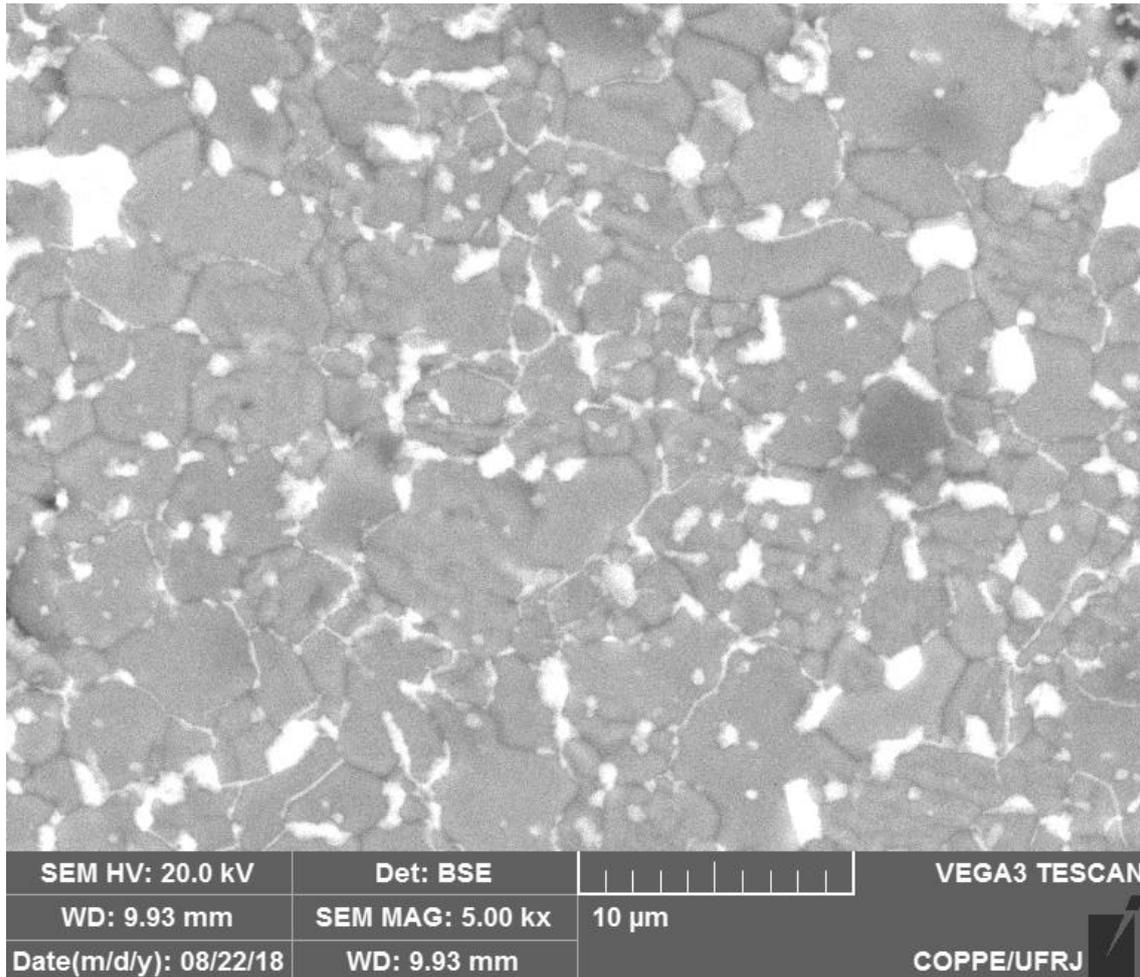


Figura 18 Imagem de amostra sinterizada a 1250°C. Aumento de 5000x

A Figura 18 apresenta a imagem da amostra sinterizada a 1250°C em uma magnificação de 5000x. A fase secundária, de óxido de praseodímio, em branco, aparenta estar heterogeneamente dispersa. Em algumas regiões o praseodímio se aglomera em grandes *clusters*, enquanto em outras se encontra finamente alocado nos contornos de grão e em certas partes não há sua presença nos contornos de grão.

Para o caso da amostra sinterizada a 1300°C, observadas na Figura 19, a fase secundária aparenta estar muito mais pronunciada na superfície da imagem. Os contornos estão envolvidos por uma camada mais espessa do óxido de praseodímio, de aproximadamente 2 micrometros de espessura.

