

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE NÍQUEL E DA
TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS E NA MICROESTRUTURA
DE VARISTORES À BASE DE ZnO**

ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
AGOSTO/1995**

546.41(042)
C8344

ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE NÍQUEL E DA
TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS E NA MICROESTRUTURA
DE VARISTORES À BASE DE ZnO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado
em Engenharia Química da Universidade
Federal da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do grau de mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: **MATERIAIS NÃO METÁLICOS**

PROFESSOR ORIENTADOR: Dr. Luiz Renato de Araujo Pontes

Professor Co-Orientador: M.Sc. Edson Guedes da Costa

Campina Grande

1995



C837i Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo.
Influência do óxido de níquel e da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas e na microestrutura de varistores à base de ZnO / Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa. - Campina Grande, 1995.
94 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1995.

Referências.

"Orientação : Prof. Dr. Luiz Renato de Araújo Pontes, Prof. M.Sc. Edson Guedes da Costa".

1. Níquel. 2. Óxido de Níquel - Propriedades. 3. Dissertação - Engenharia Química. I. Pontes, Luiz Renato de Araújo. II. Costa, Edson Guedes da. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

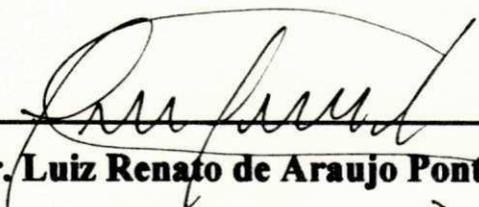
CDU 546.74(043)

**INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE NÍQUEL E DA
TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS E NA MICROESTRUTURA
DE VARISTORES À BASE DE ZnO**

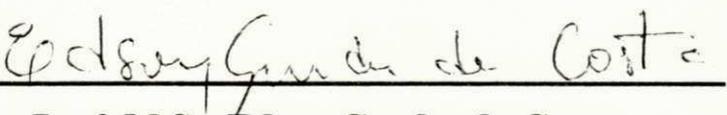
ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 07/08/1995

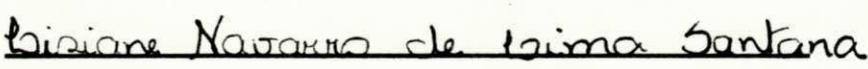
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Luiz Renato de Araujo Pontes
Orientador



Prof. M.Sc. Edson Guedes da Costa
Co-Orientador



Prof. M.Sc. Lisiane Navarro de Lima Santana
Examinadora



Prof. Dr. José Carlos Bressiani
Examinador

Campina Grande
Agosto/1995

DEDICATORIA

A meus pais; Severino e Nilza (in memorian).

**A meu esposo Dartagnan e meu filho
Dartagnan Júnior, pela ajuda, compreensão
e incentivo.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força para resistir, constância para perseverar, paciência no sofrimento, e pelo entendimento de que o herói não se faz sem luta.

Ao professor Dr. Luiz Renato de Araujo Pontes, pela orientação no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor M.Sc. Edson Guedes da Costa, pela Co-Orientação e assistência no desenvolvimeto experimental do trabalho.

À professora M.Sc. Lisiane Navarro de Lima Santana, pela Co-Orientação, incentivo, amizade e pelos valiosas discussões e sugestões trocadas.

À professora Dra. Ruth H. G. Aliaga Kiminami, pelos constantes incentivos e colaboração na realização dos ensaios.

A coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, em particular aos professores Dr. Kepler Borges França e Dra. Odelsia L. Sanches de Alsina, pelas condições oferecidas para que esta dissertação fosse concluída.

Ao laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar, pelos serviços de MEV e DRX.

Ao laboratório de Alta Tensão - UFPB, pela realização dos testes elétricos realizados.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais- UFPB, pela colaboração colocando a disposição o laboratório.

Aos técnicos Marcus Antônio Militão e Alberto, pela realização dos ensaios de MEV.

Ao CNPq/RHAE pelo apoio financeiro.

À aluna de iniciação científica. Marinalva Alves dos Santos.

A todos que direto e indiretamente colaboraram para a conclusão deste trabalho.

ABSTRACT

In this work the effect of nickel oxide on the electrical properties of the varistor system ZnO. Bi₂O₃. Co₂O₃. MnO₂ was studied. This system was sintered at 1100°C, 1150°C, 1200°C and 1250°C during 1 hour. The electrical characterization was made by measurements of current density versus applied electrical field. The microstructural and ceramic phases characterization were made by scanning electronic microscopy and X-ray. The varistor system containing 0,5% mol of Ni₂O₃ sintered at 1100°C showed the best electrical properties. The electrical properties in all systems sintered at different temperatures were shown to be poorer. Poorer electrical properties observed on the other systems is probably due to heterogeneity of grain sizes and shapes in the microstructure of the material.

RESUMO

Neste trabalho foi analisado o efeito do óxido de níquel (Ni_2O_3) nas propriedades elétricas e na microestrutura do sistema varistor $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$ sinterizado a 1100°C , 1150°C , 1200°C e 1250°C , durante 1h. A caracterização elétrica foi feita através de medidas de densidade de corrente versus campo elétrico aplicado. Para a caracterização da microestrutura e identificação das fases cerâmicas utilizou-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). O sistema varistor com 0,5% em mol de óxido de níquel sinterizado a 1100°C apresentou as melhores propriedades elétricas. Para as demais temperaturas foi observado uma redução nas propriedades elétricas, o que provavelmente pode ter sido atribuído a uma microestrutura com grãos de tamanhos mais heterogêneos e formas não definidas e não uniformes.

LISTA DE SÍMBOLOS

- Er - Campo de ruptura
- α - Coeficiente de não linearidade
- J - Densidade de corrente
- E - Campo elétrico
- Ir - Corrente de fuga
- V - Tensão
- V_{br} - Tensão de ruptura ou de referência
- n - Número de grãos entre os eletrodos
- Zn_{1+x}O - Excesso de metal
- ZnO_{1-x} - Deficiência de oxigênio
- M_{1-x}O - Buracos eletrônicos
- D - Espaçamento entre os eletrodos
- d - Tamanho do grão de ZnO
- t - Espessura da camada intergranular
- V_g - Tensão de ruptura por barreira
- mm - Milímetro
- MPa - Mega Pascal
- KHz - Quilohertz
- Hz - Hertz
- x - Porcentagem em mol de Ni₂O₃
- μm - Micrometro
- mA - Miliampéres
- g - Grama
- cm - Centímetro
- Ω - Ohm

- ρ - Resistividade elétrica
- $^{\circ}\text{C}$ - Graus centígrados
- Å - Ângstrons
- V - Volts
- h - Hora
- t... - Tonelada
- K - Constante do material
- C - Capacitor
- R - Resistor
- KVA - Quilovoltamper
- KV - Quilovolts
- Zn - Átomos de zinco
- O - Átomos de oxigênio
- E_A - Elétrons Auger
- E_R - Elétrons retroespalhados
- E_S - Elétrons secundários
- λ - Comprimento de onda da radiação característica
- θ - Ângulos de Bragg

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - Estrutura da Wurtzita..... | 5 |
| FIGURA 2 - Defeitos em semicondutores tipo-n..... | 5 |
| FIGURA 3 - Defeitos em semicondutores tipo-p..... | 6 |
| FIGURA 4 - Representação esquemática da junção p-n..... | 6 |
| FIGURA 5 - Fluxograma do processo de fabricação dos varistores de ZnO..... | 12 |
| FIGURA 6 - Representação esquemática da microestrutura proposta por Matsuoka para os varistores de ZnO..... | 15 |
| FIGURA 7 - Relação entre temperatura de sinterização e as fases formadas nos varistores de ZnO..... | 17 |
| FIGURA 8 - Representação esquemática da microestrutura dos varistores para os sistemas ZnO. Bi ₂ O ₃ e ZnO. Pr ₆ O ₁₁ | 19 |
| FIGURA 9 - Representação da localização da fase rica em Bi ₂ O ₃ entre os grãos de ZnO..... | 20 |
| FIGURA 10 - Efeito da concentração do Bi ₂ O ₃ ao ZnO sobre o coeficiente de não linearidade (α)..... | 21 |
| FIGURA 11 - Efeito da adição do Co ₂ O ₃ e do MnO ₂ sobre o sistema ZnO. Bi ₂ O ₃ contendo 1,0 mol% de Bi ₂ O ₃ | 24 |
| FIGURA 12 - Efeito do Sb ₂ O ₃ ao sistema ZnO. Bi ₂ O ₃ . Co ₂ O ₃ . MnO ₂ com 1,0 mol% de Bi ₂ O ₃ e 0,5 mol% de Co ₂ O ₃ e MnO ₂ | 26 |
| FIGURA 13 - Curva característica densidade de corrente versus campo elétrico para varistores de óxido de zinco..... | 29 |
| FIGURA 14 - Características corrente-tensão de dois varistores de ZnO..... | 31 |
| FIGURA 15 - Fluxograma do processamento utilizado para a fabricação das amostras varistoras..... | 37 |
| FIGURA 16 - Curva de aquecimento do forno elétrico EDG..... | 39 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 17 - Circuito básico da ponte Schering..... | 40 |
| FIGURA 18 - Circuito elétrico para determinação da curva característica J-E..... | 41 |
| FIGURA 19 - Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida..... | 42 |
| FIGURA 20 - Interação do feixe de elétrons com a amostra e as profundidades típicas de escape..... | 43 |
| FIGURA 21 - Princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura..... | 44 |
| FIGURA 22 - Difração de raios-X para um material cristalino..... | 46 |
| FIGURA 23 - Representação esquemática do difratógrafo de raios-X..... | 46 |
| FIGURA 24 - Espectro de difração (espalhamento) de um sólido cristalino..... | 47 |
| FIGURA 25 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1100°C, por 1 h..... | 52 |
| FIGURA 26 - Difratogramas de raios-X do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ , com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1100°C, por 1 h..... | 53 |
| FIGURA 27 - Microestruturas do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ sinterizados a 1100°C por 1 h, com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0%..... | 54 |
| FIGURA 28 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1150°C, por 1 h..... | 58 |
| FIGURA 29 - Difratogramas de raios-X do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ , com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1150°C, por 1 h..... | 59 |
| FIGURA 30 - Microestruturas do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ sinterizado s a 1150°C por 1 h, com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0%..... | 60 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 31 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1200°C, por 1 h..... | 64 |
| FIGURA 32 - Difractogramas de raios-X do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ , com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1200°C, por 1 h..... | 65 |
| FIGURA 33 - Microestruturas do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ sinterizado s a 1200°C por 1 h, com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0%..... | 66 |
| FIGURA 34 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1250°C, por 1 h..... | 70 |
| FIGURA 35 - Difractogramas de raios-X do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ , com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol sinterizado s a 1250°C, por 1 h..... | 71 |
| FIGURA 36 - Microestrutura do sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . xNi ₂ O ₃ sinterizado a 1250°C por 1h, com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol | 72 |
| FIGURA 37 - Medida do campo elétrico versus densidade de corrente para o sistema sem Ni ₂ O ₃ em diversas temperatura..... | 75 |
| FIGURA 38 - Difractogramas de aios-x do sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ na temperatura ambiente e quando sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h..... | 76 |
| FIGURA 39 - Microestrutura do sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h..... | 77 |
| FIGURA 40 - Medida do campo elétrico versus densidade de corrente para o sistema com 0,5% em mol de Ni ₂ O ₃ em diversas temperatura..... | 79 |
| FIGURA 41 - Difractogramas de raios-x do sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . 0,5Ni ₂ O ₃ na temperatura ambiente e quando sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h..... | 80 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 42 - Microestrutura do sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . 0,5Ni ₂ O ₃ sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h..... | 81 |
| FIGURA 43 - Medida do campo elétrico versus densidade de corrente para o sistema com 1,0% em mol de Ni ₂ O ₃ em diversas temperatura..... | 83 |
| FIGURA 44 - Difratoogramas de raios-x do sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . 1,0Ni ₂ O ₃ na temperatura ambiente e quando sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h..... | 84 |
| FIGURA 45 - Microestrutura do sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . 1,0Ni ₂ O ₃ sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h..... | 85 |

ÍNDICES DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA I - Características de alguns óxidos utilizados na fabricação de varistores à base de ZnO..... | 10 |
| TABELA II - Fases cerâmicas identificadas em sistemas multicomponentes..... | 18 |
| TABELA III - Progresso na pesquisa sobre o mecanismo de condução de corrente através dos varistores de ZnO..... | 35 |
| TABELA IV - Dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1100°C, por 1h..... | 49 |
| TABELA V - Dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1150°C, por 1h..... | 56 |
| TABELA VI - Dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1200°C, por 1h..... | 62 |
| TABELA VII - Dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1250°C, por 1h..... | 68 |
| TABELA VIII - Valores do coeficiente de não linearidade, do campo de ruptura e do tamanho médio dos grãos, para os sistemas I, II e III..... | 73 |

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1 - Varistores à Base de Óxido de Zinco..... | 3 |
| 2.2 - Propriedades Químicas dos Vristores de ZnO | 4 |
| 2.3 - Processo de Fabricação dos Varistores de ZnO Comerciais..... | 7 |
| 2.4 - Microestrutura dos Varistores de ZnO..... | 13 |
| 2.5 - Efeito dos Óxidos Dopantes sobre as Propriedades dos Varistores de ZnO..... | 21 |
| 2.6 - Características Elétricas dos Varistores de ZnO..... | 28 |
| 2.7 - Mecanismo de Condução dos Varistores..... | 34 |
| CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS..... | 36 |
| 3.1 - Materiais..... | 36 |
| 3.2 - Métodos..... | 36 |
| 3.2.1 - Homogeneização..... | 38 |
| 3.2.2 - Secagem..... | 38 |
| 3.2.3 - Desaglomeração e Granulação..... | 38 |
| 3.2.4 - Prensagem Uniaxial..... | 38 |
| 3.2.5 - Sinterização..... | 39 |
| 3.2.6 - Metalização..... | 39 |
| 3.2.7 - Caracterização Elétrica..... | 40 |
| 3.2.8 - Caracterização Microestrutural..... | 41 |
| CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 48 |
| 4.1 - Efeito do Ni ₂ O ₃ no Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ sinterizado a 1100°C..... | 48 |
| 4.1.1 - Caracterização Elétrica..... | 48 |

| | |
|---|----|
| 4.1.2 - Identificação das Fases por Difração de Raios-X..... | 50 |
| 4.1.3 - Microestrutura..... | 50 |
| 4.2 - Efeito do Ni ₂ O ₃ no Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ sinterizado a 1150°C..... | 55 |
| 4.2.1 - Caracterização Elétrica..... | 55 |
| 4.2.2 - Identificação das Fases por Difração de Raios-X..... | 56 |
| 4.2.3 - Microestrutura..... | 57 |
| 4.3 - Efeito do Ni ₂ O ₃ no Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ sinterizado a 1200°C..... | 61 |
| 4.3.1 - Caracterização Elétrica..... | 61 |
| 4.3.2 - Identificação das Fases por Difração de Raios-X..... | 62 |
| 4.3.3 - Microestrutura..... | 63 |
| 4.4 - Efeito do Ni ₂ O ₃ no Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ sinterizado a 1250°C..... | 67 |
| 4.4.1 - Caracterização Elétrica..... | 67 |
| 4.4.2 - Identificação das Fases por Difração de Raios-X..... | 68 |
| 4.4.3 - Microestrutura..... | 69 |
| 4.5 - Evolução da Temperatura de Sinterização..... | 74 |
| 4.5.1 - Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ | 74 |
| 4.5.2 - Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . 0,5Ni ₂ O ₃ | 78 |
| 4.5.3 - Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi ₂ O ₃ . 0,5Co ₂ O ₃ . 0,5MnO ₂ . 1,0Ni ₂ O ₃ | 82 |
| CAPÍTULO V - CONCLUSÕES..... | 88 |
| CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS..... | 89 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 90 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os dispositivos denominados de supressores de surtos, foram desenvolvidos com a finalidade de proteger os equipamentos elétricos e eletrônicos contra surtos de tensão, dentre esses, pode-se destacar os centelhadores, os diodos Zener, os resistores de carboneto de silício e, recentemente os varistores à base de óxido de zinco. Este último, surgiu da evolução tecnológica e do processamento das cerâmicas não convencionais, com propriedades elétricas, térmicas e microestruturais superiores aos resistores de carboneto de silício (NÓBREGA, 1990).

Os varistores de óxidos metálicos são elementos cerâmicos produzidos pela combinação do ZnO com vários outros óxidos aditivos, apresentando propriedades resistivas altamente não lineares. Em 1968, Matsuoka et al, na Matsushita Electric, no Japão produziram em escala comercial os primeiros varistores de ZnO, sendo inicialmente destinados à proteção de circuitos eletrônicos, caracterizados por valores baixos de tensão e de energia. A partir de então, diversas empresas iniciaram estudos visando o desenvolvimento de varistores que pudessem ser utilizados em sistemas elétricos de alta potência.

Os varistores à base de óxido de zinco são hoje em dia mundialmente utilizados, com um vasto campo de aplicação que vai desde a proteção de circuitos eletrônicos até a aplicação em sistemas de extra alta tensão.

A mais importante propriedade elétrica dos varistores de ZnO, é a sua característica não linear, J-E, da qual podem ser analisados diversos parâmetros elétricos. Funcionalmente, um varistor se comporta como um isolante (resistor de alta resistência) antes de atingir o campo conhecido como campo de ruptura e se comporta como condutor ao ultrapassá-lo.

A característica campo elétrico - densidade de corrente (J-E), e os outros parâmetros elétricos dos varistores à base de ZnO são fortemente influenciados pela sua composição química. Atualmente várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de verificar

qual o efeito da presença e da quantidade dos diversos óxidos dopantes na microestrutura e nas propriedades elétricas não lineares.

O óxido de níquel (Ni_2O_3) está sendo usado nas composições varistoras como estabilizante da degradação no tempo. Contudo para a sua incorporação em uma composição de forma definitiva, deve-se antes de tudo avaliar o seu efeito nas propriedades varistoras. O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência do óxido de níquel e da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas e na microestrutura do sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$ quando sinterizados a 1100°C , 1150°C , 1200°C e 1250°C , por 1 hora.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - VARISTORES À BASE DE ÓXIDO DE ZINCO

Os varistores de óxido de zinco são definidos como sendo resistores variáveis no qual a resistência elétrica é função da tensão aplicada (EINZINGER, 1987), ou seja são dispositivos que apresentam características corrente-tensão não linear (não obedecem a lei de Ôhm) (MATSUOKA, 1971 e NÓBREGA, 1990).

O principal componente químico utilizado na fabricação dos varistores de ZnO, é o óxido de zinco, com alto grau de pureza, participando com 90 a 99% do peso total. Pequenas quantidades de outros óxidos aditivos, tais como; os óxidos de: bismuto, cobalto, mangânes, alumínio, silício, lítio, cromo, antimônio, níquel, gálio, entre outros, tem sido introduzidos nas composições dos varistores (FRANCO, 1993).

A concentração por peso de aditivos utilizados nestes componentes é de aproximadamente 10% da concentração total, sendo que a concentração de cada aditivo varia da faixa de centenas de ppm a %mol. A pureza, granulometria, concentração dos dopantes e homogeneidade da mistura, são parâmetros de fundamental importância na qualidade do produto final (GREUTER, 1989).

Os óxidos dopantes, são semicondutores tipo-p e tipo-n, os quais possuem funções específicas nas propriedades varistoras. O óxido de zinco é um semicondutor tipo-n. Os semicondutores tipo-p formam solução sólida com o ZnO. A formação de uma junção n-p se dá pela segregação dos dopantes tipo-p na região de contorno de grão (TANOUTI et al, 1982). Alguns dos óxidos metálicos, quando adicionados ao ZnO, além de formar solução sólida, podem modificar sua condutividade tornando-o mais condutor. Outros, no entanto, tais como: Bi₂O₃, Sb₂O₃ e TiO₂, formam uma segunda fase entre os grãos de ZnO (SANTANA, 1993).

Os varistores à base de óxido de zinco, são hoje mundialmente aplicados em todas as áreas da eletrônica e eletrotécnica (EINZINGER, 1987). São encontrados em televisores, fornos microondas, telefones, automóveis, e nos equipamentos da indústria eletrônica em geral, como protetor contra surtos de tensão em linhas de transmissão do setor elétrico, atuando como supressores de surtos de origem atmosférica, de chaveamento, e sobretensões na frequência industrial (NÓBREGA, 1990 e LING et al, 1989).

Atualmente, os varistores de ZnO, devido ao seu alto coeficiente de não linearidade ($\alpha \geq 50$), alta absorção de energia nos contornos de grãos e a baixa corrente de fuga, tem substituído com grandes vantagens os varistores tradicionais, tais como Zener e Carboneto de Silício.

2.2 - PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS VARISTORES DE ZnO

O óxido de zinco possui estrutura cristalina semelhante a da Wurtzita (FIG. 1), onde os átomos de oxigênio se encontram arranjados em um sistema hexagonal com átomos de zinco nas posições intersticiais, ocupando metade dos sítios tetraédrais da célula unitária (GUPTA, 1990). Existem oito posições intersticiais tetraédricas por célula unitária hexagonal (VAN VLACK, 1973). Os átomos de zinco (Zn) e oxigênio (O), estão tetraedricamente coordenados uns com os outros, formando uma estrutura relativamente aberta, devido à diferença de tamanho entre esses átomos (GUPTA, 1990). Isto justifica o fato dos dopantes serem facilmente incorporados na rede cristalina do ZnO, formando solução sólida, como também favorecendo a difusão de espécies através dos espaços intersticiais da rede (NOBREGA, 1990).