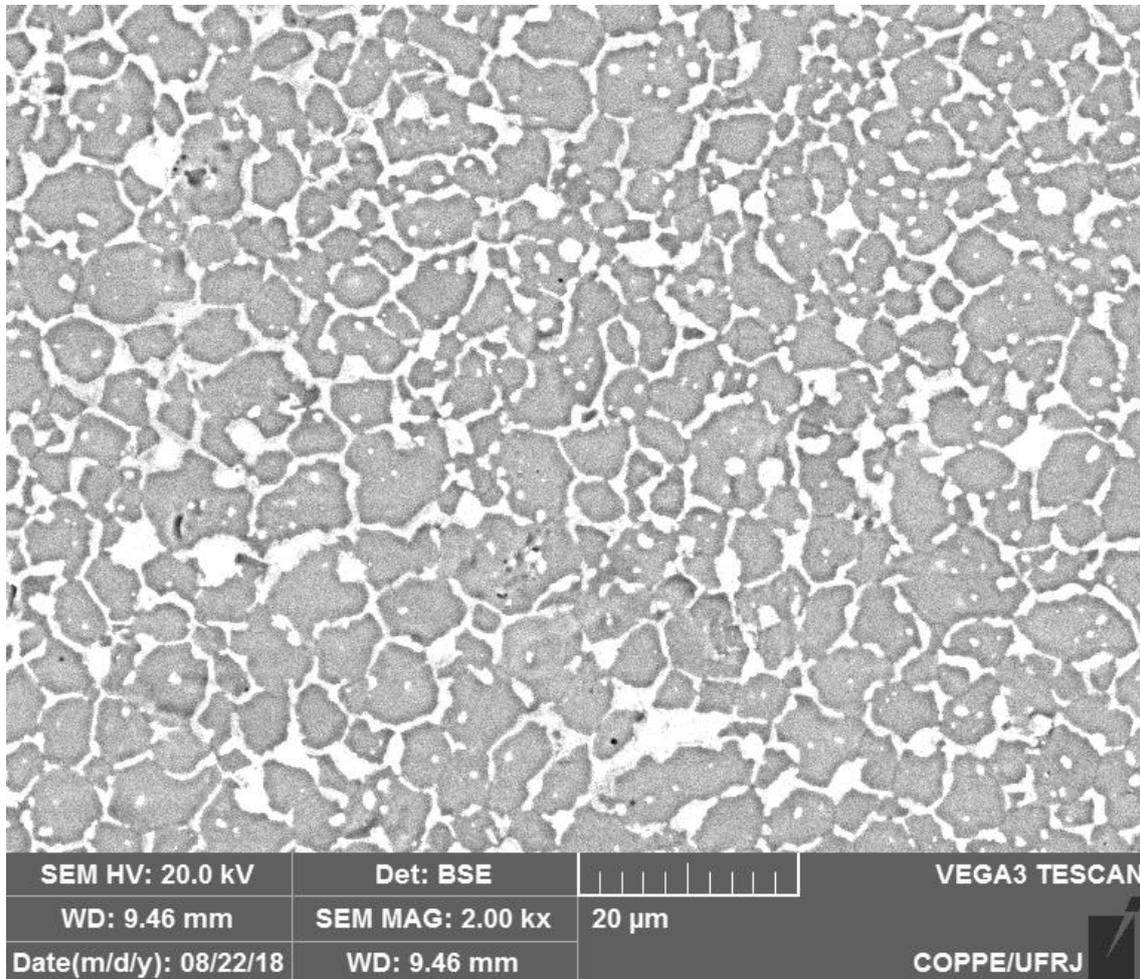


Figura 19 Imagem de amostra sinterizada a 1300°C. Aumento de 2000x

As amostras sinterizadas 1350°C aparentar ser as menos influenciadas pelo ataque térmico. A fase secundária está menos presente, com alguns pontos triplos de Pr_6O_{11} e glóbulos dispersos no interior do grão. Além disso há nas imagens grandes poros localizados em contornos de grão e pontos triplo, que não eram presentes nas outras amostras. A Figura 20 exhibe uma amostra sinterizada a 1350°C.