A estrutura do ZnO apresenta uma relação entre a natureza dos defeitos e o mecanismo de difusão. O excesso de metal ($Zn_{1+x}O$) ou a deficiência de oxigênio (ZnO_{1-x}) são os defeitos mais comuns. O metal quando em excesso penetra na estrutura cristalina do ZnO na forma de átomos de zinco intersticiais e a deficiência de oxigênio é analisada como vacâncias (vazios) de oxigênios, como mostra a FIG. 2 (VAN VLACK, 1988). Estes defeitos

podem ser mono ou duplamente ionizados e doam elétrons para a banda de condução tornando o material um semiconductor tipo-n (SATO, 1983).

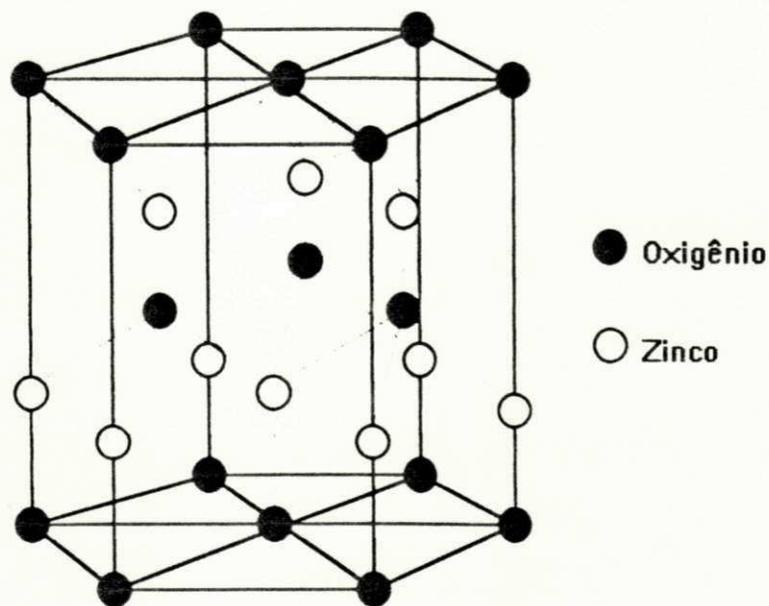


FIGURA 1- Estrutura da Wurtzita, (GUPTA, 1990).

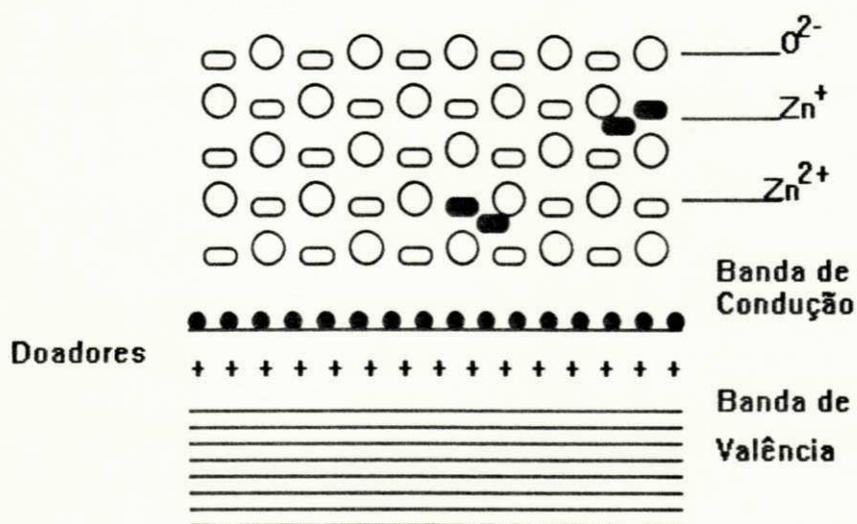


FIGURA 2- Defeitos em semicondutores tipo n, (VAN VLACK, 1988).

Alguns óxidos dos metais de transição que são adicionados ao ZnO possuem valências múltiplas e apresentam estruturas contendo defeitos $M_{1-x}O$, conhecido como buracos eletrônicos, que são transportadores de cargas positivo. O óxido de níquel, NiO, e outros

óxidos com estruturas contendo esses defeitos são semicondutores tipo-p, como visto na FIG. 3.

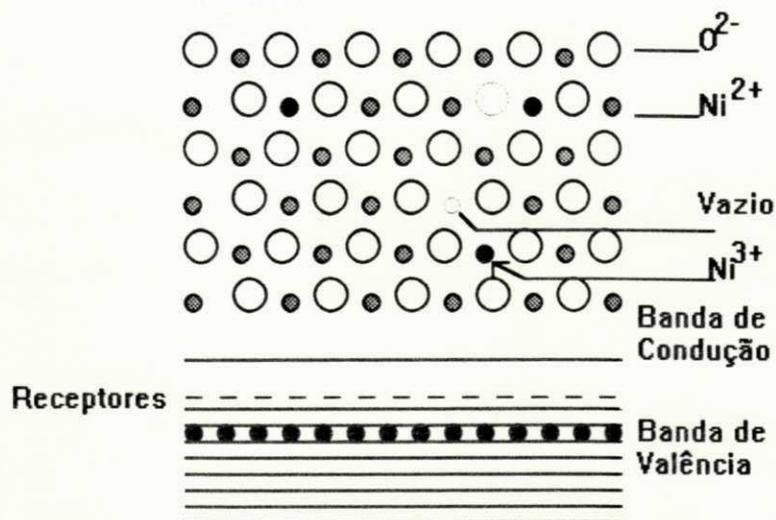


FIGURA 3- Defeitos em semicondutores tipo p, (VAN VLACK, 1988).

Quando ocorre a junção tipo p-n (FIG. 4), os transportadores de cargas positivo difundem-se da direita para esquerda e os elétrons da esquerda para direita. Na junção, ocorre uma neutralidade de cargas e as deficiências são supridas formando, assim, uma zona de isolamento (camada de depleção), ou seja uma barreira potencial que impedirá a passagem de transportadores de cargas nessa junção (VAN VLACK, 1988).

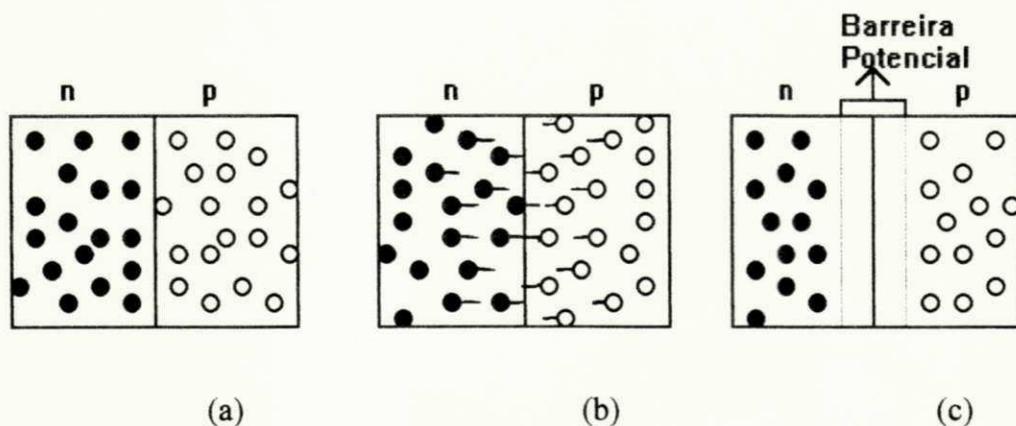


FIGURA 4- Representação esquemática da junção n-p (a) sem difusão de transportadores de cargas, (b) difusão de transportadores de cargas, (c) formação da barreira potencial, (VAN VLACK, 1988).

Os defeitos pontuais, Schottky e Frenkel quando ionizados atuam como doadores e receptores de elétrons e geram estados eletrônicos no interior da banda de energia proibida (gap), fazendo com que a região de contorno de grão se comporte eletronicamente diferente do interior do grão.

O entendimento dos defeitos gerados na estrutura do ZnO puro é importante para a compreensão do efeito dos óxidos metálicos que entram na composição dos varistores à base de ZnO. A incorporação dos óxidos metálicos (Bi_2O_3 , Co_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , NiO , Sb_2O_3 , etc.) produz defeitos atômicos no grão e no contorno de grão, com átomos doadores dominando a camada de depleção e os átomos receptores dominando o contorno de grão.

2.3 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS VARISTORES DE ZNO COMERCIAIS.

Os varistores de ZnO são manufaturados pelo processo cerâmico tradicional, o qual inclui, mistura, moagem, "spray drying", prensagem e sinterização. A FIG. 5, esquematiza o fluxograma do processo de produção dos varistores de ZnO em seis estágios básicos, cada qual com uma ou mais etapas de produção (W. E. CORPORATION, 1991). Durante o processamento dos varistores muitos aditivos (óxidos dopantes, tais como: Bi_2O_3 ou Pr_6O_{11} e Sb_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , NiO , e outros) tem sido utilizados para fornecer característica elétrica. Fatores como, concentração dos dopantes, homogeneidade da mistura, e pureza dos pós são de fundamental importância para qualidade do varistor (FRANCO, 1993).

Os seis estágios correspondentes ao processo de produção dos varistores de ZnO são:

- preparação da mistura do pó (mistura e moagem),
- secagem da mistura,
- prensagem dos corpos à verde,
- sinterização dos corpos à verde (sinterização e densificação),

- metalização das superfícies planas paralelas dos corpos sinterizados (acabamento),
- ensaios elétricos e classificação.

i- Preparação da mistura do pó e secagem

Durante o processamento dos varistores, uma das exigências mais críticas é a mistura adequada dos componentes, para se obter uma boa homogeneidade em todo corpo do varistor. Os óxidos dopantes e o óxido de zinco devem ser cuidadosamente selecionados. Os mesmos devem apresentar 99,9% de pureza, o que é imprescindível para a obtenção de um varistor de boa qualidade. A granulometria, é outro fator a ser analisado, pois partículas de tamanhos pequenos e uniformes, possibilitam uma melhor mistura e evita a sedimentação excessiva de materiais durante a primeira etapa do processamento. As partículas do ZnO devem apresentar pequenas variações no tamanho, de forma a melhorar as propriedades não lineares varistoras. O tamanho médio das partículas de óxido de zinco utilizadas é geralmente da ordem de 0,3 μm , enquanto que os demais óxidos metálicos apresentam tamanho médio aproximadamente 10 vezes maiores (FRANCO, 1993). As principais características de alguns componentes empregados na fabricação de varistores se encontram na TAB. I.

A mistura é feita por meio de um misturador de alta velocidade, durante aproximadamente 10 a 15 minutos, com a finalidade de obter uma composição homogênea e de granulometria controlada. Em seguida à mistura é submetida a etapa de secagem para eliminar o excesso de umidade presente. A umidade remanescente é crítica para a etapa de prensagem, sendo desejada na faixa máxima compreendida entre 0,1 a 0,5% (M. E. COMPANY, 1980).

ii- Prensagem dos discos

Após a etapa de mistura e secagem, a massa resultante é prensada em corpos cilíndricos, com dimensões que dependem principalmente da faixa de corrente de descarga e do nível de tensão de trabalho do varistor a ser produzido. O valor da densidade à verde típica para os corpos é de $2,8 \text{ g/cm}^3$. No entanto esse valor depende muito da umidade presente na mistura do pó. A umidade é um fator que deve ser controlado, pois altos níveis resulta em problemas drásticos durante a prensagem (M. E. COMPANY, 1980) tais como, trincas ou fissuras e laminação.

iii- Processo de sinterização das peças

A sinterização é definida como sendo um processo térmico que resulta na redução da área superficial, crescimento de pescoços entre partículas e normalmente densificação. Este termo, se refere às mudanças microestruturais em um conjunto de partículas mecanicamente compactadas. A sinterização, geralmente se dá em temperaturas da ordem de $3/4$ da temperatura de fusão do principal componente. No estágio final da sinterização observa-se uma máxima retração dos poros, até um fechamento quase completo da microestrutura, com um consequente aumento na densidade do produto final (LEVINSON et al, 1976).

Os compactos à verdes prensados são usualmente sinterizados em temperaturas compreendidas entre 1150°C e 1350°C durante 1 hora em atmosfera normal. Pequenas taxas de aquecimento são necessárias para o ciclo de sinterização na faixa de 700°C a 900°C , temperatura na qual as amostras sofrem uma grande densificação e retração, proporcionando a possíveis formação de trincas. Componentes típicos exibem aproximadamente 15 a 20% de redução dimensional e 1 a 3% de perda de peso. A densidade dos componentes sinterizados se encontram na faixa de $5,4 \text{ g/cm}^3$ a $5,6 \text{ g/cm}^3$ (M. E. COMPANY, 1980).

Durante o processo de sinterização, os grãos de ZnO aumentam de tamanho e tornam-se circundados por uma fina camada intergranular formada por óxidos. Estes reagem com o

ZnO e entre si, formando uma estrutura química complexa, responsável pela característica elétrica marcante dos dispositivos, que é a sua alta não linearidade (FRANCO, 1993). Em 1990, G. E. COMPANY verificou que a elevação da temperatura e do tempo de sinterização aumenta o crescimento dos grãos de ZnO, o que causa uma redução na tensão de referência ou tensão de ruptura por unidade de espessura (tensão em que o varistor passa de isolante para condutor), para região de baixas correntes.

TABELA I

Características de alguns óxidos utilizados na fabricação de varistores à base de ZnO (M. E. COMPANY, 1980).

| Óxidos | Fórmula | Peso Molecular (g/mol) | Densidade g/cm ³ | Ponto de Fusão (°C) | Pureza (%) | Tamanho médio das Partículas (µm) |
|-----------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------|------------|-----------------------------------|
| Zinco | ZnO | 81,37 | 5,61 | 1975 | 99,9 | 0,1 - 0,5 |
| Bismuto | Bi ₂ O ₃ | 465,96 | 8,90 | 825 | 99,9 | 5,0 - 10,0 |
| Cobalto | Co ₂ O ₃ | 165,86 | 5,18 | 895(d) | 99,9 | 1,0 - 5,0 |
| Mangânes | MnO ₂ | 86,94 | 5,03 | 535(d) | 99,9 | 5,0 - 10,0 |
| Antimônio | Sb ₂ O ₃ | 291,50 | 5,20 | 656 | 99,9 | 1,0 - 5,0 |
| Níquel | NiO | 74,71 | 6,67 | 1984 | 99,9 | 1,0 - 5,0 |
| Cromo | Cr ₂ O ₃ | 151,99 | 5,21 | 2266 | 99,9 | 1,0 - 5,0 |

(d) decomposição

iv- Acabamento

Antes do processo de metalização os componentes sinterizados devem ser submetidos a uma etapa de polimento ou retífica, que consiste em remover as possíveis superfícies defeituosas, e eliminar a oxidação que pode ocorrer durante a sinterização.

No acabamento, das amostras varistoras produzidas comercialmente, os contatos metálicos são aplicados sobre as superfícies através da técnica de jateamento metálico, onde se deposita à quente uma camada metálica sobre a superfície circular do varistor. O material utilizado na metalização em escala comercial é o alumínio. Entretanto, em casos especiais utiliza-se a prata. A qual apresenta dois problemas práticos fundamentais durante sua utilização: primeiro é o custo relativamente elevado em relação ao alumínio, e o segundo é o fato da prata se oxidar com o tempo podendo comprometer o funcionamento dos varistores (M. E. COMPANY, 1980).

A metalização tem por objetivo produzir uma densidade de corrente uniforme em toda superfície, sendo de fundamental importância para o desempenho dos varistores durante o surgimento de surtos de corrente elevadas. Para evitar a ocorrência de descarga externa superficial ou "FLASHOVER", durante a passagem de surtos de corrente elevada, deve-se aplicar uma camada isolante na superfície cilíndrica lateral (FRANCO, 1993).

iv- Ensaio elétrico e classificação

Após o processo de fabricação dos varistores de ZnO em escala comercial, as suas propriedades básicas de proteção e de operação são determinadas através dos ensaios elétricos. Os mais importantes e conseqüentemente mais utilizados são: determinação da curva característica I-V e medição da tensão residual na corrente de descarga nominal, etc. A partir destes ensaios os diversos varistores produzidos são classificados dentro de faixas de trabalho, de acordo com os critérios estabelecidos pelos fabricantes. Alguns fabricantes adotam, em adição aos ensaios acima descritos, os ensaios microestruturais, tais como: microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios-X e ressonância

magnética nuclear com o objetivo de analisar a microestrutura do varistor formado e controlar o processo de produção.

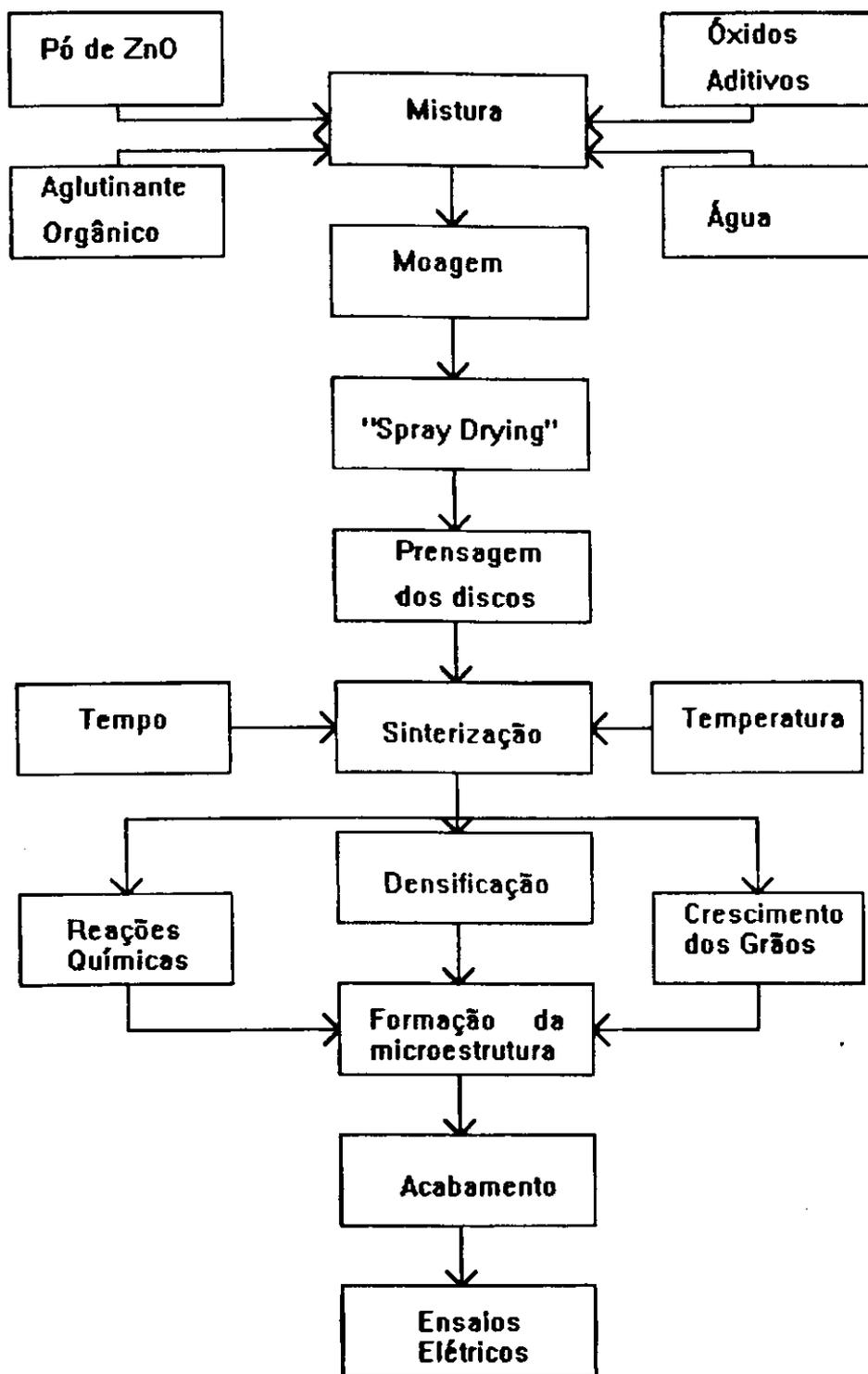


FIGURA 5- Fluxograma do processo de fabricação dos varistores de ZnO (W. E. CORPORATION, 1991).

2.4 - MICROESTRUTURA DOS VARISTORES DE ZnO

As propriedades elétricas e dielétricas dos varistores de ZnO são altamente dependentes da adição dos óxidos dopantes e dos parâmetros físicos, temperatura e tempo de sinterização. Eles são os responsáveis pela formação da microestrutura característica dos varistores.

Os componentes cerâmicos, obtidos pelo processo de sinterização, consistem de grãos condutores de ZnO, circundados por uma camada extremamente fina, a qual forma uma barreira isolante (LEVINSON et al, 1986; CORDARO, 1987 e WONG, 1976). As barreiras isolantes formadas também conhecidas como camada de depleção, encontram-se enriquecidas por alguns cátions aditivos (Bi, Pr, Co, Mn, Ni, Sb, etc) que segregam nos contornos de grãos e é responsável pelas características elétricas varistoras (LEVINSON et al, 1976).

O estudo do processo de formação da microestrutura dos varistores de ZnO, vem sendo analisado de forma gradual.

MATSUOKA (1971), verificou que os varistores apresentam uma microestrutura compreendida por grãos condutores de ZnO com um tamanho médio de aproximadamente 10 μm e uma resistividade elétrica na faixa de 1 a 10 Ωcm . Os grãos, estão circundados por uma camada intergranular de espessura, t , de aproximadamente 1 μm e com alta resistividade elétrica, ρ , formada por ZnO com os outros óxidos aditivos. Com base no seu estudo, Matsuoka apresentou um modelo idealizado para a microestrutura dos varistores, que serviu de base para os primeiros estudos referentes às propriedades elétricas e dielétricas.

O modelo idealizado, revela que o dispositivo é composto por cubos de ZnO de tamanhos, d , separados por uma camada intergranular ou barreira isolante, de espessura, t . A representação esquemática para a microestrutura e para o modelo em bloco idealizado por Matsuoka está ilustrado nas FIG. 6a e 6b, respectivamente.

A partir do modelo em bloco idealizado por Matsuoka, observou-se que as características elétricas dos varistores estão relacionadas com o volume de material. Os contornos de grãos entre grãos adjacentes representa um pequeno varistor, isto é, de forma, que o corpo cerâmico como um todo é, portanto, uma grande rede de microvaristores conectados em série e em paralelo (GREUTER, 1989). Como os grãos de ZnO são altamente condutores, a queda de tensão nos varistores ocorre unicamente nos contornos de grãos. Para cada contorno de grão existe uma barreira potencial que controla a transferência de corrente de um grão para outro adjacente. Uma queda de tensão através do contorno de grão aparece pela aplicação de uma tensão externa, que é conhecida como tensão de ruptura ou tensão de referência do varistor (da ordem de ≈ 2 a 4 V/contorno de grão) (MORRIS, 1976). Quando a tensão de ruptura é ultrapassada, a barreira isolante se rompe e a corrente flui facilmente através de todo corpo cerâmico (GREUTER, 1989). Isto implica que a tensão de ruptura, V_{br} , depende do número de grãos, n , em série entre os eletrodos, obtidos durante o processamento dos varistores. Desta forma, verifica-se que para obter uma dada tensão de ruptura, pode-se mudar a espessura do varistor (para um tamanho de grão fixo) ou por outro lado, pode-se diminuir o tamanho do grão para aumentar o número de barreiras, n , mantendo-se a espessura do componente constante (LEVINSON et al, 1976).

Em ambos os casos;

$$V_{br} = nV_g = \frac{DV_g}{d}$$

Onde; D - distância entre os eletrodos

d - tamanho do grão de ZnO

V_g - tensão de ruptura por barreira intergranular

n - número de grãos entre os eletrodos

V_{br} - tensão de ruptura

Todos os modelos utilizados para explicar o comportamento elétrico dos varistores estão fundamentados no conceito de que os contornos de grãos têm função vital sobre as propriedades dos componentes eletrônicos (OLSSON et al, 1985).

INADA (1978) e OLSSON et al (1985) observaram a microestrutura dos varistores à base de ZnO analisando as características de identificação, morfologia e composição das fases para o sistema ZnO. Bi₂O₄, dopado com diversos óxidos metálicos, semelhantes ao MnO₂, Cr₂O₃, Sb₂O₃, Co₃O₄, SiO₂ após sinterização. Quatro fases foram verificadas: uma fase de ZnO, uma fase do tipo espinélio (Zn₇Sb₂O₁₂), uma fase do tipo pirocloro (Zn₂Bi₂Sb₃O₁₄) e diversas fases ricas em Bi₂O₃. A relação entre a temperatura de sinterização e as fases formadas está apresentada na FIG. 7.

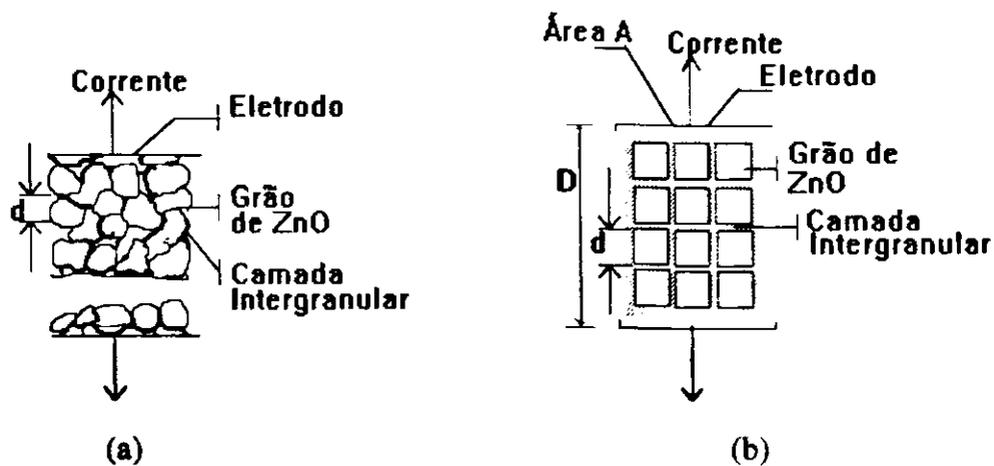


FIGURA 6 - Representação esquemática da microestrutura proposta por Matsuoka para os varistores de ZnO. (a) Representação da microestrutura; (b) Modelo idealizado (MATSUOKA, 1971).

A fase formada por óxido de zinco constitui a matriz cerâmica, caracterizada pela formação de grãos pouco homogêneos, com cobalto e mangânes difundidos em solução sólida, e ocasionalmente partículas de uma segunda fase identificada como sendo a fase espinélio (Zn₇Sb₂O₁₂). A fase ZnO está presente nos varistores em todas as temperaturas, mas decresce a partir de 900°C. A fase que contém partículas do tipo espinélio (composto cerâmico da forma AB₂O₄, onde A é bivalente e B trivalente) é formada durante o processo de sinterização pela reação do Sb₂O₃ com Bi₂O₃. ZnO, localizada na junção dos grãos de ZnO ou nos seus interiores. A fórmula química de espinélio é Zn₇Sb₂O₁₂, com cobalto, mangânes e cromo dissolvidos nesta fase e raramente inclusão de ZnO. O espinélio surge

em temperaturas acima de 700°C, aumentando gradualmente com a temperatura de sinterização e com a transformação da fase pirocloro. As fases espinélios são as responsáveis pelo controle de crescimento dos grãos de ZnO durante a sinterização, dificultando o crescimento dos grãos (SUNG et al, 1987). A fase pirocloro ($Zn_2Bi_2Sb_3O_{14}$) encontra-se

localizada na região intergranular, geralmente nos contornos de grãos associada com a fase espinélio e contém todos os componentes Bi, Sb, Co, Mn e Zn, e encontra-se presente nos varistores sinterizados entre 700°C e 900°C, atingindo um máximo em 800°C. A fase rica em bismuto apresenta diversas formas polimórficas e é sensível à intempéries, à concentração dos dopantes, ao tipo de processo utilizado na fabricação, à temperatura de sinterização, ao tempo de permanência e as taxas de resfriamentos empregadas. A fase rica em bismuto está localizada na região de fronteira dos grãos de ZnO apresentando uma camada intergranular de espessura fina e variável, formada por diversas fases ricas em Bi_2O_3 . A fase β - Bi_2O_3 surge em temperaturas acima de 1000°C, aumentando com a temperatura de sinterização. Já a fase δ - Bi_2O_3 inicia em temperaturas acima de 1200°C, coexistindo com a fase β - Bi_2O_3

(BRITO, 1994). A Tabela II mostra uma síntese das fases identificadas na microestrutura dos varistores formados a partir do sistema ZnO. Bi_2O_3 . MnO_2 . Cr_2O_3 . Sb_2O_3 . Co_2O_3 (FRANCO, 1993).

Os varistores formados a partir do Pr_6O_{11} apresentam uma microestrutura formada por duas fases: os grãos de ZnO e a camada intergranular formada principalmente pelo Pr_6O_{11} . A presença de partículas do tipo espinélio não foram evidenciadas nestes varistores (PHILIPP et al, 1984). As Figuras 8.a e 8.b fazem uma comparação entre a microestrutura dos varistores formados pelos sistemas ZnO. Bi_2O_3 e ZnO. Pr_6O_{11} .

EINZINGER (1982) demonstrou que os contornos de grãos ZnO-ZnO representados pela junção n-p, é o responsável pela performance do varistor.

CLARKE, (1978) mostrou em seus trabalhos, que embora a fase rica em bismuto possa se localizar em diferentes regiões da microestrutura, estatisticamente, a maioria dos grãos de ZnO não possuem uma fase intergranular contínua rica em bismuto, prevalecendo o

contato grão-grão de ZnO, como ilustrado na FIG. 9. Outros autores, tais como; KANAI et al (1985); SANTHANAM et al (1979) e TAKEMURA (1986), também confirmaram os resultados de Clarke.

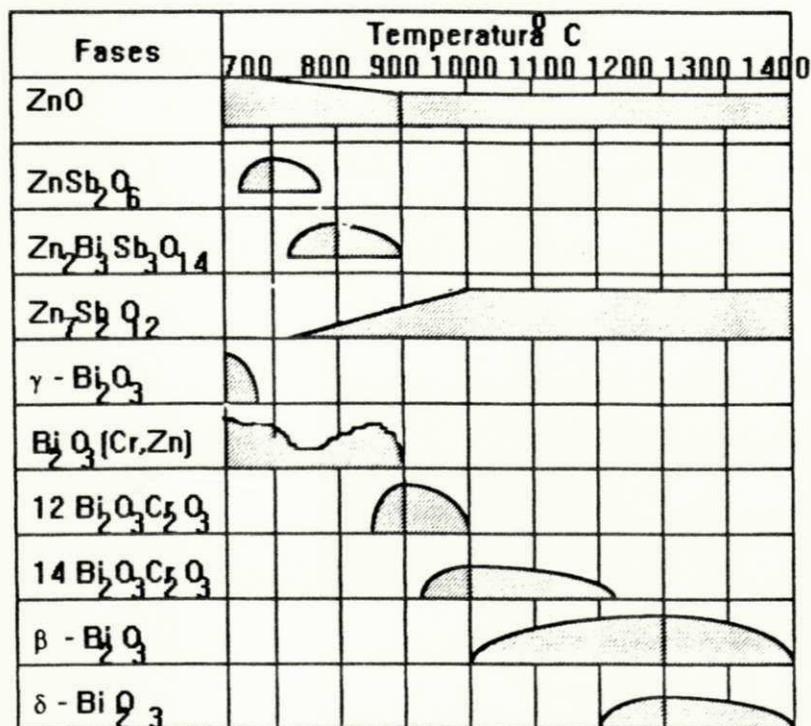


FIGURA 7 - Relação entre temperatura de sinterização e as fases formadas em varistores de ZnO (INADA, 1978).

Uma representação esquemática simplificada da microestrutura dos varistores de ZnO é mostrada na FIG. 9. A microestrutura das fases mostradas na FIG. 9 está dividida em três regiões distintas (EDA, 1982 e 1989). A primeira, é uma região de fronteira entre os grãos apresentando uma camada intergranular rica em Bi₂O₃, com espessura de aproximadamente 1µm (região A). A medida que se aproxima dos pontos de contato entre os grãos de ZnO, a camada intergranular rica em Bi₂O₃ se torna mais fina, formando a segunda região de fronteira entre os grãos (região B), com uma espessura compreendida entre 100 a 1000 Å. A terceira região (região C) corresponde aos pontos de contatos, onde uma camada intergranular bem definida rica em bismuto não foi

observada. Esta região possui uma espessura extremamente fina, de aproximadamente 20 a 100 \AA , e na interface da fronteira entre os grãos, quantidades de bismuto, cobalto e uma quantidade excessiva de íons de oxigênio foram detectadas.

TABELA II

Fases identificadas em sistemas multicomponentes (FRANCO, 1993).

| Fase | Composição química | Solução sólida | Localização |
|------------------------|---|----------------|---------------------------|
| Óxido de zinco | ZnO | Co, Mn | Grãos |
| Espinélio | $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ | Co, Mn, Cr | Grão e fase intergranular |
| Pirocloro | $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ | Co, Mn, Cr | Fase intergranular |
| Fases ricas em bismuto | $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$ $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ $14\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ Amorfa $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_3(*)$ | Zn, Sb, Cr | Fase intergranular |

(*) quando da presença do SiO_2

A variação da largura encontrada na camada intergranular rica em Bi_2O_3 ao longo da fronteira do grão, pode ser causada pela energia superficial (aparente) dos grãos de ZnO e pela distribuição desigual do Bi_2O_3 no corpo prensado. Também pode ser explicado, devido o Bi_2O_3 se evaporar durante a sinterização em temperaturas próximas a 1200°C . Além disso, pode ocorrer durante o resfriamento precipitação de óxidos na fase líquida de Bi_2O_3 , visto que esta contém um número de íons, tais como Zn, Co, Mn e Sb (EDA, 1989).

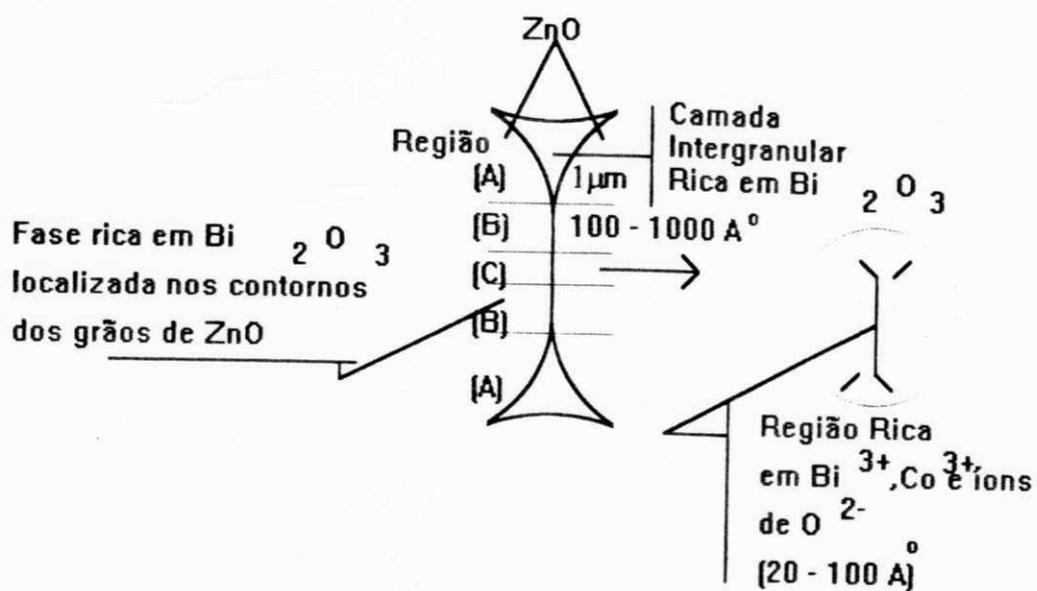


FIGURA 9 - Representação da localização da fase rica em Bi₂O₃ entre os grãos de ZnO (EDA, 1982 e 1989).

2.5 - EFEITO DOS ÓXIDOS DOPANTES SOBRE AS PROPRIEDADES DOS VARISTORES DE ZnO.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de verificar qual o efeito da presença de pequenas quantidades dos óxidos dopantes (aditivos) na composição e nas propriedades elétricas não-lineares dos varistores à base de óxido de zinco (MIYOSHI, 1981).

O óxido de zinco puro é um semicondutor tipo-n não estequiométrico com comportamento linear da tensão x corrente (GUPTA, 1990). Portanto, para que sejam observadas as propriedades não-lineares varistoras, é necessário adicionar ao ZnO outros óxidos metálicos. As propriedades não-lineares observadas na interface grão-grão de ZnO são atribuídas a adição de íons ao ZnO de raio atômico superior ao do íon de ZnO, tais como, os íons de Bi, Ba, Pr, Sr, Pb, U e Nd. Os óxidos originados a partir dos íons adicionados são denominados "óxidos de formação dos varistores" (varistor forming) (PHILIPP, 1984) e são os principais responsáveis pela formação da camada intergranular localizada na fronteira entre os grãos.

EDA, (1989) observou que a adição de pelo menos 0,1 mol% de Bi_2O_3 ao ZnO aumenta consideravelmente as características não-lineares dos varistores, com tendência à saturação a partir de 5% mol de Bi_2O_3 , ou seja, as barreiras potenciais formadas não são eficiente para apresentar uma elevada não-linearidade. A FIG. 10 mostra o efeito da adição de Bi_2O_3 ao ZnO sobre o coeficiente de não linearidade (α). Resultados similares foram obtidos por BHUSHAN et al (1981), onde observaram uma redução na corrente para a região de baixas tensões com o aumento da concentração de bismuto.

Quase todos os varistores produzidos em escala comercial apresentam uma estrutura básica composta por ZnO com adição de Bi_2O_3 . Entretanto em aplicações de sistemas para baixas tensões já se utiliza o óxido de praseodímeo como óxido de formação dos varistores ((MAKAE, 1988).

O óxido de praseodímeo (Pr_6O_{11}) utilizado como formador dos varistores têm sido estudado, sendo inicialmente comercializado apenas para produção de varistores para baixas tensões (PHILIPP et al, 1984). Os varistores produzidos a partir do Pr_6O_{11} apresentam microestrutura constituída pelos grãos de ZnO e por uma camada intergranular (MAKAE et al, 1988) que circunda os grãos de ZnO, composta pelo Pr_6O_{11} de espessura inferior a 100\AA . Estes componentes apresentam uma maior constante dielétrica, quando comparado com o sistema ZnO. Bi_2O_3 (FRANCO, 1993).

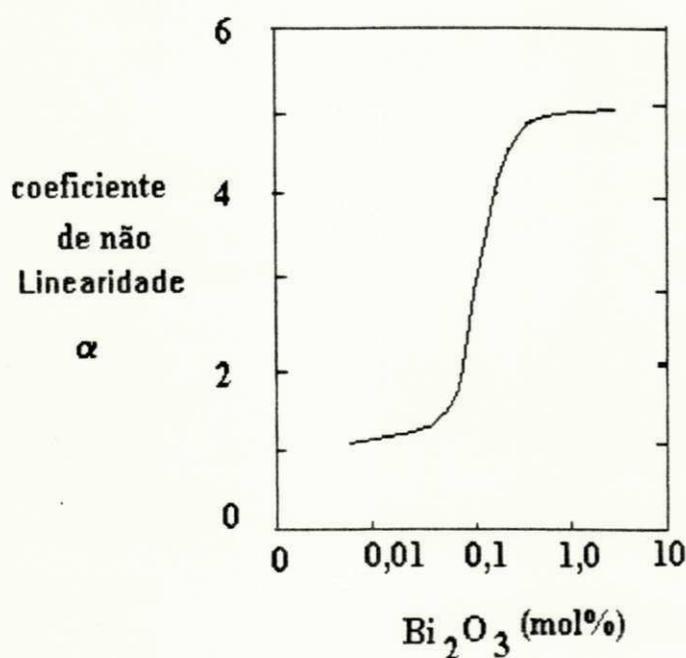


FIGURA 10 - Efeito da concentração do Bi_2O_3 ao ZnO sobre o coeficiente de não linearidade (α), (EDA, 1989).

Apesar da não linearidade apresentada pelos sistemas ZnO. Bi_2O_3 e ZnO. Pr_6O_{11} , verificou-se que o Bi_2O_3 e Pr_6O_{11} quando adicionados ao ZnO sem a introdução de outros

óxidos metálicos não apresentavam uma não linearidade alta suficiente para justificar a produção de varistores em escala comercial (FRANCO, 1993). Portanto, foi necessário a adição de outros componentes aos sistemas binários descritos, com o objetivo de obter propriedades não lineares de valores típicos para a comercialização. Estes outros componentes, são óxidos metálicos de transição, tais como: Co_2O_3 , MnO_2 , Ni_2O_3 , etc., que são conhecidos como "óxidos de desempenho do varistor" (varistor performance) (PHILIPP et al, 1984).

SATO et al (1983) e GUPTA et al (1985) mostraram que os óxidos metálicos de transição Co_2O_3 e MnO_2 agem como intensificadores das propriedades varistoras não lineares. Os mesmos formam solução sólida com o ZnO , resultando na modificação da altura e largura da barreira potencial formada nos contornos de grãos, aumentando assim, o coeficiente de não linearidade (α).

Segundo MATSUOKA (1971) os varistores formados pelo sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3$ com adição de Co_2O_3 e MnO_2 , quando sinterizados entre 1250°C e 1350°C apresentam valores de α entre 13 e 18. Isto mostra que a adição dos óxidos de transição ao sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3$ evita a evaporação do Bi_2O_3 para temperaturas de sinterização na faixa de 1250°C a 1350°C . A FIG. 11 representa o efeito da adição do Co_2O_3 e do MnO_2 sobre o coeficiente de não linearidade (α), para o sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3$ contendo 1 mol% de Bi_2O_3 (EDA, 1989).

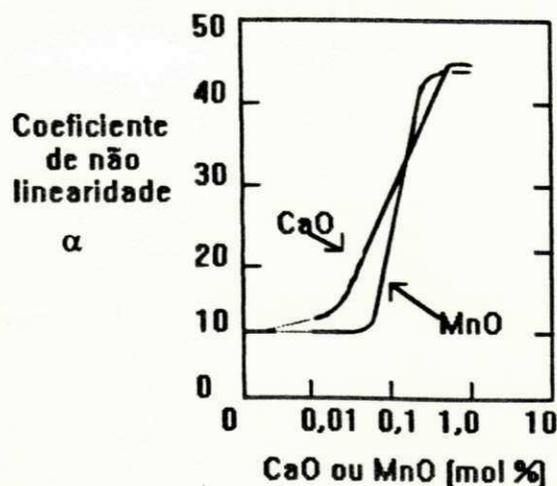


FIGURA 11- Efeito da adição do Co_2O_3 e do MnO_2 sobre o sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3$ contendo 1 mol% de Bi_2O_3 (EDA, 1989).