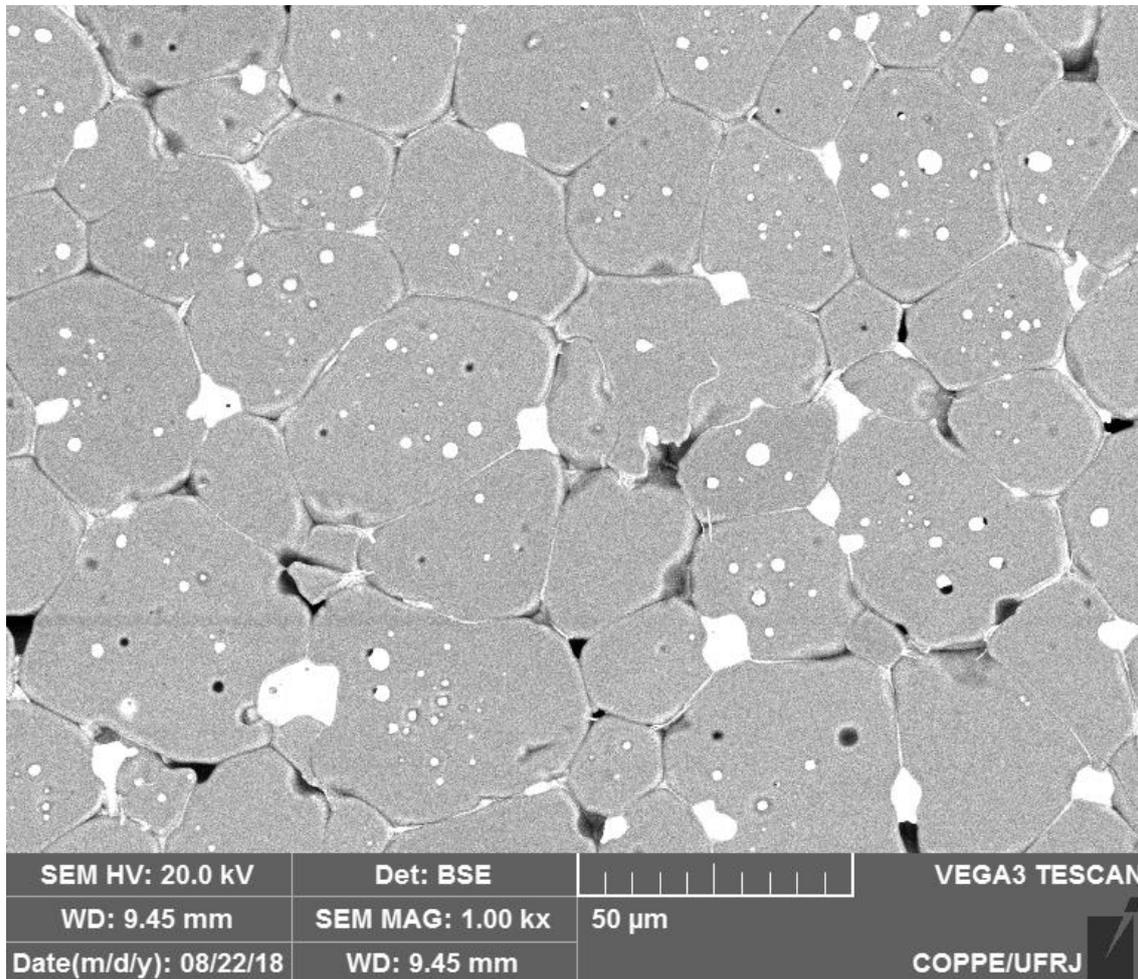


Figura 20 Imagem de amostra sinterizada a 1350°C. Aumento de 1000x

Em questão de desempenho, analisando apenas em termos microestruturais, as amostras sinterizadas a 1250°C aparentam ser as melhores, pela distribuição de fase secundária e pelo tamanho dos grãos. As amostras de 1300°C tem região intergranular muito espessa, fazendo com que a barreira potencial seja muito alta. De acordo com EDA (1989) espessuras de um micrometro são consideradas espessas. Já as amostras de 1350°C têm o maior tamanho de grão e quantidade de poros, sendo, em teoria, as piores. Apesar da fase secundária não estar idealmente distribuída pela estrutura, as amostras de mostram tamanho de grão pequeno, de forma e estarem a par das diversas teses pesquisadas para esse trabalho (ALLES et al., 1993; NAHM, 2001).

O método de *threshold* foi utilizado para estimar, para cada imagem tomada, a porcentagem de poros e da fase secundária. As medidas das médias serão exibidas em tabelas a seguir:

Tabela 7: fração de poros e fases secundárias das amostras sinterizadas a 1250°C

	1250°C-200x		1250°C-500x	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	1,68	8,71	2,02	8,49
Desvio	0,64	1,97	0,68	1,50
	1250°C-1000x		1250°C-1000x após ataque	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	4,50	8,14	2,13	11,32
Desvio	0,53	0,14	0,28	1,00
	1250°C-2000x		1250°C-2000x após ataque	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	4,79	8,05	1,81	10,78
Desvio	0,81	0,26	0,28	0,53

Tabela 8: fração de poros e fases secundárias das amostras sinterizadas a 1300°C

	1300°C-200x		1300°C-500x	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	2,09	8,30	2,12	8,44
Desvio	0,67	1,30	0,74	1,63
	1300°C-1000x		1300°C-100x após ataque	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	7,66	8,33	1,32	21,15
Desvio	1,44	0,21	0,72	3,54
	1300°C-2000x		1300°C-2000x após ataque	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	7,79	8,26	1,08	23,13
Desvio	1,15	0,40	0,43	3,12