O óxido de antimônio, Sb_2O_3 , é outro óxido que causa grandes variações nas propriedades elétricas varistoras. Sua adição ao sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{Co}_2\text{O}_3.\text{MnO}_2$ provoca uma redução no tamanho do grão, melhorando as propriedades não ôhmicas. O Sb_2O_3 apresenta duas funções quando introduzido ao ZnO. A primeira, inibi o crescimento dos grãos durante a sinterização, através da formação da fase espinélio ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$). A segunda, acentua a solubilidade dos íons, tais como, Zn na fase rica em Bi_2O_3 . O óxido de antimônio tem participação efetiva na formação das barreiras potenciais entre os grãos de ZnO. A adição de Sb_2O_3 ao sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{Co}_2\text{O}_3.\text{MnO}_2$ melhora o coeficiente de não linearidade (α), e a tensão de referência e seu efeito está representado na FIG. 12 (EDA, 1989).

A adição do óxido de titânio, na composição do varistor à base de ZnO, geralmente aumenta o crescimento dos grãos (BOWEN et al, 1983). Nos trabalhos realizados por SUNG et al (1987), observaram que a adição de TiO_2 ao sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{MnO}_2$ sinterizados em temperaturas acima de 1200°C , aumenta consideravelmente o crescimento dos grãos, mas que um fenômeno contrário aparece em temperaturas abaixo de 1100°C . Estes resultados foram comprovados por SANTANA (1993), a qual estudou o efeito do TiO_2 nas propriedades elétricas e microestruturais no sistema $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{Co}_3\text{O}_4.\text{MnO}_2$ sinterizados a 1150°C , 1200°C e 1250°C , por 1 h. As amostras com TiO_2 , apresentaram

uma elevação na corrente de fuga para regiões de baixas tensões com o aumento da temperatura de sinterização, o que pode ser atribuído a diminuição do número de contornos de grãos por unidade de espessura (SUNG et al, 1987). Um decréscimo da tensão de ruptura e do coeficiente não linear (α), foi observado para a adição de TiO_2 no sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{MnO}$ sinterizados a 1250°C , por 1 h (CERRI et al, 1990). SUNG et al (1988), verificaram que os sistemas contendo titânio, apresentavam um crescimento anisotrópico dos grãos de ZnO ao longo das direções $[10\bar{1}0]$ e $[\bar{2}110]$.

O estudo do efeito do dióxido de silício na composição dos varistores, não se encontra bem definido. Nos trabalhos publicados por EDA (1989) e GUPTA (1990) mostram que a presença do óxido de silício inibi o crescimento dos grãos, provavelmente ele se aloja nos contornos dos grãos dificultando o crescimento dos grãos de ZnO . BRITO (1994) confirmou estes resultados estudando o efeito do óxido de silício (SiO_2) e da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas e microestruturais do sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$.

O óxido de níquel é um semicondutor tipo-p, no qual a vacância de níquel surge como consequência da atmosfera oxidante. Isto é, o Ni^{2+} oxidado gera íons Ni^{3+} , de forma que três íons Ni^{2+} são substituídos por dois Ni^{3+} e uma vacância, mantendo assim, o balanço de carga e tornando mais fácil a difusão (KINGERY et al, 1975). As Eq. abaixo mostram as reações existentes:



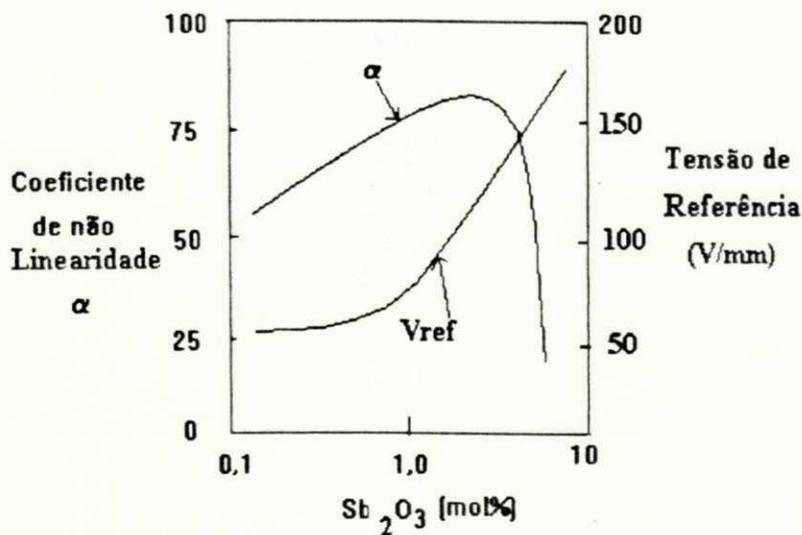


FIGURA 12 - Efeito do Sb_2O_3 ao sistema $ZnO.Bi_2O_3.Co_2O_3.MnO_2$ com 1 mol% de Bi_2O_3 e 0,5 mol% de Co_2O_3 e MnO_2 (EDA, 1989).

A influência do óxido de níquel na formação dos varistores, até o momento não é bem conhecida. Todavia, sabe-se que sua adição melhora a estabilidade das características elétricas dos componentes (EDA, 1989 e CESI, 1989). NÓBREGA (1990) avaliando as relações existentes entre aspectos microestruturais e propriedades elétricas de cerâmicas para varistores, resumiu em seu estudo várias patentes, as quais descrevem as composições e tratamento utilizados na produção de varistores. Entre as demais, a U.S. 4243822, patenteada pela G. E. Co. (1981), mostra que o NiO adicionado em 1% mol ao sistema $ZnO. Bi_2O_3. MnO_2. Co_2O_3. Cr_2O_3$ submetido a ciclos de recozimento produz varistores com características elétricas estáveis por longo tempo.

A M. E. COMPANY (1980) relatou que o óxido de níquel remanescente acima dos níveis testados tende a aumentar evemente a corrente de fuga. O nível de corrente de fuga fornece uma indicação das perdas em regime permanente do varistor para uma dada tensão

de operação. O nível de corrente de fuga é também função da temperatura de operação e é afetado pela degradação dos varistores devido a surtos.

Outros aditivos monovalentes ou trivalentes semelhantes ao Li^+ , Al^{3+} e Ga^{3+} também afetam a forma da barreira potencial e as características I-V, pela adição de íons doadores ou receptores no ZnO (EDA, 1989). A adição dos íons trivalentes, tais como o Al^{3+} ou Ga^{3+} causa uma redução da resistividade dos grãos de ZnO, provocando uma diminuição da tensão residual, e uma elevação na densidade de portadores de cargas, que por sua vez reduz a altura das barreiras potenciais causando uma diminuição na tensão de referência ou ruptura e conseqüentemente aumento da corrente na região de baixas tensões (pré-ruptura). A dopagem dos íons Al^{3+} e Ga^{3+} devem ser controlada a uma determinada concentração, visto que seu aumento excessivo provoca uma elevação da corrente resistiva (ativa). O aumento da corrente resistiva, aumenta as perdas no varistor, mesmo quando usado na tensão de trabalho. O crescimento das perdas provoca a aceleração da degradação dos elementos varistores. A redução da tensão de trabalho, que reduziria as perdas, às vezes, torna-se ineficiente, pois compromete um outro parâmetro importante na definição (escolha) dos varistores; o nível protetor, que é a razão entre a tensão residual e a tensão de trabalho (COSTA, 1994). Por outro lado, a dopagem com íons monovalentes reduz a concentração de portadores de carga, aumentando a altura das barreiras potenciais e, conseqüentemente, a resistividade dos grãos de ZnO, diminuindo a corrente de fuga na região de baixas tensões. A adição dos íons monovalentes também devem ser cuidadosamente controlada, devido os mesmos causarem uma elevação na tensão residual (MIYOSHI et al, 1981 e EDA, 1982). A elevação da tensão residual é bastante prejudicial aos varistores, pois além de reduzir o coeficiente de não linearidade (α), compromete a eficácia da proteção dos equipamentos, dispositivos ou componentes que se quer proteger (COSTA et al, 1994).

2.6 - CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DOS VARISTORES DE ZnO.

2.6.1- Características I-V

A principal propriedade de um varistor de ZnO é a característica tensão-corrente (I-V) não linear ou densidade de corrente-campo elétrico (J-E). A não linearidade dos varistores, está associada a presença de barreiras elétricas nos contornos de grãos (GUPTA,1990; LEVINSON et al, 1985, e EDA, 1989).

Funcionalmente um varistor atua como um isolante (resistor com alta resistência) antes de atingir a tensão de ruptura, e se comporta como um condutor ao ultrapassá-la (LEVINSON et al, 1975). As características não lineares ou não ôhmicas, a baixa corrente de fuga na tensão de operação, adicionadas à alta capacidade de absorção de energia térmica, fizeram do varistor atrativo para diversas aplicações elétricas em altas potências (BOWEN & AVELLA, 1983).

A curva típica I-V (J-E) para um elemento varistor está ilustrada na FIG. 13, na qual se observa três regiões importantes: a região linear de baixa corrente ou região de pré-ruptura; a região não linear de corrente intermediária ou região de ruptura; e a região de alta corrente ou região de "upturn" (W. E. CORPORATION, 1991).

Região linear de baixa corrente

Na região linear de baixa corrente, a característica densidade de corrente-campo elétrico (J-E) é ôhmica, com uma densidade de corrente limitada em 10^{-4} A/cm². A corrente de fuga flui permanentemente através dos varistores à base de óxido de zinco. A circulação da corrente de fuga provoca perdas por efeito Joule e aquecimento nos varistores e, portanto, deve ser controlada, visto ser um parâmetro importante para a estabilidade térmica dos varistores (FARIAS, 1994). Nesta região, a corrente ca é cerca de duas ordens de magnitude maior que a corrente excitada por uma fonte cc em uma dada tensão de operação (GUPTA, 1990).

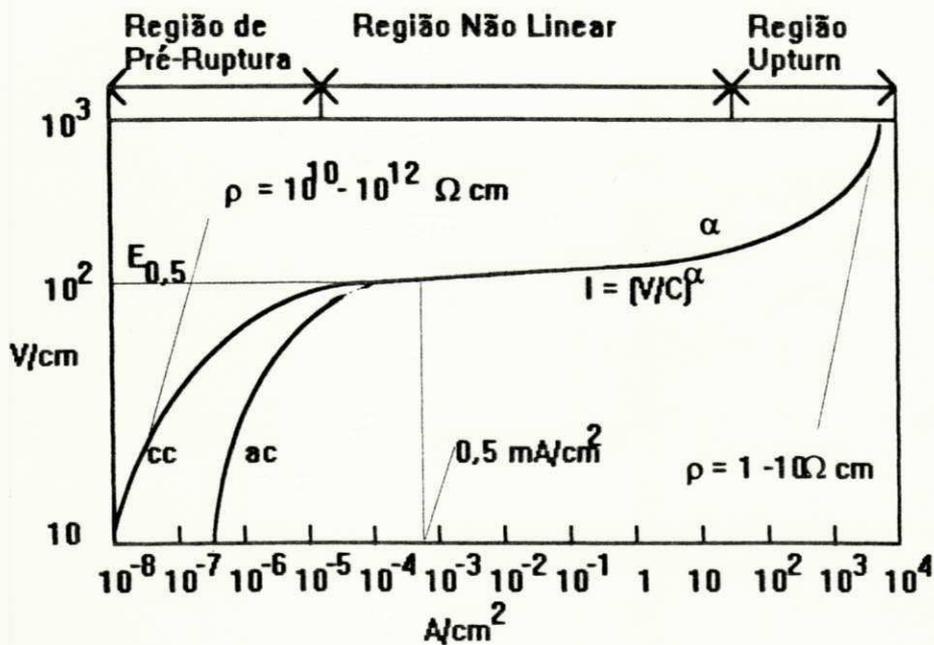


FIGURA 13- Curva característica densidade de corrente versus campo elétrico para varistores de óxido de zinco, (GUPTA, 1990).

Região não linear de corrente intermediária

A região não linear ou de ruptura é a essência do varistor de ZnO, é caracterizada pela não linearidade na curva tensão-corrente, ou seja, o dispositivo conduz uma grande quantidade de corrente para um pequeno aumento de tensão (COSTA, 1994). A região não linear pode se estender entre 10^{-4} A/cm^2 a 10^3 A/cm^2 (GUPTA, 1990) ou 10^{-4} A/cm^2 a $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ (M. E. COMPANY, 1980), na qual qualquer incremento no campo elétrico provoca um substancial aumento na densidade de corrente. A partir da FIG. 13, pode-se determinar no patamar da região não linear, o coeficiente de não linearidade (α). Quanto menos inclinada for a curva I-V, melhor será o dispositivo ou equipamento.

Região de alta corrente

A região linear de alta corrente é definida quando a densidade de corrente ultrapassa 10^3 A/cm² (GUPTA, 1990) e apresenta características ôhmicas (lineares), porém o crescimento da tensão é mais rápido. Sua importância surge por definir o limite de proteção do equipamento. SWEETANA et al (1981), definiram a característica protetora do varistor de ZnO, como sendo a razão da tensão (V_2) na corrente de descarga (I_d), para a tensão de operação fixa (V_1) em uma dada corrente (I_L), (FIG. 14). Esta razão é conhecida como nível protetor ($PL = V_2/V_1$) e, é uma medida de eficiência do varistor. Uma comparação entre as curvas I e II da FIG. 14, observa-se que a curva II possui uma melhor eficiência quando comparada a curva I. Isto, porque a elevação da tensão é menor na curva II, onde ($V_3/V_1 < V_2/V_1$), conseqüentemente apresenta um alto valor do coeficiente não linear (α), ($\alpha_2 < \alpha_1$).

Outro fator importante na região linear de alta corrente, é a dependência da corrente com a temperatura. Verificou-se um pequeno coeficiente positivo para a temperatura, ou seja, existe um pequeno aumento da tensão residual com o aumento da temperatura (KOBAYASHI et al, 1986).

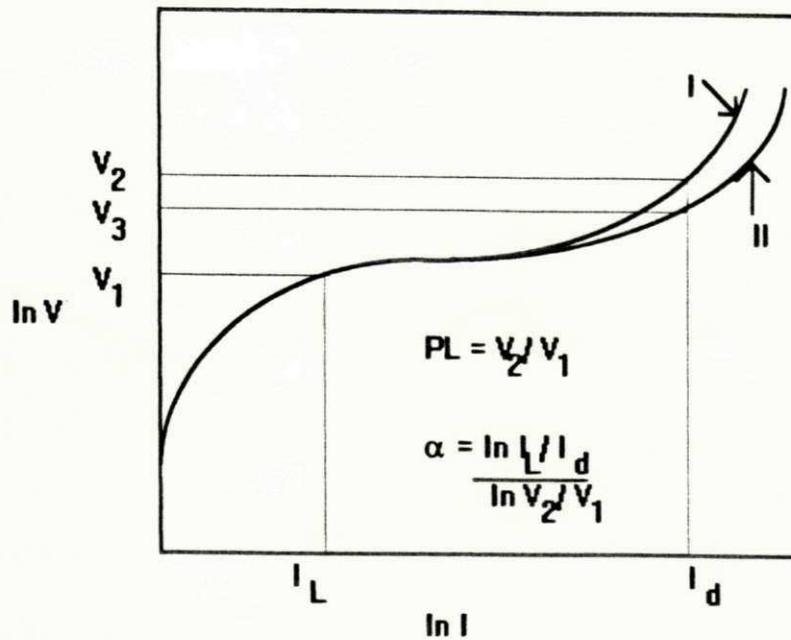


FIGURA 14- Características corrente-tensão de dois varistores de ZnO (SWEETANA et al, 1981).

2.6.2 - Coeficiente de não linearidade (α)

O mais importante parâmetro do varistor de ZnO é o coeficiente não linear (α), definido teoricamente pela equação empírica;

$$I = KV^\alpha \quad (4)$$

onde, K é uma constante do material. A Eq. (4) mostra que para valores de α elevados, qualquer aumento na tensão ocasiona um significativo aumento na corrente.

O coeficiente de não linearidade (α), é definido experimentalmente no patamar da curva I-V (FIG. 13) na região não ôhmica como:

$$\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (5)$$

onde; α - coeficiente não linear

I - corrente (A)

V - tensão (volts)

seu valor experimental é obtido a partir de dois pontos definidos ao longo da região não linear da curva I-V (FIG. 13) sendo dado por:

$$\alpha = \frac{\log J_2/J_1}{\log E_2/E_1} \quad (6)$$

onde, J_2 é a densidade de corrente em 250 A/cm^2 , J_1 a densidade de corrente em $0,5 \text{ A/cm}^2$, E_2 e E_1 são os respectivos campos elétricos (SWEETANA et al, 1982).

Como citado anteriormente, o coeficiente não linear (α), é o mais importante parâmetro para a obtenção de um equipamento eficiente. Para valores de $\alpha = 1,0$ o dispositivo é ôhmico, pois sua corrente é proporcional a tensão aplicada. Valores de $\alpha \rightarrow \infty$, tem-se um varistor ideal, sua corrente varia indefinidamente para pequenas mudanças na tensão aplicada (LEVINSON et al, 1986). Os valores de α para varistores à base de ZnO comerciais de alta qualidade são aproximadamente 50.

2.6.3 - Tensão de ruptura ou tensão de referência

Os varistores de ZnO são também caracterizados por uma tensão que faz a transição da região linear para a não linear. Esta tensão, localizada justamente acima do "joelho" da curva I-V (FIG. 13), é definida como a tensão de ruptura ou tensão de referência, e a partir do seu valor é possível determinar a tensão nominal do dispositivo ou do elemento não linear. A tensão de ruptura depende do método de processamento e da composição empregada na obtenção dos varistores de ZnO, desta forma, seu valor varia de fabricante para fabricante, e até o momento não se encontra normalizado (FARIAS, 1994). Literaturas mais antigas referencia valores de $V_{1\text{mA}}$ ou $V_{10\text{mA}}$, que correspondem a uma tensão que faz circular uma corrente no elemento varistor de 1mA ou 10 mA, respectivamente (W. E. CORPORATION, 1991). Os valores indicados não consideram a geometria do elemento varistor, portanto torna-se difícil fazer comparações e análises. A normalização dos valores de tensão de ruptura ou de referência, vêm solucionar este problema. Entretanto, ainda existem valores diferentes para determinar a tensão de ruptura ou tensão de referência. Os valores mais usados são: $E_{0,5 \text{ mA/cm}^2}$ e $E_{1\text{mA/cm}^2}$

(COSTA, 1994). Para a maioria das aplicações, a tensão de operação em regime permanente ou tensão de trabalho é determinada entre 0,7 e 0,8 $E_{0,5}$ (GUPTA, 1990).

2.6.4 - Tensão residual

A tensão residual para um elemento não linear é a tensão que permanece nos seus terminais quando da passagem de um surto. A determinação da tensão residual nos varistores de ZnO, é de grande importância, pois representa um dos parâmetros que determina o nível de proteção. Segundo GUPTA (1990) os varistores com maior coeficiente de não linearidade (α), apresentam um melhor nível de proteção e conseqüentemente baixos valores de tensão residual (FARIAS, 1994 e COSTA, 1994). O valor da tensão residual depende da formulação química e do processo de fabricação do elemento varistor.

2.6.5 - Corrente de fuga

Quando um dispositivo varistor é submetido à tensão nominal de operação do sistema, uma pequena corrente de fuga, flui permanentemente através do varistor. A corrente de fuga origina perdas através do aquecimento do elemento não linear. O entendimento da corrente de fuga dos elementos é importante por duas razões. Primeiro, porque estando energizado com a tensão de operação em regime permanente, a corrente determina a quantidade de perdas ativas que o elemento irá produzir, logo a intensidade da corrente de fuga determina o valor da tensão de operação em regime permanente que o dispositivo pode suportar sem gerar um excessivo calor. Segundo, porque se a intensidade de corrente for reduzida bastante para minimizar as perdas poderá acarretar desequilíbrio ou dificuldade de ajuste na coordenação da proteção. Outro problema relacionado com a primeira razão, é que se a corrente tiver magnitude alta, após a excursão da corrente provocada por um surto, com conseqüente aumento de temperatura, haveria dificuldades de dissipação de calor, podendo ocasionar o desencadeamento térmico.

2.7 - MECANISMO DE CONDUÇÃO DOS VARISTORES.

O mecanismo através do qual se dá a condução elétrica nos varistores de ZnO, tem sido extensivamente estudado pelos físicos. Vários possíveis modelos foram propostos para as barreiras de energia (LEVINSON, 1975; EDA, 1978 e GREUTER, 1989).

Existe por parte de diversos investigadores uma controvérsia quanto ao mecanismo de condução dos varistores. todavia, até o presente, nenhuma das teorias apresentadas têm sido unanimamente aceita, existindo ainda dúvidas com relação a natureza e controle das barreiras elétricas existentes nos contornos de grãos.

FRANCO (1993), relata em seus estudos uma breve descrição dos principais modelos propostos até a presente data, baseado nos trabalhos realizados por EDA (1989), EINZINGER (1987) e MAHAN et al (1979). A evolução das pesquisas sobre os possíveis mecanismos de condução de corrente proposto está sumarizada na TAB. III, onde são evidenciados oito modelos. A descrição detalhada de cada um dos modelos pode ser encontrada nas referências indicadas por EDA (1989).