Tabela 9: fração de poros e fases secundárias das amostras sinterizadas a 1350°C

	1350°C-200x		1350°C-500x	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	3,33	6,00	3,25	5,59
Desvio	0,89	0,54	0,98	0,51
	1350°C-1000X		1350°C-1000x após ataque	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	3,46	4,32	2,25	5,90
Desvio	0,89	0,39	1,03	0,31
	1350°C-2000x		1350°C-2000x após ataque	
	%Área poros	%Área secundaria	%Área poros	%Área secundaria
Média	3,58	4,10	1,58	5,10
Desvio	1,24	0,72	0,57	0,82

Nota-se que após o ataque térmico houve um aumento da fração de fase secundária, especialmente nas amostras sinterizadas a 1300°C, enquanto ocorreu uma drástica redução na porcentagem de poros. Há uma grande diferença nos valores encontrados nas frações de poros quando comparados os menores aumentos (de 200x e 500x) com os maiores (de 1000x e 2000x) nas amostras sinterizadas a 1250°C e 1300°C. É possível supor que menores aumentos tenham poros muito pequenos para o ImageJ contabilizar. As amostras sinterizadas a 1350°C não mostraram grande variação, já que possuem tamanho de grão uma ordem de grandeza maior que das outras. A fase secundária não teve grandes mudanças em diferentes aumentos. Com essas informações obtidas é possível concluir que as imagens de menores aumentos e as após o ataque térmico não são apropriadas para quantificar a fração de poros das pastilhas. As imagens que serão usadas para comparação serão as de mesmo aumento das utilizadas para medir o tamanho de grãos.

Devido à diferença de tamanho de grão entre as amostras produzidas a partir de diferentes temperaturas de sinterização, para imagens tiradas a um mesmo aumento, a quantidade de grãos é bem diferente. Para remediar essa diferença, foram comparados lado-a-lado os resultados das amostras de 1350°C com aumento de 500x com os das amostras de 1300°C e 1250°C com aumentos de 2000x e 5000x respectivamente. Isso foi feito num intuito de procurar manter um número próximo de grãos por imagem para melhor compará-las.

Tabela 10: comparações de fração de poros e fases secundárias em diferentes aumentos

	1350°C-500x		1300°C-2000x		1250°C-5000x	
	%Área poros	%Área secundária	%Área poros	%Área secundária	%Área poros	%Área secundária
Média	3,25	5,59	7,79	8,26	4,28	7,94
Desvio	0,98	0,51	1,15	0,40	0,24	0,11

As amostras sinterizadas a 1300°C apresentam a maior fração de poros e de fase secundária e também maiores desvios padrão nas imagens pré- ataque térmico, sendo possível concluir que são as mais heterogêneas. Como esperado, as amostras sinterizadas a uma maior temperatura possuem menor fração de poros, ou seja, maior densificação. As amostras de 1250°C têm o menor desvio padrão sendo as mais homogêneas.

É possível fazer a comparação entre o cálculo da densificação medido e os resultados das porcentagens de poros contados pelo ImageJ. Pode-se assim avaliar se ambos os resultados estão congruentes. A tabela 11 utiliza os resultados da tabela das dimensões e densificação do produto sinterizado (tabela 5), acrescentando os valores da porcentagem de vazios

Tabela 11 Fração de vazios e médias calculadas a partir das medidas de densidade e pelo ImageJ

Pastilha	Densificação (%)	Vazios (%)	Média de vazios	Média de vazios do ImageJ
1250°C	94,06	5,94	7,15	4,65
1250°C	91,64	8,36		
1300°C	93,57	6,43	7,64	7,72
1300°C	91,16	8,84		
1350°C	98,68	1,32	5,00	3,5
1350°C	91,31	8,69		

Comparando com os resultados dessa tabela com as anteriores é possível evidenciar que para as pastilhas sinterizadas a 1250°C a média de vazios medida foi maior que as tiradas pela análise de imagem, que ficaram em média 4,65%, excluindo os valores encontrados nos menores aumentos pelos motivos discutidos anteriormente. As amostras sinterizadas a 1300°C ficaram bem próximas quando comparando as análises em aumentos de 1000x e 2000x, 7,66% e 7,79% respectivamente. Por fim, as pastilhas de 1350°C ficaram levemente acima, visto que as médias tiradas pelas imagens se mantiveram bem constantes, em cerca de 3,5%.