TABELA III

Progresso na pesquisa sobre o mecanismo de condução de corrente através dos varistores de ZnO (EDA, 1989).

| Ano | Modelo |
|-----------|---|
| 1968 | Invenção do varistor de ZnO (Matsuoka e outros). |
| 1968/1975 | Descoberta dos principais aditivos. |
| 1971 | Space Charge Limited Currente (SCLC) (Matsuoka). |
| 1975 | Formação de túneis através de uma fina camada (Levinson e Philipp). Formação de túneis através das barreiras de Schottky (Levine). |
| 1976 | Formação de túneis através das barreiras de Schottky (Morris, Bernasconi e outros). |
| 1977 | Formação de túneis através das barreiras de Schottky com heterojunções (Emtage). |
| 1978 | Formação de túneis através das barreiras de Schoyttky com heterojunções (Eda). Formação de túneis através das homojunções (Einzinger). |
| 1979 | Formação de túneis através das barreiras de Schottky (Hower e Gupta). "Hole-assisted tunneling" através das barreiras de Schottky (Mahan, Levinson e Philipp). |
| 1982 | "Bypass effect" nas heterojunções (Eda). |
| 1984 | "Hole-induced breakdown" (Pike). |
| 1986 | "Bypass effect" nas heterojunções (Levinson e Philipp). "Hole-induced breakdown" (Blatter e Greuter). |
| 1987 | "Space-charge-induced current" (Suzuoki e outros). |

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais utilizados para confecção das amostras varistoras, os sistemas estudados, o procedimento experimental para a preparação das amostras e as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização microestrutural e elétrica das amostras varistoras.

3.1 - MATERIAIS

Na confecção das amostras varistoras utilizou-se os seguintes óxidos : zinco (ZnO), bismuto (Bi_2O_3), cobalto (Co_2O_3), mangânes (MnO_2), e níquel (Ni_2O_3), todos apresentando elevado grau de pureza, adquiridos junto a firma Merck.

Para analisar a influência do óxido de níquel sobre as propriedades elétricas dos varistores à base de óxido de zinco, foram estudados os seguintes sistemas:

I - 98,0ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 (% mol);

II - 97,5ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 . 0,5 Ni_2O_3 (% mol);

III - 97,0ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 . 1,0 Ni_2O_3 (% mol),

sinterizados a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1 h.

3.2 - MÉTODOS

As amostras de varistores à base de ZnO utilizadas foram confeccionadas através do processo convencional de fabricação de cerâmica e produzidos em formato de disco de 12,0 mm de diâmetro e 2,2 mm de espessura conforme a sequência: Homogeneização → Secagem → Desaglomeração → Granulação → Prensagem Uniaxial → Sinterização em Forno Elétrico → Metalização → Caracterização do Produto Final. O fluxograma da FIG. 15 ilustra as etapas de processamento que serão descritas a seguir.

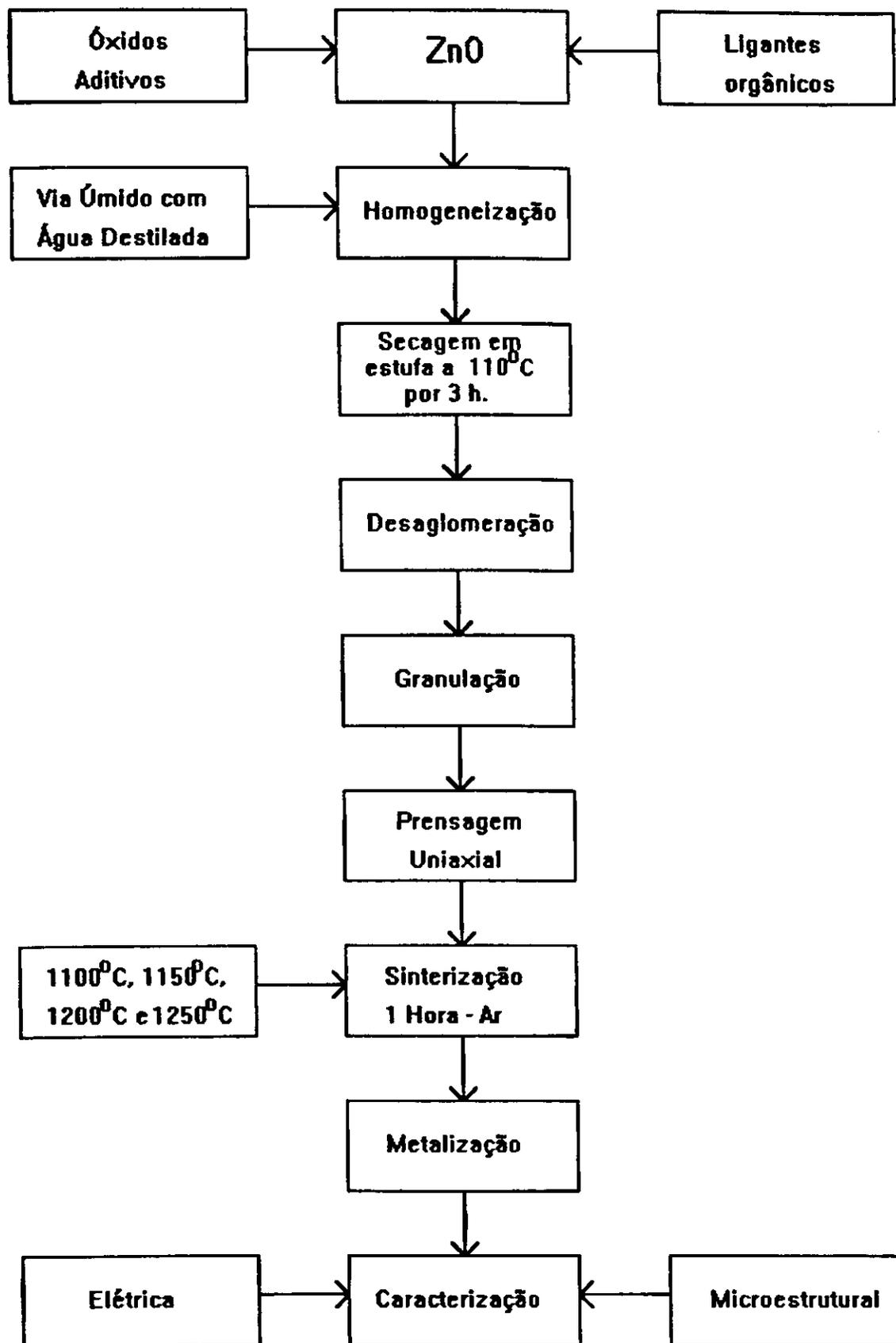


FIGURA 15 - Fluxograma do processamento utilizados para as amostras varistoras.

.2.1 - Homogeneização

Os óxidos foram homogeneizados por meio de agitação magnética sem aquecimento durante 4 horas, com a finalidade de misturar intimamente as partículas. A mistura foi feita via úmida utilizando água destilada. Os ligantes utilizados foram o polivinil álcool (PVA) e o propileno glicol a 3%. O PVA foi dissolvido em água destilada na proporção de 2:1 (massa/água).

3.2.2 - Secagem

A mistura resultante dos óxidos e aditivos foi submetida à secagem em estufa a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas, para eliminação da umidade.

3.2.3 - Desaglomeração e Granulação

Um almofariz de ágata foi utilizado na desaglomeração das partículas. O pó resultante foi então granulado em peneira ABNT nº 170 (0,088 mm) visando a uniformização dos grânulos para melhorar a prensagem posterior.

3.2.4 - Prensagem Uniaxial

Os pós foram prensados em prensa hidráulica uniaxial em forma de discos de 12,0 mm de diâmetro e 2,2 mm de espessura, utilizando-se uma pressão de 133 MPa, durante 1 minuto como pré-prensagem, com o objetivo de se eliminar todo o ar retido dentro da matriz. Em seguida se aplicou uma pressão de 270 MPa, por 5 minutos para compactação do corpo de prova (amostra varistora), obtendo-se uma alta densidade à verde.

3.2.5 - Sinterização

As sinterizações foram feitas em forno elétrico programável. EDG, com dois patamares de aquecimento e atmosfera normal. O primeiro patamar de queima foi o de 330°C por 2,5 horas e o segundo foi nas temperaturas de 1100°C ou 1150°C ou 1200°C ou 1250°C, por 1 hora. O resfriamento foi realizado no próprio forno. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A FIG. 16 mostra a curva de aquecimento do forno elétrico EDG.

3.2.6 - Metalização

Após a sinterização as superfícies das amostras foram lixadas, limpas e em seguida metalizadas pela deposição de uma camada de tinta de prata nas superfícies superior e inferior, estando então prontas para a caracterização microestrutural e elétrica.

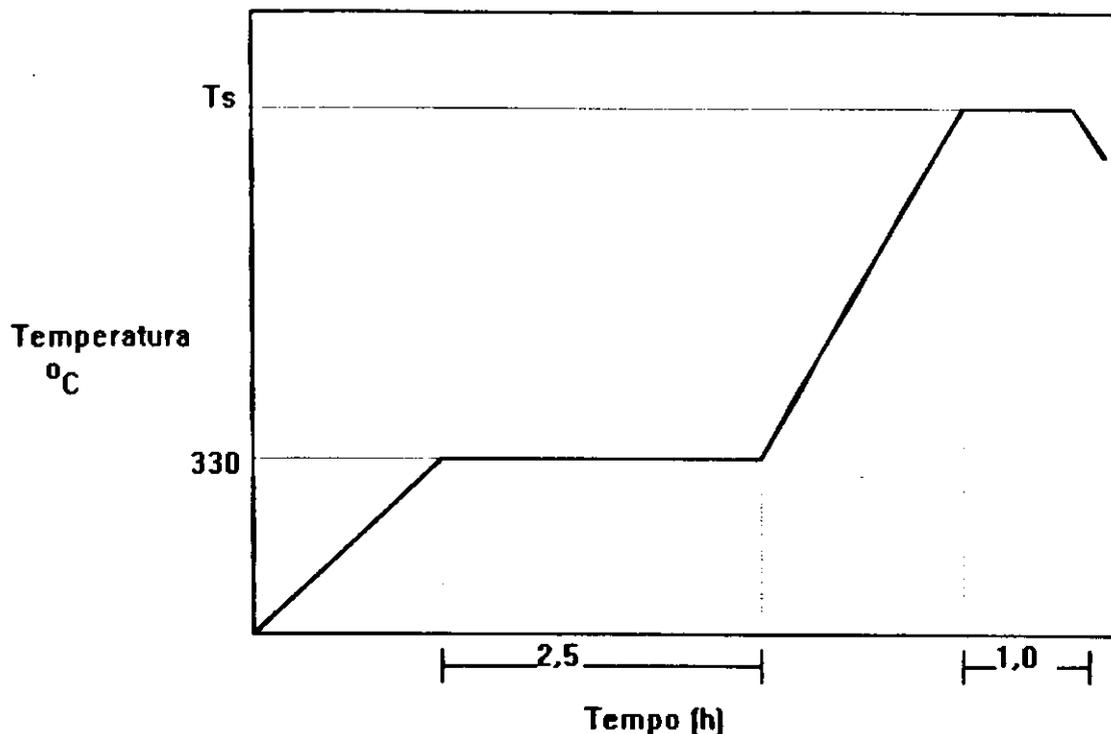


FIGURA 16 - Curva de aquecimento do forno elétrico EDG

3.2.7 - Caracterização Elétrica

Os testes elétricos utilizados tiveram como objetivo a determinação da tangente de perdas, da constante dielétrica e da curva característica tensão-corrente com a qual se obtêm o coeficiente de não linearidade (α), a tensão de ruptura (E_r) e a corrente de fuga (I_f).

As medições da tangente de perdas são realizadas para controlar o processo de fabricação dos varistores. Estas medições foram realizadas por meio de uma ponte Schering de baixa tensão (FIG. 17), nas frequências de 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 KHz. A ponte foi alimentada por um gerador de tensão, com frequência variável. Neste caso, utilizou-se um gerador HP (oscilador) que permite variar a frequência de alimentação da ponte, possibilitando maior flexibilidade nas medições das grandezas. Foram utilizados como detector de nulo um osciloscópio Tektronix ou um multímetro digital Fluke.

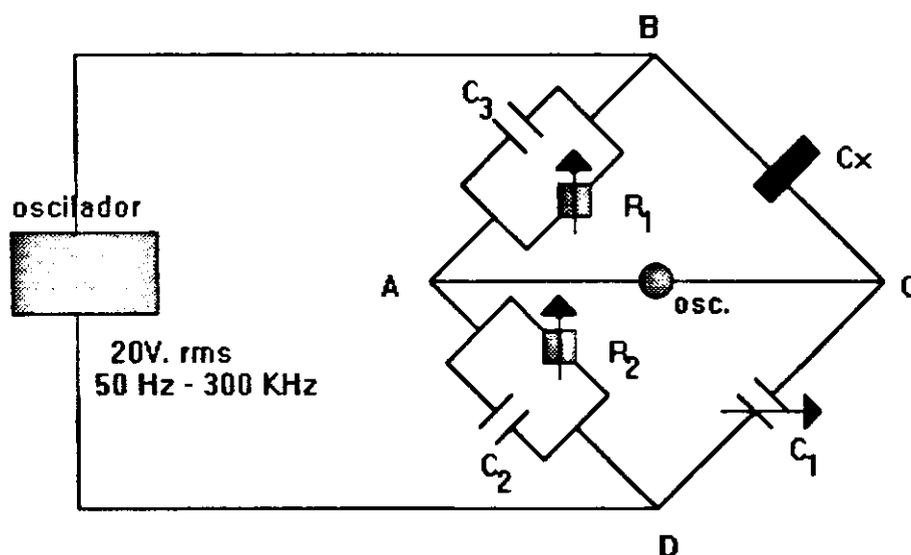


FIGURA 17 - Circuito básico da ponte Schering.

Os dados para a construção das curvas características densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) foram obtidos utilizando-se tensão alternada na frequência de 60 Hz. A variação da tensão foi obtida através de um autotransformador de 5 KVA, associado a um transformador de 2 KVA com relação de 220/2000V. As medições de corrente e tensão foram

feitas com multímetro digital Fluke. A FIG. 18 mostra um esquema do circuito elétrico para determinação da curva característica J-E.

A determinação do campo de ruptura (E_r) é feita na região onde a curva J-E passa de linear para não linear. A densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ foi adotada como referência.

O coeficiente de não linearidade (α), é obtido entre dois pontos da curva J-E na região de ruptura, e é calculado pela Eq. abaixo:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \tag{7}$$

onde : J_1 e J_2 são as densidades de corrente

E_1 e E_2 os campos elétricos

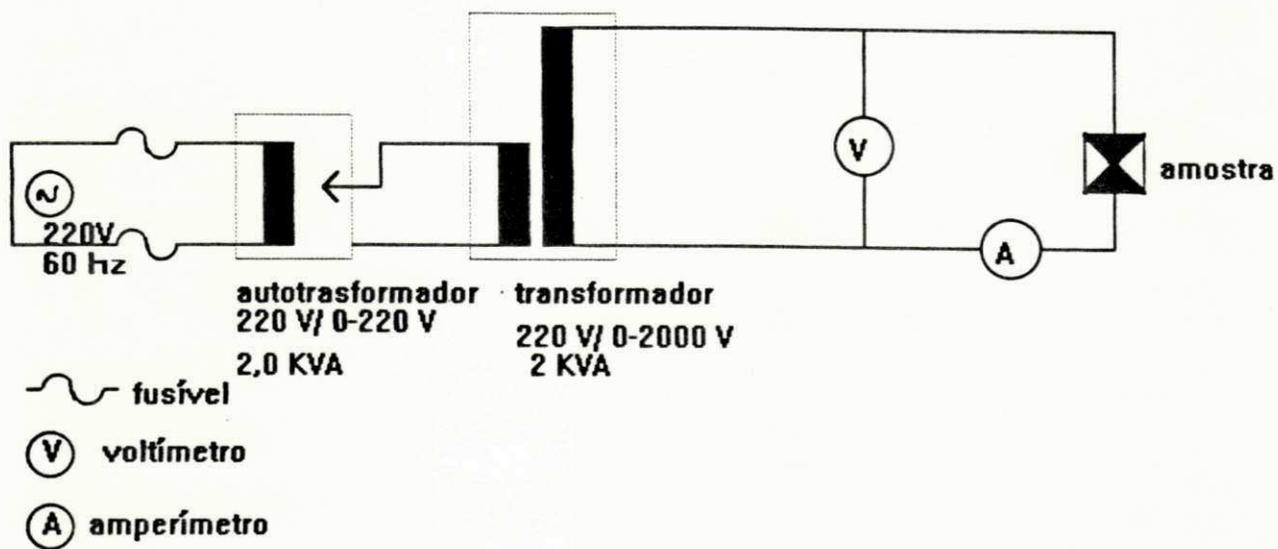


FIGURA 18 - Circuito elétrico para determinação da curva característica J-E

3.2.8 - Caracterização Microestrutural

Para identificação das fases cerâmicas e caracterização microestrutural foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise microestrutural bastante utilizada na identificação de defeitos superficiais dos materiais. A MEV apresenta excelente profundidade de foco, o que permitiu a realização de análises de superfícies irregulares, como superfícies de fratura. Para a obtenção de imagens na MEV, um feixe de elétrons incide sobre a superfície do espécime ou amostra, originando vários sinais que podem ser detectados independentemente, convertido em pulsos elétricos e, em seguida, amplificados convenientemente por um sistema eletrônico. As FIG. 19 e 20 mostra os possíveis processos de interação dos elétrons com a amostra e as profundidades típicas de escape. O princípio básico da MEV é a reflexão e absorção dos elétrons por parte da amostra. Durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura, os sinais mais importantes resultantes da interação dos elétrons com a amostra para a determinação da imagem, são:

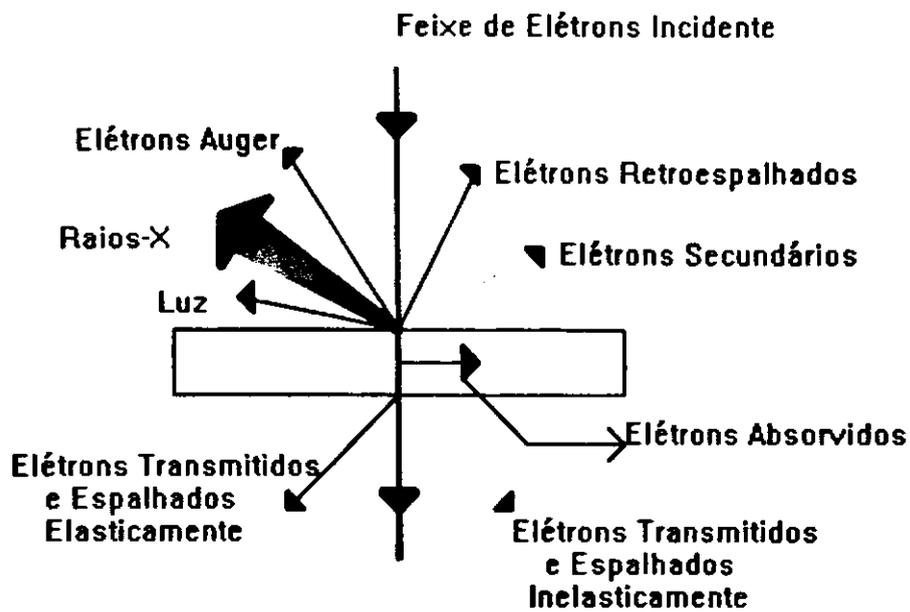


FIGURA 19 - Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida (PADILHA & AMBROSIO Fº, 1985).

- i* - elétrons secundários (refletidos) : baixa energia, 50 eV, emergem de uma profundidade de 100 a 200 °A. Sua emissão depende da topografia da superfície e apresenta imagem com boa profundidade de foco, entre 10 e 100.000 vezes,
- ii* - elétrons retroespalhados: apresentam imagem com menor resolução do que os secundários, são refletidos por colisões elásticas, de uma profundidade entre 300 e 400 °A,
- iii* - elétrons absorvidos : correspondem à fração de elétrons que transfere toda a sua energia para a amostra.

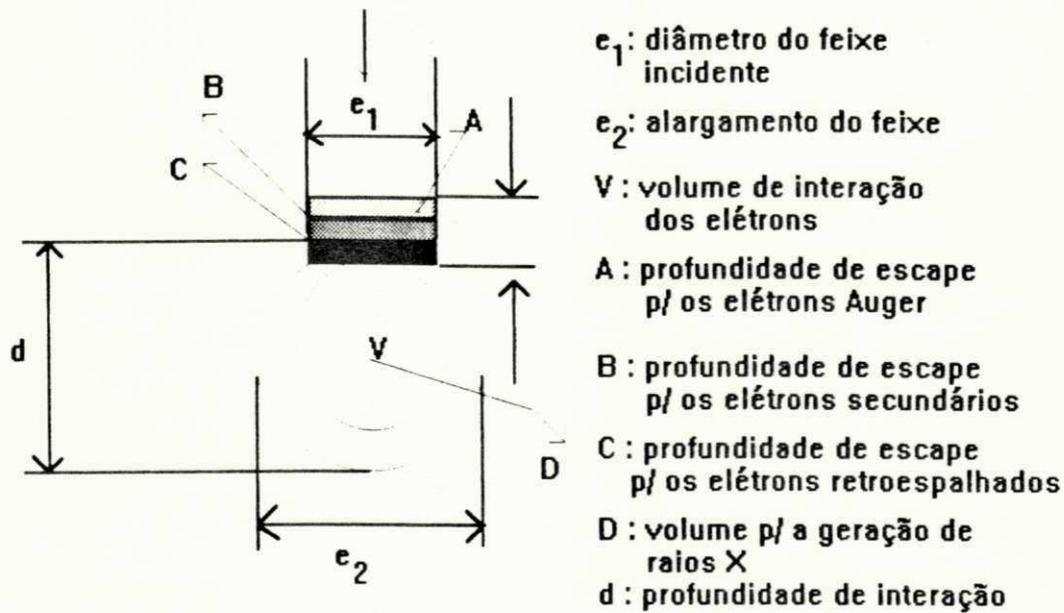


FIGURA 20 - Interação do feixe de elétrons com a amostra e as profundidades típicas de escape (PADILHA & AMBROSIO F^o, 1985).

Durante o funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (FIG. 21), os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 KV. As lentes direcionam o feixe de elétrons a atingir a superfície do espécime. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. Os elétrons refletidos pela amostra atingem um

coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos.

Pode-se através da MEV estudar qualquer tipo de superfície, desde que seja boa condutora elétrica e estável em vácuo. Na MEV a maior parte dos elétrons que chegam ao detector são os elétrons secundários. Alguns elétrons secundários são facilmente absorvidos pelas depressões topográficas do espécime, desta forma, ocos ou vazios presentes tornam a imagem "preta" e as saliências tornam a imagem "branca" no tubo de raios catódicos.

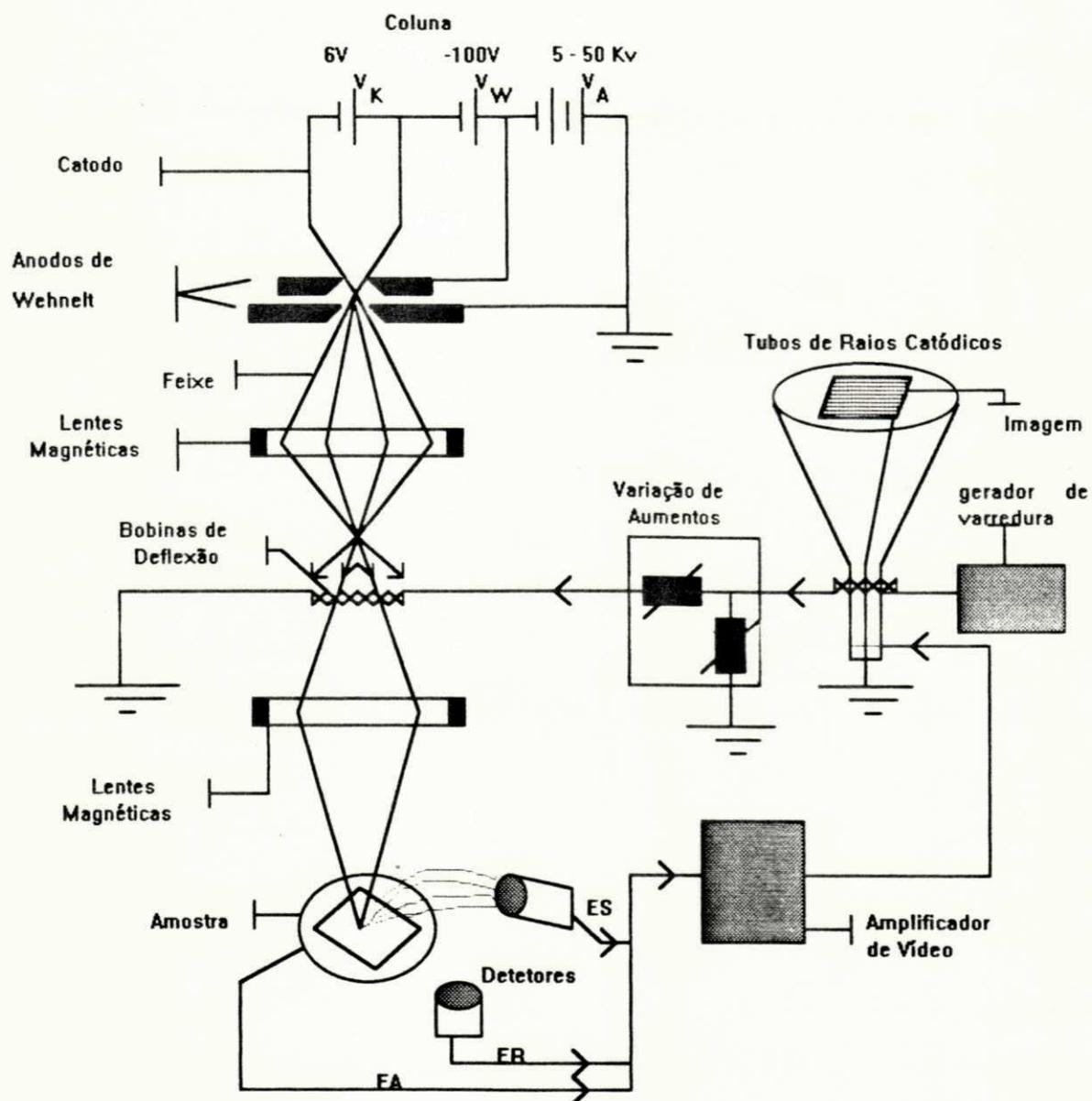


FIGURA 21 - Princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (PADILHA & AMBROSIO F^o, 1985).

Difração de Raios-X

A identificação das fases presentes nos sistemas varistores considerados, foi realizada através da difração de raios-X. Esta técnica, fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado cristalino, assim como os detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais

Os raios-X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano. A produção de raios-X está associada à perda de energia de elétrons; porém a quantidade de energia necessária para produzir um quantum de raios-X é muito maior que aquela para produzir um quantum de luz visível. Os comprimentos de ondas dos raios-X são cerca de 1000 vezes menor que o da luz visível (SOUZA SANTOS, 1975).

Quando um feixe de raios-X monocromático (mesmo comprimento de onda) com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, seus elétrons serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios-X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem do espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções (as ondas difratadas de raios-X estão em concordância de fase) e interferência destrutiva (fora de fase) em outras. A FIG. 22 representa esquematicamente um feixe de raios-X monocromático com comprimento de onda (λ), incidindo com um ângulo (θ), em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento (d). Interferência construtiva ocorrerá quando a distância extra percorrida por cada feixe for o múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação utilizada. Estabelecida essas condições, a lei de Bragg pode ser deduzida da maneira vista na FIG. 22.

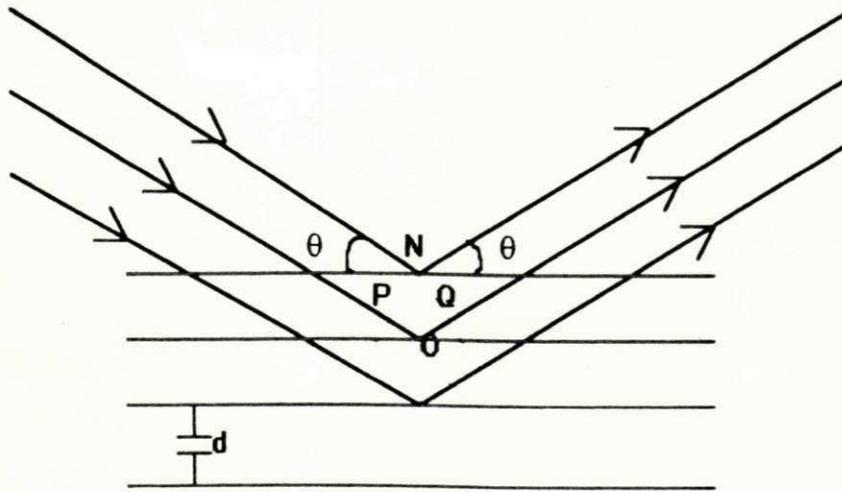


FIGURA 22 - Difração de raios-X para um material cristalino (SOUZA SANTOS, 1975).

Portanto, a condição para que ocorra interferência construtiva é: $PO + OQ = n \lambda = 2 d \sin \theta$, onde; n é a ordem de reflexão; λ é o comprimento de onda e d é a distância interplanar. a equação acima é conhecida como a lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg (SOUZA SANTOS, 1975).

A difratometria ou método de Bragg é um dos métodos mais utilizados em difração de raios-X, sendo bastante utilizado pelos ceramistas, pois permite informações sobre as fases presentes numa dada amostra. A FIG. 23 mostra uma representação do equipamento.

Este método permite informações sobre as fases presentes numa dada amostra, sendo, portanto, bastante utilizado pelos ceramistas.

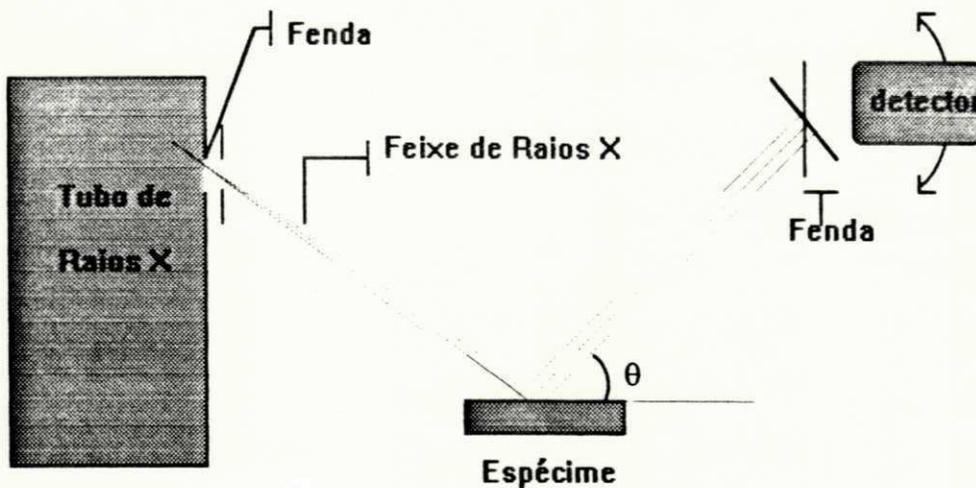


FIGURA 23 - Representação esquemática do difratômetro de raios-X (SOUZA SANTOS, 1975).

Na difratometria, um feixe monocromático de raios-X atinge a superfície plana da amostra e é difratado, sendo detectado por um contador GEIGER que se move a uma velocidade constante em um arco de círculo (2θ), cujo centro é o centro do espécime. O contador registra graficamente, em posição e intensidade, os ângulos θ e as difrações correspondentes (FIG. 24). A altura do pico é a medida da intensidade no caso dos registros gráficos. Embora, possa haver superposição de alguns picos quando se trata de uma mistura de materiais, o método do difratograma de raios-X é um poderoso instrumento de identificação, pois cada material possui seus picos característicos (PADILHA & AMBROSIO F^o, 1985).

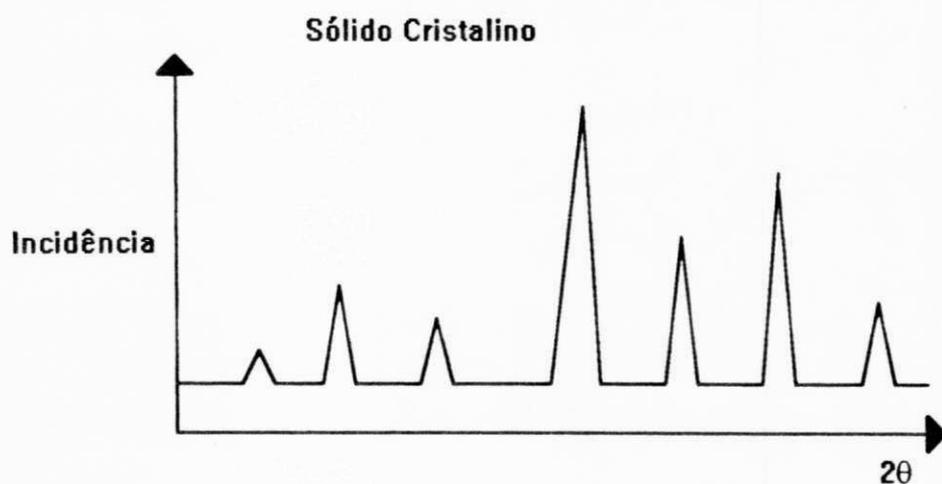


FIGURA 24 - Espectro de difração (espalhamento) de um sólido cristalino (PADILHA & AMBROSIO F^o, 1985).

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades elétricas e os fatores microestruturais foram analisados com o objetivo de avaliar o efeito do teor de óxido de níquel (Ni_2O_3) e da temperatura de sinterização sobre o sistema quartenário $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{Co}_2\text{O}_3.\text{MnO}_2$. Oito amostras varistoras foram confeccionadas para cada sistema estudado. As curvas características da densidade de corrente (J) versus campo elétrico(E) e as tabelas apresentadas foram construídos com os valores médios das amostras que apresentaram melhores resultados.

A tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e a constante dielétrica (ϵ_r) foram usados como controle de qualidade das amostras confeccionadas. Os valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) com seus respectivos desvios padrões (σ), foram calculados para cada sistema quando sinterizados a 1100°C , 1150°C , 1200°C e 1250°C , por 1h e se encontram apresentados nas TAB. IV, V, VI e VII.

A avaliação dos dispositivos produzidos experimentalmente foi feita pela comparação entre as propriedades elétricas de campo elétrico (E), corrente de fuga (I_r), campo de ruptura (E_r) e coeficiente de não linearidade (α).

4.1 - EFEITO DO Ni_2O_3 NO SISTEMA 98,0ZNO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 , SINTERIZADO A 1100°C

4.1.1 - Caracterização Elétrica

O sistema quartenário 98,0ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 e o sistema quinário $(98,0-x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_2\text{O}_3.0,5\text{MnO}_2.x\text{Ni}_2\text{O}_3$, com x variando de 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1100°C , por 1h apresentaram valores do coeficiente de não linearidade (α) e

campo de ruptura (E_r) bastante elevados. Desse modo, as amostras são consideradas elementos varistores, com valores próximos aos dos varistores comerciais. Os valores do coeficiente de não linearidade (α), campo de ruptura (E_r) e do tamanho médio (d) dos grãos de ZnO estão mostrados na TAB VIII. Os dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) com seus desvios padrões (σ) para as amostras varistoras sinterizadas a 1100°C, por 1h estão apresentados na TAB. IV. Observou-se que estas características intrínsecas se mantiveram praticamente constante para a mesma faixa de frequência.

TABELA IV

Dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1100°C, por 1h.

| Sistemas | Temperatura de Sinterização - 1100°C | | | | |
|--|--------------------------------------|-------------------|----------|--------------|----------|
| | f (KHz) | $\text{tg}\delta$ | σ | ϵ_r | σ |
| I (0% Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,1352 | 0,0184 | 5442,0 | 286,95 |
| | 1,0 | 0,0947 | 0,0208 | 5196,2 | 292,51 |
| | 5,0 | 0,0615 | 0,0058 | 4898,5 | 255,62 |
| | 10,0 | 0,0537 | 0,0030 | 4756,2 | 252,10 |
| II (0,5%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,0930 | 0,0103 | 3505,0 | 204,15 |
| | 1,0 | 0,0687 | 0,0057 | 3367,0 | 196,21 |
| | 5,0 | 0,0492 | 0,0017 | 3222,7 | 182,04 |
| | 10,0 | 0,0405 | 0,0026 | 3150,5 | 181,57 |
| III (1,0%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,0842 | 0,0089 | 3476,2 | 142,76 |
| | 1,0 | 0,0657 | 0,0062 | 3365,2 | 136,92 |
| | 5,0 | 0,0455 | 0,0036 | 3176,7 | 143,13 |
| | 10,0 | 0,0420 | 0,0021 | 3104,5 | 122,89 |

A análise dos outros parâmetros elétricos pode ser feita a partir da FIG. 25. O sistema sem a presença do óxido de níquel apresentou um substancial redução do campo elétrico (E), para as mesmas densidades de corrente quando comparado como os sistemas com 0,5 e 1,0% em mol de Ni₂O₃. Para os níveis de dopagem utilizados neste trabalho, a presença do óxido de níquel reduziu a corrente de fuga (I_f). Os valores do campo de ruptura (E_r), para os sistemas com 0,5 e 1,0% em mol de Ni₂O₃ apresentaram-se com valores bastante próximos e elevados. Entretanto, o sistema sem óxido de níquel apresentou valor do campo de ruptura (E_r) bem inferior. A diminuição do campo de ruptura, ocorreu devido à elevação do tamanho do grão, ou seja, diminuição do número de barreiras potenciais. Quanto ao coeficiente de não linearidade (α), o aumento do teor de óxido de níquel não produziu efeitos significativos. Os valores do coeficiente de não linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r) estão apresentados na TAB. VIII.

4.1.2 - Identificação das Fases por Difração de Raios-X

Para a realização da difração de raios-X, utilizou-se a radiação característica Kα do cobalto. Os difratogramas de raios-X realizados no sistema (98,0-x)ZnO. 1,0Bi₂O₃. 0,5Co₂O₃. 0,5MnO₂. xNi₂O₃, com x variando de 0,0 ; 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1100°C, por 1h estão mostrados na FIG. 26. Para os três sistemas em estudo foi revelada a presença de picos referentes à fase ZnO e da fase β-Bi₂O₃.

4.1.3 - Microestrutura

Através do conjunto de micrografias apresentadas na FIG. 27, foi possível fazer uma análise da microestrutura dos três sistemas estudados. O sistema sem Ni₂O₃, apresentou grãos com tamanho médio de 14 μm, uma microestrutura com tamanho de grãos heterogêneos, com formas não definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros inter e intragranulares, além da presença de uma segunda fase sem localização

preferencial na junção entre três e quatro grãos de ZnO, que provavelmente é a fase rica em Bi₂O₃.

O sistema dopado com 0,5% em mol de Ni₂O₃ apresentou grãos com tamanho médio de 10 μm, uma microestrutura com tamanho de grãos menos heterogêneo e formas definidas e uniformes. O sistema também apresentou poros inter e intragranulares, além da presença de uma segunda fase sem localização preferencial na junção entre três e quatro grãos de ZnO, que provavelmente é a fase rica em Bi₂O₃.

O sistema com 1,0% em mol de Ni₂O₃, apresentou grãos com tamanho médio de 11 μm, uma microestrutura com tamanho de grãos mais ou menos heterogêneo e formas não uniformes e não definidas. O sistema também apresentou poros inter e intragranulares, além da presença de uma segunda fase sem localização preferencial na junção entre três e quatro grãos de ZnO, que provavelmente é a fase rica em Bi₂O₃.

Os valores do coeficiente de não linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r), mostraram-se bastante elevados e compatíveis com as micrografias apresentadas. A corrente de fuga (I_r) diminuiu com a elevação do teor de óxido de níquel.