Os resultados do DRX são vistos na Figura 19:

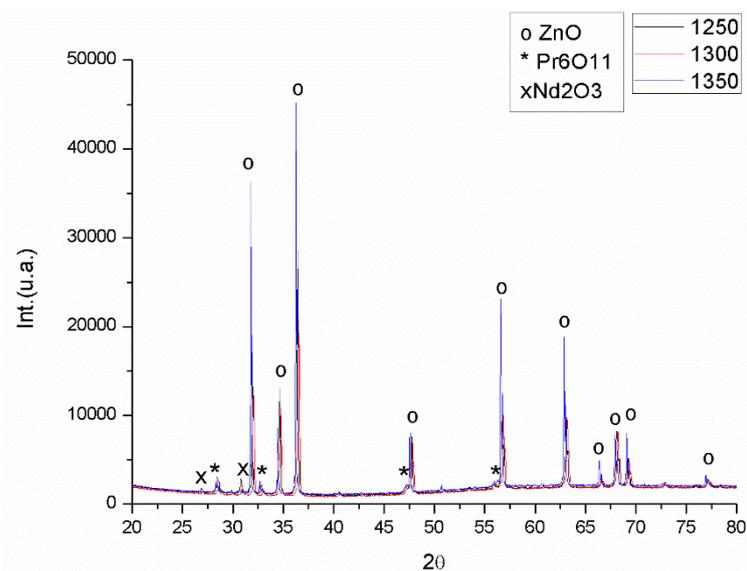


Figura 19: difratograma de raios-X das amostras sinterizadas.

A análise de DRX indicou a presença de óxido de zinco, de praseodímio e de neodímio na estrutura. Ao contrário do esperado, o Nd_2O_3 compôs ativamente a região intergranular (análises de EDS mostram a ausência dele dos grãos de ZnO), uma vez que, se estivesse dissolvido em solução sólida no óxido de praseodímio, não haveriam seus picos presentes no DRX. Não aparecem picos referentes à fase de óxido de cobalto, sugerindo ocorrência de solubilização dessa fase. Houve presença de picos duplos nos picos finais associados ao ZnO . Não se sabe se isso ocorreu por causa do equipamento ou se é mesmo da natureza do pó. Os difratogramas das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas estão deslocados um em relação ao outro. Esse fato pode ser atribuído às amostras estarem em posições diferentes no porta-amostras. Os picos foram indexados usando as fichas *powder diffraction pattern* (PDF) de códigos 00-036-1451(ZnO), 00-042-1121(Pr_6O_{11}), 01-079-9858(Nd_2O_3), 00-042-1467(Co_3O_4).

Os resultados dos EDS são mostrados nas Figuras 20 e 21:

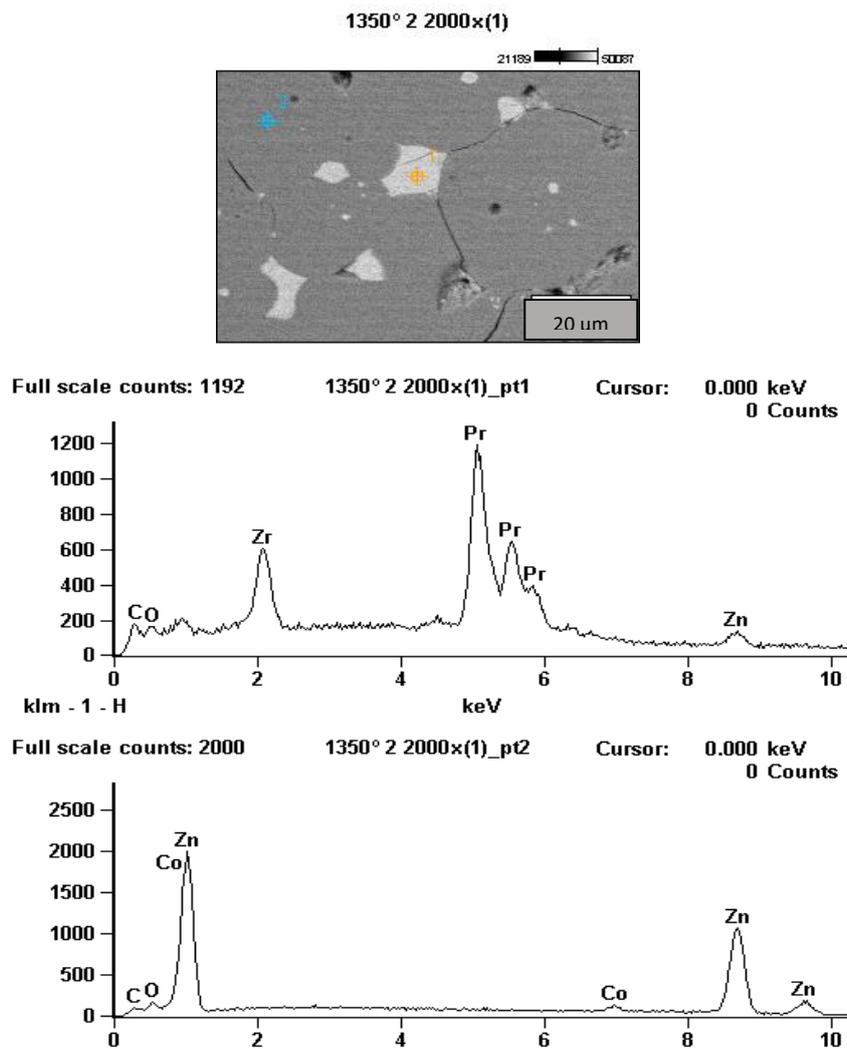


Figura 20: EDS pontual de amostra sinterizada a 1350°C. Espectro de cima é relativo a fase clara (ponto1, em amarelo) e o de baixo é relativo a fase escura (ponto2, em azul)