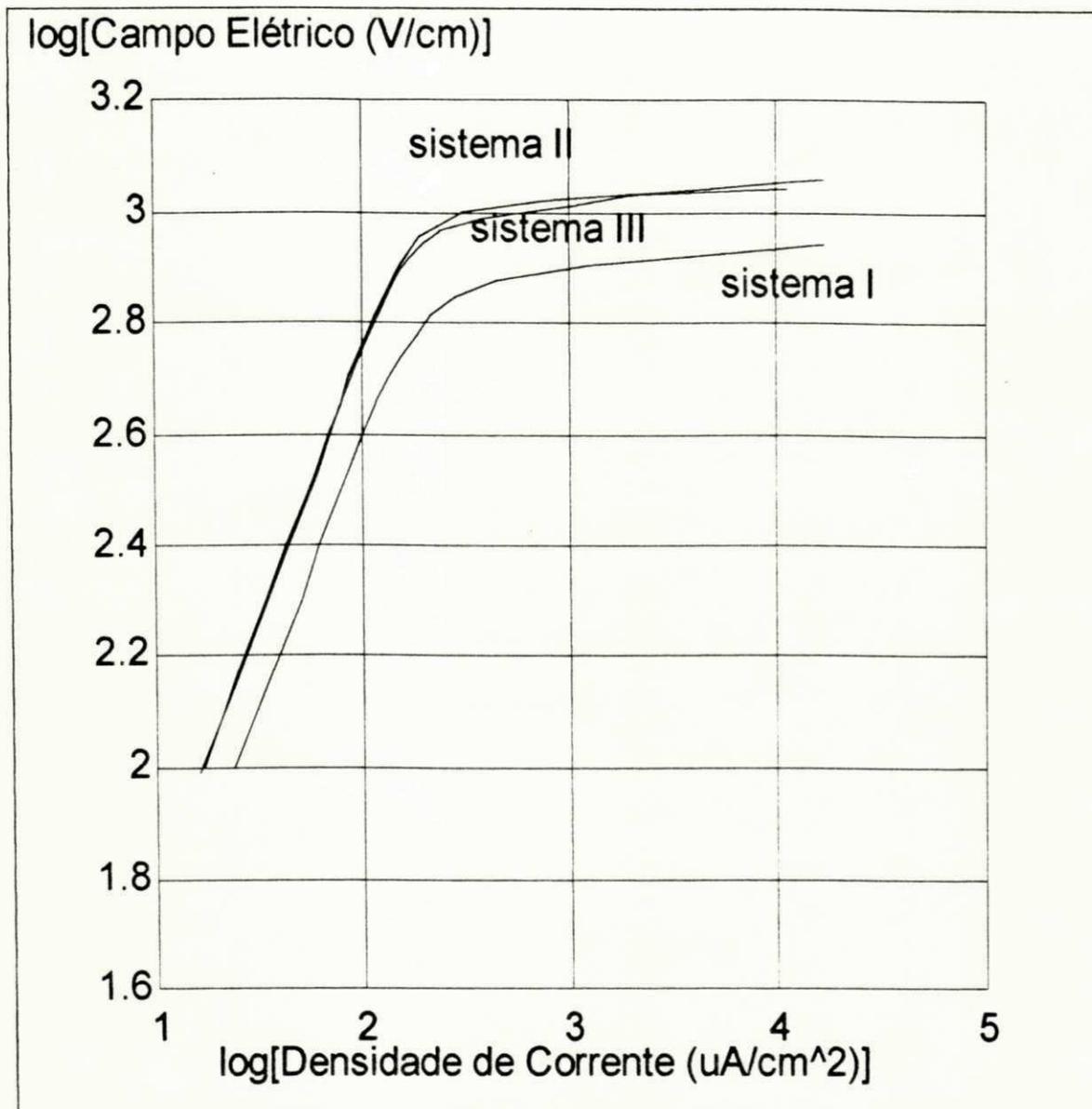
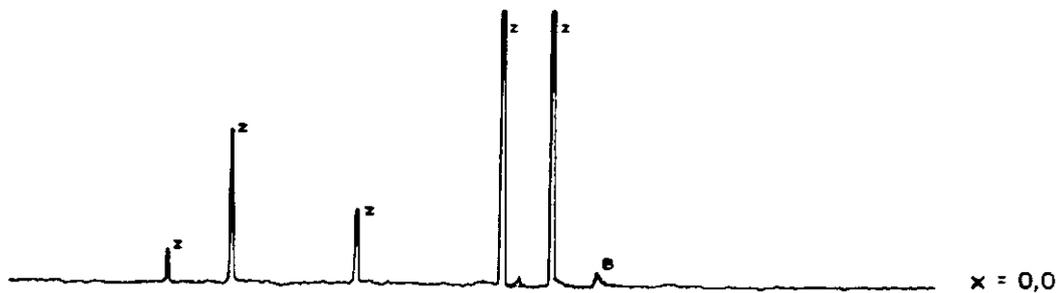
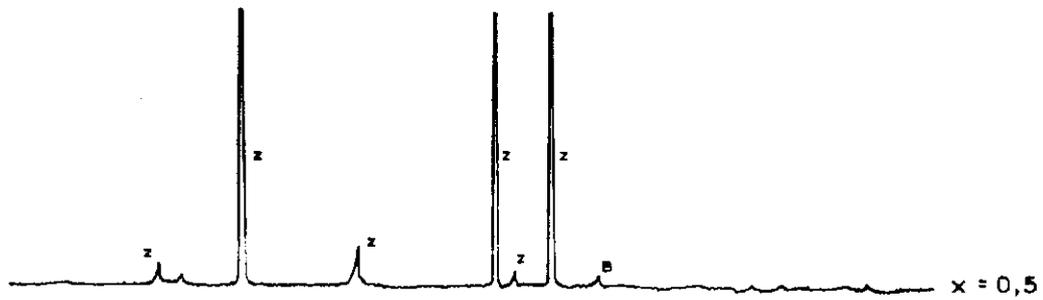
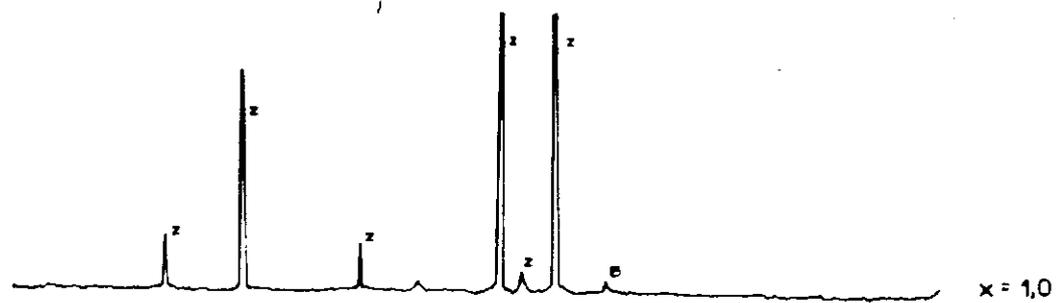


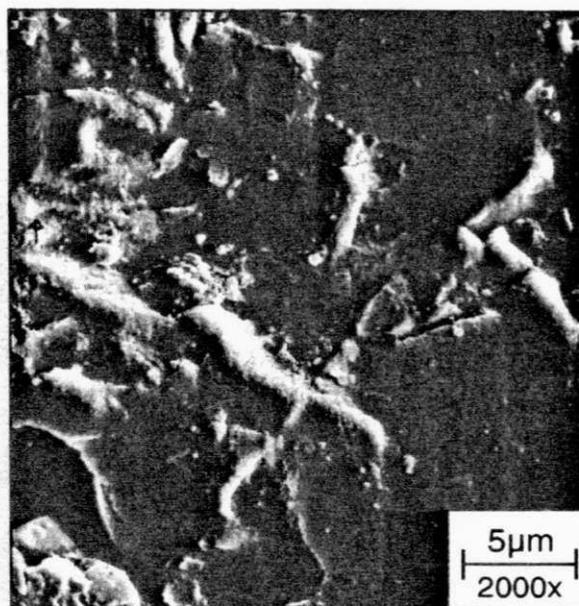
FIGURA 25 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1100°C, por 1 hora.

LEGENDA
 Bi_2O_3 - B
 ZnO - Z

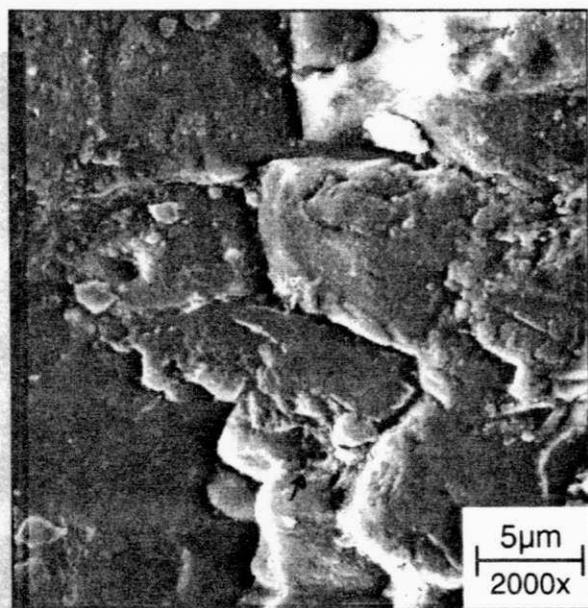


90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0

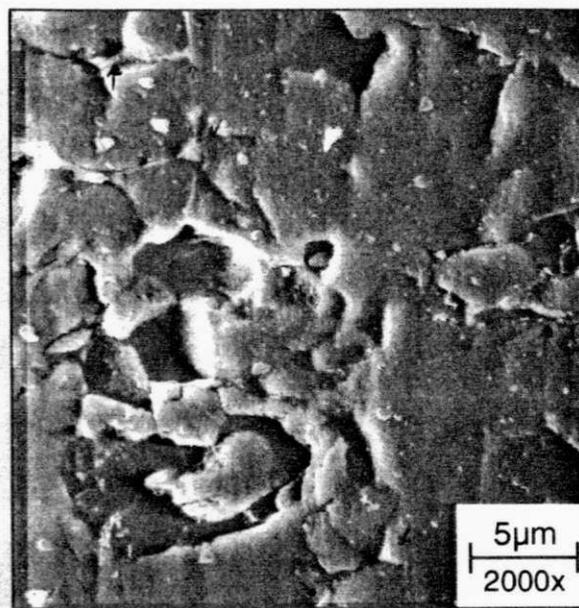
FIGURA 26 - Difractogramas de raio-X do sistema $(98-x)\text{ZnO}$, $1,0\text{Bi}_2\text{O}_3$, $0,5\text{Co}_2\text{O}_3$, $0,5\text{MnO}_2-x$, Ni_2O_3 com x variando de 0,0, 0,5 e 1,0 em mol sinterizado à 1100°C , por 1h. Radiação característica $\text{K}\alpha$ do cobalto



A



B



C

FIGURA 27 - Microestruturas obtidas por MEV em amostras do sistema polidas e tratadas termicamente $(98,0 - x) \text{ ZnO} \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ MnO}_2 \cdot x \text{ Ni}_2\text{O}_3$ sinterizados a 1100°C por 1h.

A - $x = 0,0\%$ em mol de Ni_2O_3 ;

B - $x = 0,5\%$ em mol de Ni_2O_3 ;

C - $x = 1,0\%$ em mol de Ni_2O_3 .

4.2 - EFEITO DO Ni_2O_3 NO SISTEMA 98,0ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 , SINTERIZADO A 1150°C.

4.2.1 - Caracterização Elétrica

O sistema quartenário 98,0ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 e o sistema quinário (98,0-x) ZnO.1,0 Bi_2O_3 .0,5 Co_2O_3 .0,5 MnO_2 .x Ni_2O_3 , com x variando de 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1150°C, por 1h apresentaram valores do coeficiente de não linearidade (α) maior que a unidade, isto é, o sistema mostra propriedades varistoras bem definidas.

A FIG. 28 mostra o efeito da adição de Ni_2O_3 , sobre as propriedades elétricas dos sistemas descritos acima, quando sinterizados a 1150°C, por 1h. Observou-se que tanto o campo elétrico (E) como os valores de densidade de corrente (J) apresentaram-se com valores bastante próximos para os três sistemas em estudo. As correntes de fuga (I_f) foram relativamente baixas para os três sistemas, observando-se os melhores valores para os sistemas com 0,5 e 1,0% em mol de Ni_2O_3 . O coeficiente de não linearidade (α) aumentou com a adição de óxido de níquel, o que provavelmente foi devido a uma microestrutura com tamanho de grãos menos heterogêneo, formas definidas e uniformes. Os valores do coeficiente de não linearidade (α), do campo de ruptura (E_r) e do tamanho médio dos grãos para os sistemas I, II e III sinterizados a 1150°C se encontram na TAB.VIII.

Os valores do campo de ruptura (E_r) não apresentaram variações consideráveis para os três sistemas. Observou-se, entretanto que a presença de 0,5% em mol de Ni_2O_3 reduziu levemente o campo de ruptura, quando comparado com os sistemas sem níquel e com 1,0% em mol de Ni_2O_3 .

A TAB. V mostra os dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) com seus desvios padrões (σ), para as amostras varistoras sinterizadas a 1150°C, por 1h. Verificou-se que estes resultados foram praticamente constante, na mesma

faixa de frequência, mostrando um bom desempenho no processo de fabricação das amostras varistoras.

TABELA V

Dados dos valores médios da tangente de perda ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1150°C, por 1h.

| Sistemas | Temperatura de Sinterização - 1150°C | | | | |
|--|--------------------------------------|-------------------|----------|--------------|----------|
| | f (KHz) | $\text{tg}\delta$ | σ | ϵ_r | σ |
| I (0%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,1413 | 0,0104 | 6621,3 | 439,0 |
| | 1,0 | 0,1023 | 0,0106 | 7275,6 | 425,98 |
| | 5,0 | 0,0675 | 0,0075 | 5841,3 | 535,66 |
| | 10,0 | 0,0683 | 0,0028 | 5748,7 | 495,26 |
| II (0,5%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,0856 | 0,0054 | 5574,7 | 199,68 |
| | 1,0 | 0,0706 | 0,0049 | 5318,0 | 138,93 |
| | 5,0 | 0,0683 | 0,0033 | 5036,7 | 168,64 |
| | 10,0 | 0,0666 | 0,0023 | 4917,0 | 260,80 |
| III (1,0%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,0843 | 0,0016 | 5322,0 | 136,01 |
| | 1,0 | 0,0703 | 0,0044 | 5173,3 | 196,12 |
| | 5,0 | 0,0633 | 0,0047 | 4833,3 | 110,33 |
| | 10,0 | 0,0613 | 0,0038 | 4433,3 | 536,22 |

4.2.2 - Identificação das Fases por Difração de Raios-X

Para a realização da difração de raios-X, utilizou-se a radiação característica $K\alpha$ do cobre. Os difratogramas de raios-X dos sistemas (98,0-x)ZnO. 1,0Bi₂O₃. 0,5Co₂O₃. 0,5MnO₂. xNi₂O₃, com x variando de 0,0 ; 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1150°C, por 1h estão

mostrados na FIG. 29. Para o sistema sem e com a adição de 0,5 e 1,0% em mol de Ni_2O_3 , foram evidenciados picos referentes a fase ZnO e um pico referente a fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

4.2.3.- Microestrutura

As microestruturas das amostras sinterizadas a 1150°C sem e com a adição de 0,5 e 1,0% em mol de Ni_2O_3 são mostradas na FIG. 30. O sistema sem Ni_2O_3 , apresentou grãos com tamanho médio de $14\ \mu\text{m}$, uma microestrutura com tamanho de grãos heterogêneos, com formas não definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros intergranulares, além da presença de uma segunda fase intergranular na junção de três e quatro grãos de ZnO , que provavelmente é a fase rica em Bi_2O_3 .

O sistema dopado com 0,5% em mol de Ni_2O_3 apresentou grãos com tamanho médio de $13\ \mu\text{m}$, uma microestrutura com tamanho de grãos mais ou menos heterogêneos, e formas mais ou menos definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros inter e intragranulares, além da presença de uma segunda fase intergranular sem localização preferencial na junção entre três e quatro grãos de ZnO , que provavelmente é a fase rica em Bi_2O_3 .

O sistema com 1,0% em mol de Ni_2O_3 , apresentou grãos com tamanho médio de $12\ \mu\text{m}$, uma microestrutura com tamanho de grãos menos heterogêneos e formas definidas e uniformes. O sistema também apresentou poros intergranulares, além da presença de uma segunda fase sem localização preferencial na junção entre três e quatro grãos de ZnO , que provavelmente é a fase rica em Bi_2O_3 .

Os parâmetros elétricos do coeficiente de não linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r), mostraram-se com valores compatíveis com a microestrutura apresentada pelos sistemas sinterizados a 1150°C , TAB. VIII. A corrente de fuga (I_r) diminuiu com o aumento do teor de óxido de níquel.

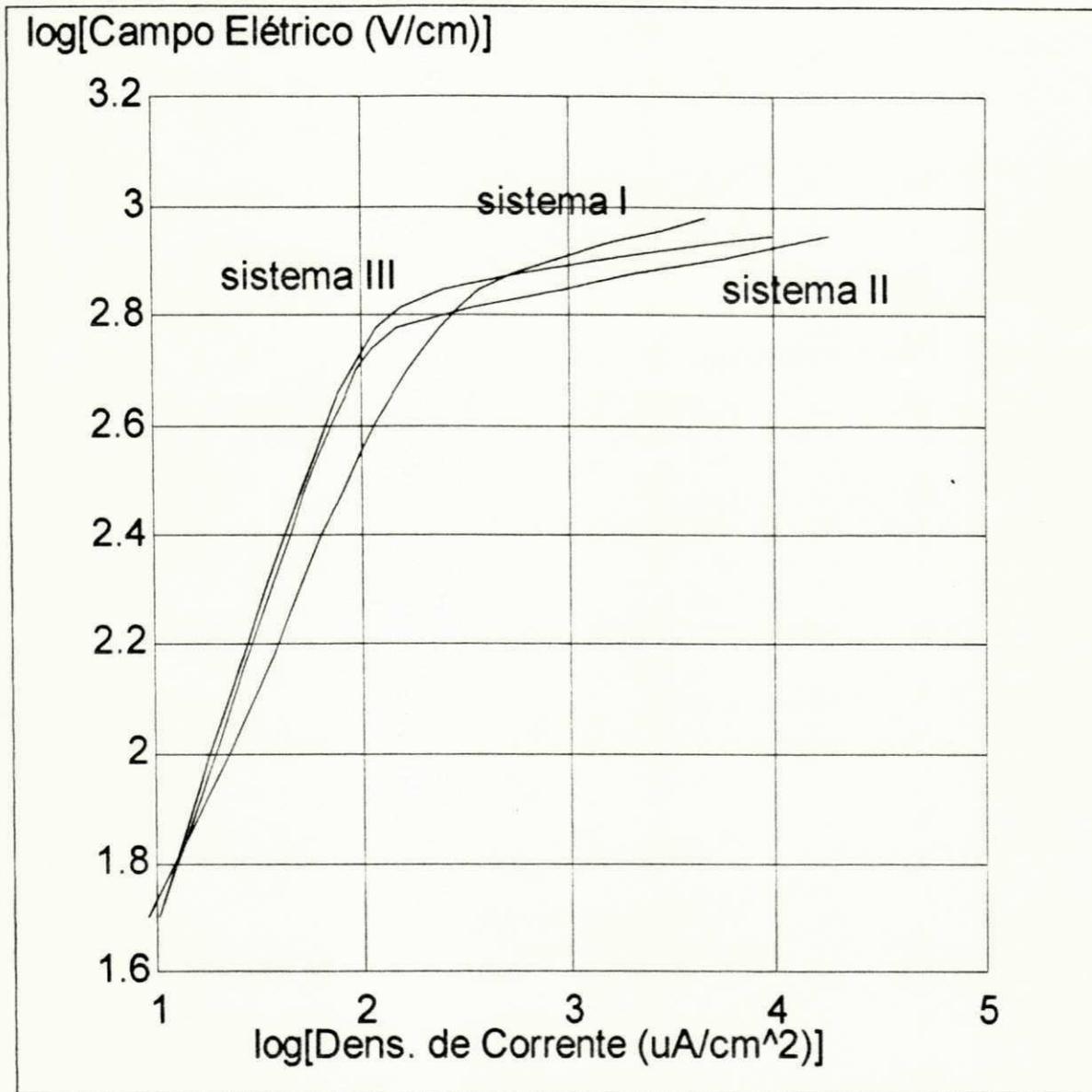


FIGURA 28 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1150°C, por 1 hora.

LEGENDA
 Bi_2O_3 - B
 ZnO - Z

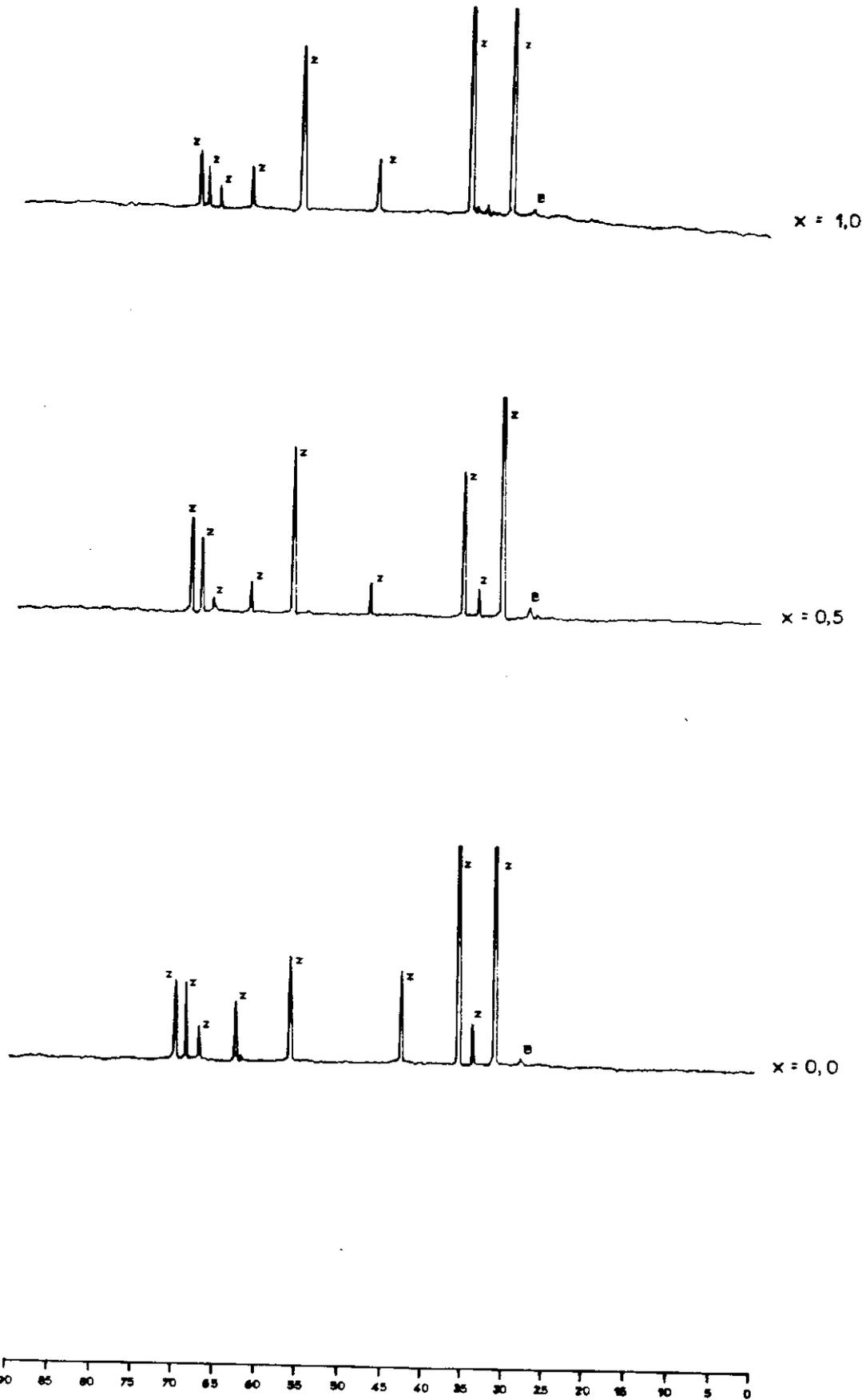
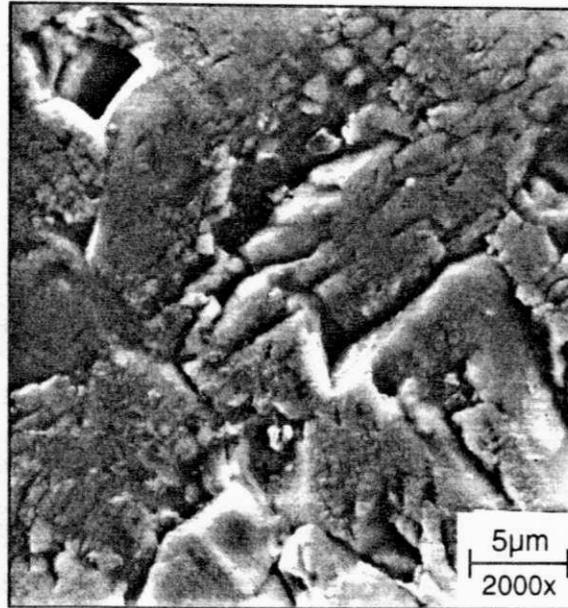
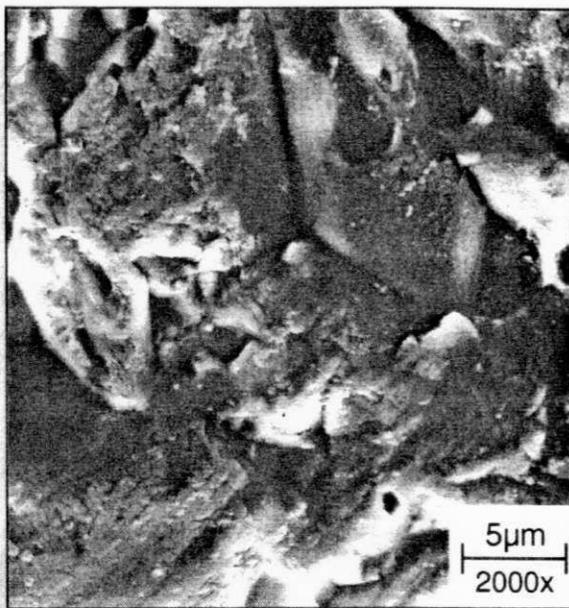