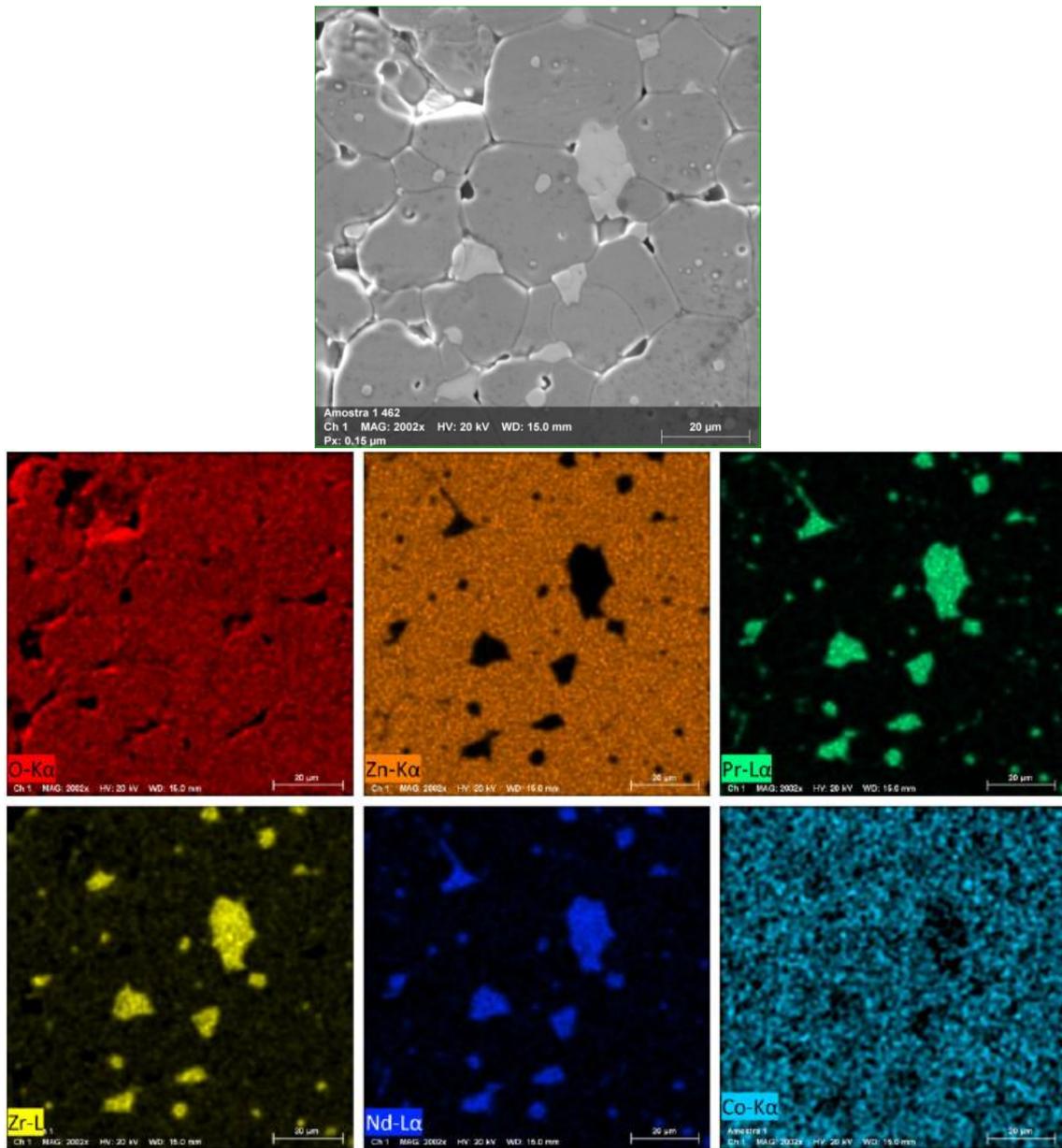


Figura 21 mapeamento de EDS da amostra de 1350°C. Barra de escala=20 micrometros

É possível notar que o EDS aponta para a presença de zircônio mesmo ele não estando presente na formulação básica. Além disso, parece ter se alojado apenas nas fases claras das imagens. Para averiguar se havia contaminação em algum dos constituintes utilizados, análises de EDS foram realizadas para cada um dos precursores. Entretanto, os resultados não indicaram a existência de Zircônio. Concluiu-se, portanto, que a única fonte possível do elemento tenha vindo de alguma etapa do processamento. Para uma melhor homogeneidade da batelada, foi utilizado um moinho de bolas de zircônia, e acredita-se que a contaminação tenha ocorrido neste processo. De acordo com ALLES et

al. (1993), o ZrO_2 aumenta a temperatura a qual ocorre fase líquida e reduz a quantidade de fase intergranular que surge à superfície da amostra.

Os mapeamentos de EDS feitos nas imagens indicam a tendência do neodímio estar presente junto a fase secundária de praseodímio. O cobalto se dispõe por toda a imagem, não tendo preferência de se juntar ao ZnO ou o Pr_6O_{11} . Ademais, não há traços do óxido de zinco presente nas fases claras, nem de óxido de praseodímio presente nos grãos de ZnO , mostrando que não se misturaram.

5. Conclusões

O trabalho se propôs a avaliar microestruturas de diversas pastilhas processadas em laboratório, por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e EDS. Pelos resultados obtidos é possível concluir que:

- Pastilhas sinterizadas a menores temperaturas mostraram menor crescimento de grão e estrutura intergranular mais refinada;
- Os efeitos do ataque térmico alteram a distribuição de fases secundárias de forma que elas tendem a se aglomerar pelos pontos triplos e contornos de grão;
- O ataque térmico se mostrou suficiente para revelar o contorno de grão, sem que fosse necessário o uso de químicos específicos;
- O ataque térmico alterou drasticamente a contagem de poros e fases secundárias, de forma que uma análise das imagens pelo ImageJ após o tratamento térmico se mostrou inapropriada;
- O EDS revelou que as fases ricas em Neodímio e Praseodímio se encontram segregadas no contorno de grão enquanto o óxido de Cobalto está associado ao ZnO, provavelmente em solução sólida;
- Houve contaminação com óxido de Zircônio do moinho de bolas. As análises de EDS mostraram que esse óxido de Zircônio ficou segregado nos contornos de grão junto com as fases ricas em Neodímio e Praseodímio. Não foi possível identificar a presença de óxido de Zircônio nas análises de DRX por estar em pouca quantidade ou em solução sólida pelos óxidos de Nd e Pr;
- A densidade medida das pastilhas se mostraram abaixo dos valores comerciais;
- Tamanhos de grão das amostras sinterizadas a 1250 e 1300 °C apresentaram baixos valores (comparados a literatura), favoráveis a um bom desempenho do varistor.

6. Sugestões de trabalhos futuros

No âmbito de se entender melhor a disposição microestrutural dos varistores de ZnO em função das condições de sinterização e da composição, é sugerido para trabalhos futuros:

- Realizar análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras varistoras para conseguir uma melhor compreensão da região das interfaces entre grãos;
- Estudar o efeito da taxa de aquecimento e de resfriamento na microestrutura;
- Estudar os efeitos da sinterização em temperaturas mais variadas, procurar descobrir qual a temperatura que começa a fase líquida para diferentes composições, procurando relacionar a porcentagem de certo elemento com a variação da temperatura de fase líquida;
- Estudar o efeito da variação percentual molar dos constituintes na microestrutura;
- Avaliar o efeito de adição de outros elementos na formulação, como por exemplo o óxido de nióbio ou de lantânio;

7. Referências

ABDUL-MALEK, Zulkurnain. A New Technique for Metal Oxide Surge Arresters Failure Diagnostic Using Return Voltage Measurement. [s. l.], p. 56, 2009.

ALLES, Aldo B. et al. Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxide Varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 76, n. 8, p. 2098–2102, 1993.

ASOKAN, T.; FREER, R. Characterization of spinel particles in zinc oxide varistors. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 2447–2453, 1990.

BRANKOVIC et al. Influence of Spinel Phase Composition on ZnO Varistors Properties. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 283, p. 225–232, 1998.

BRANKOVIC, Zorica et al. **ZnO Varistors Prepared by Direct Mixing of Constituent Phases** **Materials Transactions, JIM**, 2000. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1989/41/9/41_9_1226/_article>

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic materials Science and Engineering**. second ed. [s.l: s.n.].

CHUN, S. Y.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Formation of varistor characteristics by the grain-boundary penetration of ZnO-PrOx liquid into ZnO ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 82, n. 11, p. 3065–3068, 1999.

CHUN, Sung Yong; MIZUTANI, Nobuyasu. Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 79, n. 1, p. 1–5, 2001.

CLARKE, David R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 82, n. 3, p. 458–502, 1999. Disponível em: <<http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=GJRHBQ&py=2003&vnc=v13n10&sp=645>>

DE FRANCO, J. L. **Treinamento técnico: Aplicação de pára-raios em subestações**, 2008.

EDA, Kazuo. Zinc Oxide Varistors. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 28–41, 1989.

EDA, Kazuo; IGA, Atsushi; MATSUOKA, Michio. Degradation mechanism of non-Ohmic zinc oxide ceramics. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 51, n. 5, p. 2678–2684, 1980.

FAGEN, M. D. A History of Engineering and Science in the Bell System: Physical Sciences

(1925-1980). [s. l.], p. 411–437, 1947.

FURTADO, José Geraldo de Melo. **CORRELAÇÕES ENTRE FENÔMENOS DE GRÃO E DE CONTORNOS DE GRÃO E O DESEMPENHO DE CERÂMICAS VARISTORAS**. 2005. [s. l.], 2005.

FURTADO, José Geraldo de Melo. **Cerâmicas Eletroeletrônicas Resistores Não-Lineares Fundamentos e Aplicações**, 2015.

GUPTA, Tapan K. Application of Zinc Oxide Varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 73, n. 7, p. 24, 1990.

HOUABES, Mourad; METZ, Renaud. Rare earth oxides effects on both the threshold voltage and energy absorption capability of ZnO varistors. **Ceramics International**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 1191–1197, 2007.

INADA, Masanori. Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 1–10, 1978.

INADA, Masanori. Formation mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 409–419, 1980.

JIANG, Feng et al. Progress on rare-earth doped ZnO-based varistor materials. **Journal of Advanced Ceramics**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 201–212, 2013.

LEVINSON, Lionel M. Zinc oxide varistors — a review. **American Ceramic Society bulletin**, [s. l.], v. 65, n. 4, 1986. Disponível em: <<http://www.refdoc.fr/Detailnotice?idarticle>>

LI, Zhonglei et al. Surface Charge Transport Characteristics of ZnO / Silicone Rubber Composites under Impulse Superimposed on DC Voltage. **IEEE**, [s. l.], n. December, 2017.

M. BARTKOWIAK. CURRENT LOCALIZATION, NON-UNIFORM HEATING, AND FAILURES OF ZnO VARISTORS. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, [s. l.], v. 500, p. 221–233, 1998.

MAHAN, G. D.; LEVINSON, Lionel M.; PHILIPP, H. R. Theory of conduction in ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 2799–2812, 1979.

MATSUOKA, Michio. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 736–746, 1971.

MESHKATODDINI, M. R. Metal Oxide ZnO-Based Varistor Ceramics. [s. l.], 2011.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. second ed. [s.l: s.n.].

NAHM, Choon Woo. Nonlinear properties and stability of ZnO-Pr6O11-CoO-Cr2O3-

Er₂O₃ceramic varistors. **Materials Letters**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 182–187, 2001.

NAHM, Choon Woo. Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistors. **Materials Letters**, [s. l.], v. 58, n. 6, p. 849–852, 2004.

NAHM, Choon Woo; PARK, Choon Hyun; YOON, Han Soo. Microstructure and varistor properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃based ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 271–274, 2000.

NOBREGA, Maria Cecilia S.; MANNHEIMER, Walter A. Varistor Performance of ZnO-Based Ceramics Related to Their Densification and Structural Development. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 79, n. 6, p. 1504–1508, 1996.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 98, n. 041301, p. 103, 2005.

SABU, R. M. **Imperfections in Solids – Stoichiometric and Impurity Defects**. 2013. Disponível em: <<https://amazingsolids.wordpress.com/2013/06/15/imperfections-in-solids-stoichiometric-and-impurity-defects/>>. Acesso em: 28 set. 2017.

SCHMIDT-MENDE, Lukas; MACMANUS-DRISCOLL, Judith L. Review: ZnO - nanostructures, defects, and devices. **Review Literature And Arts Of The Americas**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 40–48, 2007.

SILVEIRA, James. Modelagem e análise de varistores de óxido metálico de zinco. [s. l.], 2009. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp151757.pdf>>

TADA, Toshiharu. Degradation of ZnO varistors as estimated by aging tests. **Electrical Engineering in Japan (English translation of Denki Gakkai Ronbunshi)**, [s. l.], v. 170, n. 2, p. 1–18, 2010.

WANG, Hui; LI, Shengtao; LI, Jianying. Residual voltage caused by grain boundary in ZnO varistor ceramics. **2011 1st International Conference on Electric Power Equipment - Switching Technology, ICEPE2011 - Proceedings**, [s. l.], p. 666–669, 2011.

WANG, Mao-hua; TANG, Qing-hua; YAO, Chao. Electrical properties and AC degradation characteristics of low voltage ZnO varistors doped with Nd₂O₃. **Ceramics International**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 1095–1099, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.006>>