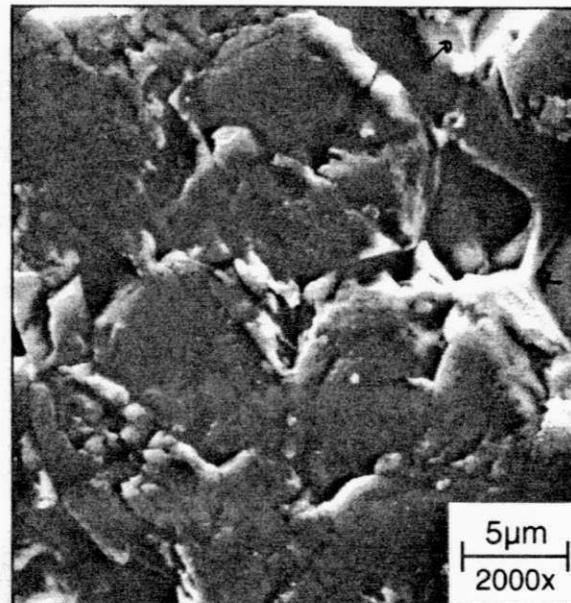
FIGURA 29 - Difratogramas de raio-X do sistema $(98,0-x)$ ZnO, 1,0 Bi₂O₃, 0,5 Co₂O₃, 0,5 MnO₂-x, Ni₂O₃, com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol sinterizado a 1150°C, por 1h. Radiação característica K α_1 = cobre.



A



B



C

FIGURA 30 - Microestruturas obtidas por MEV em amostras do sistema polidas e tratadas termicamente $(98,0 - x) \text{ ZnO} \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ MnO}_2 \cdot x \text{ Ni}_2\text{O}_3$ sinterizados a 1150°C por 1h.

A - $x = 0,0\%$ em mol de Ni_2O_3 ;

B - $x = 0,5\%$ em mol de Ni_2O_3 ;

C - $x = 1,0\%$ em mol de Ni_2O_3 .

4.3 - EFEITO DO Ni_2O_3 NO SISTEMA 98,0ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 , SINTERIZADO A 1200°C.

4.3.1 - Caracterização Elétrica

As características de campo elétrico versus densidade de corrente do sistema quinário $(98,0-x)\text{ZnO}$. $1,0\text{Bi}_2\text{O}_3$. $0,5\text{Co}_2\text{O}_3$. $0,5\text{MnO}_2$. $x\text{Ni}_2\text{O}_3$, com x variando de 0,0 ; 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1200°C, por 1h estão apresentadas na FIG. 31. O sistema I sem a presença do óxido de níquel, apresentou um substancial aumento do campo elétrico (E) para as mesmas densidades de corrente. A elevação do teor de óxido de níquel aumentou a corrente de fuga (I_f). Os valores do coeficiente de não linearidade (α) apresentaram-se com valores absolutos baixos, TAB. VIII. A adição de 0,5% em mol de Ni_2O_3 provocou a redução do coeficiente de não linearidade. Entretanto com o aumento do teor de óxido de níquel para 1,0% em mol, houve um aumento considerável em termos relativos, quando comparado com os outros sistemas na mesma temperatura de sinterização. Os valores do campo de ruptura (E_r) apresentaram-se bastante reduzidos, em comparação com os valores obtidos na bibliografia. A presença do óxido de níquel reduziu ainda mais o campo de ruptura. A redução foi bem significativa quando da adição de 0,5% em mol de Ni_2O_3 . O aumento do campo de ruptura, para o sistema com 1,0% em mol de óxido de níquel, provavelmente ocorreu devido a diminuição do tamanho dos grãos de ZnO.

Os valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r), com seus desvios padrões (σ) para as amostras varistoras sinterizadas a 1200°C, por 1h são mostradas na TAB. VI.

TABELA VI

Dados dos valores médios da tangente de perda ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1200°C, por

1h

| Sistemas | Temperatura de Sinterização - 1200°C | | | | |
|--|--------------------------------------|-------------------|----------|--------------|----------|
| | f (KHz) | $\text{tg}\delta$ | σ | ϵ_r | σ |
| I (0%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,2020 | 0,0193 | 8946,3 | 142,13 |
| | 1,0 | 0,1682 | 0,0285 | 8414,0 | 160,96 |
| | 5,0 | 0,0980 | 0,0149 | 7445,7 | 116,62 |
| | 10,0 | 0,0770 | 0,0110 | 7171,7 | 139,07 |
| II (0,5%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,2550 | ----- | 10736,0 | ----- |
| | 1,0 | 0,2230 | 0,0215 | 9328,7 | 331,49 |
| | 5,0 | 0,1245 | 0,0743 | 7832,7 | 350,61 |
| | 10,0 | 0,0985 | 0,0062 | 7502,2 | 403,27 |
| III (1,0%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,1950 | 0,0320 | 8720,0 | 191,0 |
| | 1,0 | 0,1897 | 0,0400 | 8687,5 | 592,58 |
| | 5,0 | 0,1167 | 0,0289 | 7375,5 | 288,03 |
| | 10,0 | 0,0910 | 0,0121 | 7097,2 | 165,07 |

4.3.2 - Identificação das Fases por Difração de Raios-X

Para a realização da difração de raios-X, utilizou-se a radiação característica $K\alpha$ do cobre. A FIG. 32 mostra os difratogramas dos sistemas estudados na temperatura de sinterização de 1200°C. Como pode ser observado, os sistemas sem adição e com adições de 0,5 e 1,0% em mol de Ni₂O₃ apresentaram apenas picos referentes à fase ZnO, evidenciando a provável evaporação da fase β -Bi₂O₃ nesta temperatura.

4.3.3 - Microestrutura

As microestruturas das amostras varistoras analisadas estão representadas na FIG. 33. O sistema sem Ni_2O_3 , apresentou grãos com tamanho médio de $21 \mu\text{m}$, uma microestrutura com tamanho de grãos heterogêneos, com formas definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros intergranulares, além da ausência de fase intergranular rica em Bi_2O_3 na junção entre grãos de ZnO .

O sistema dopado com 0,5% em mol de Ni_2O_3 apresentou grãos com tamanho médio de $23 \mu\text{m}$, uma microestrutura com tamanho de grãos mais heterogêneo e formas definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros inter e intragranulares, além da ausência de fase intergranular rica em Bi_2O_3 na junção entre grãos de ZnO .

Para o sistema com 1,0% em mol de Ni_2O_3 a micrografia não apresentou boa resolução não sendo possível avaliar os demais parâmetros.

Os parâmetros elétricos do coeficiente de não linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r), mostraram-se com valores bastante reduzidos e compatíveis com a microestrutura apresentada pelos sistemas sinterizados a 1200°C , TAB. VIII. A corrente de fuga (I_f) aumentou relativamente com o aumento do teor de óxido de níquel.

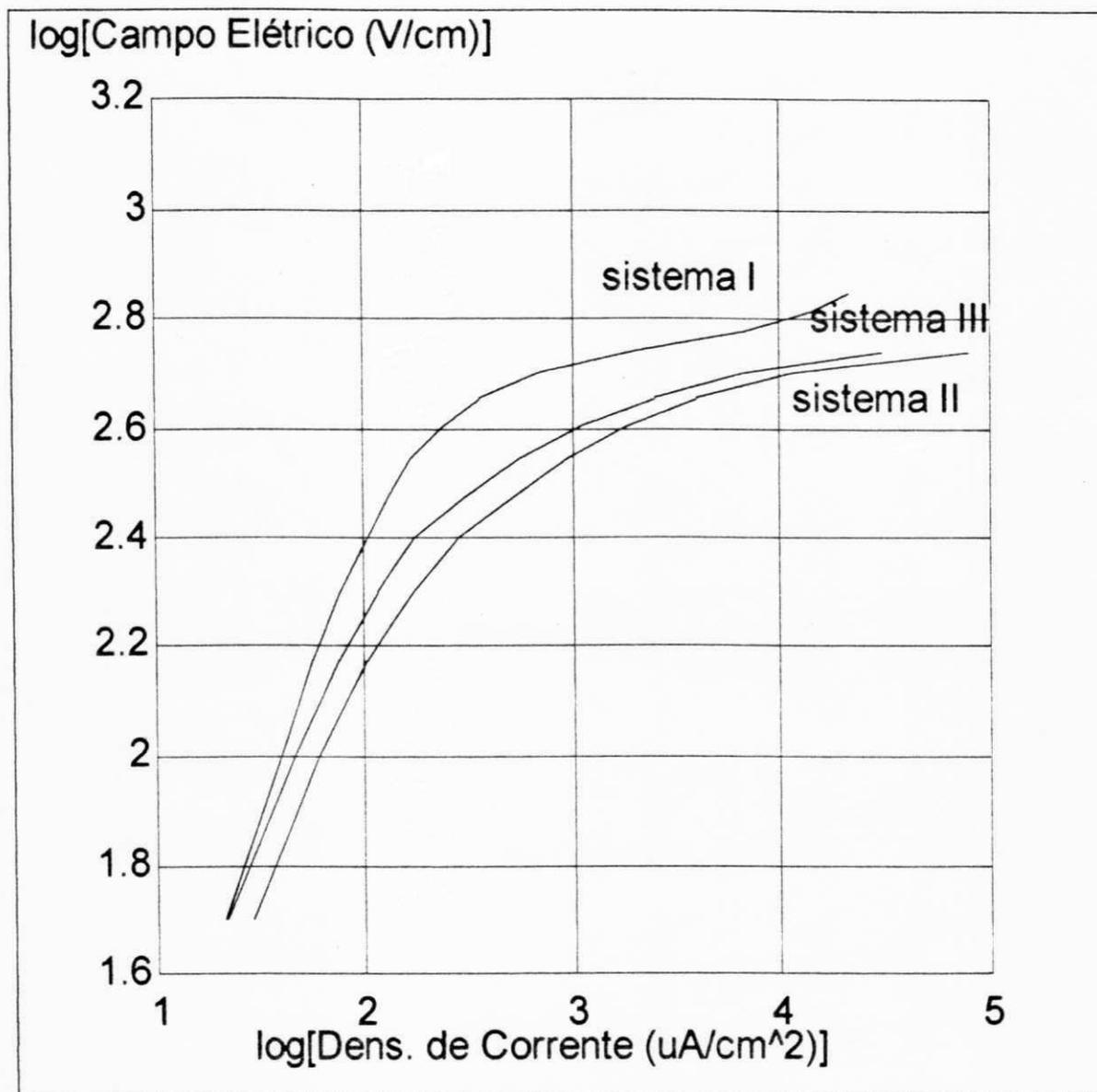


FIGURA 31 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1200°C, por 1 hora.

LEGENDA
ZnO - z

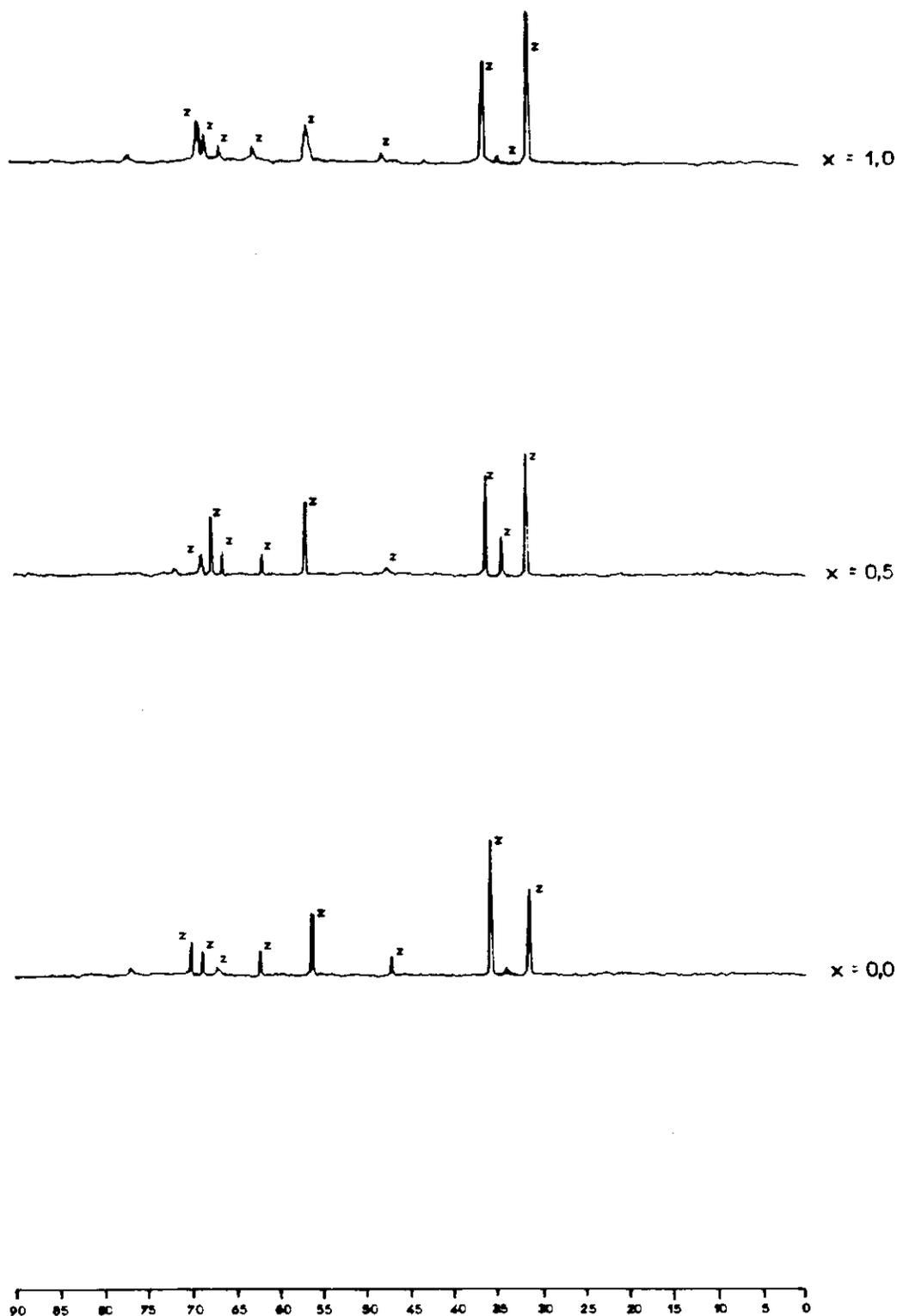
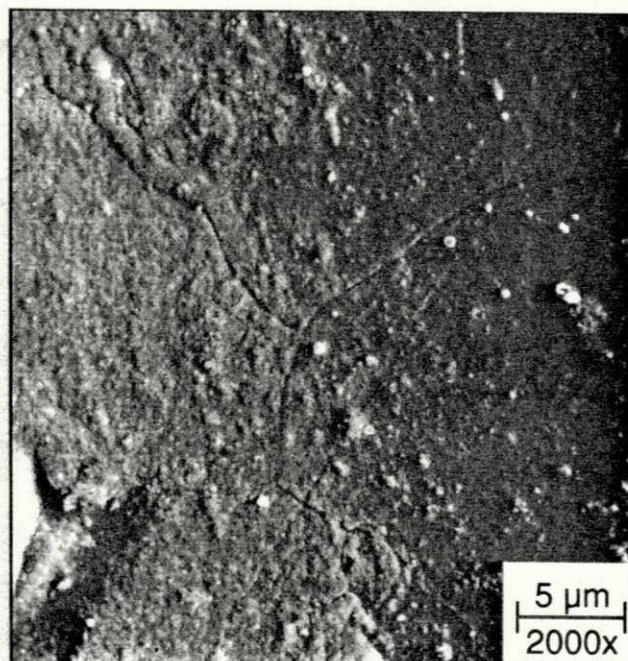
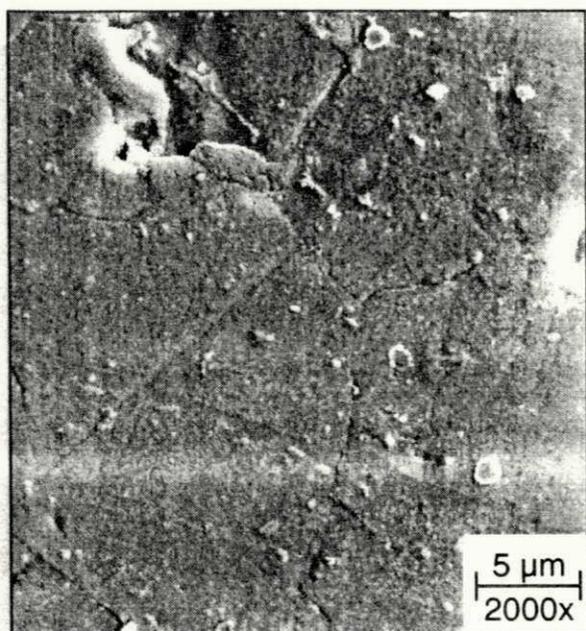


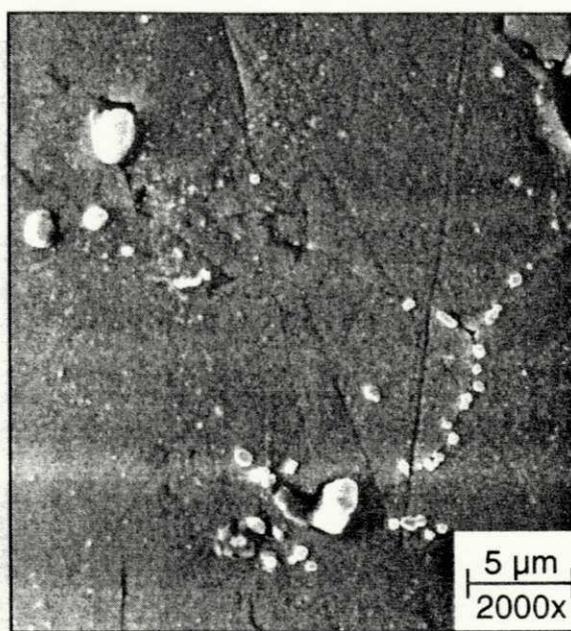
FIGURA 32 - Difratogramas de raio-X do sistema $(98,0-x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{Ni}_2\text{O}_3$, com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0 % em mol sintetizado à 1200°C por 1h. Radiação característica $K\alpha$ do cobre.



A



B



C

FIGURA 33 - Microestruturas obtidas por MEV em amostras do sistema polidas e tratadas termicamente (98,0 - x) ZnO . 1,0 Bi₂O₃ . 0,5 Co₂O₃ . 0,5 MnO₂ . x Ni₂O₃ sinterizados a 1200 °C por 1h.

A - x = 0,0% em mol de Ni₂O₃;

B - x = 0,5% em mol de Ni₂O₃;

C - x = 1,0% em mol de Ni₂O₃.

4.4 - EFEITO DO Ni_2O_3 NO SISTEMA 98,0ZnO. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 , SINTERIZADO A 1250°C.

4.4.1 - Caracterização Elétrica

As curvas características J-E estão representadas na FIG. 34, onde pode ser analisado o efeito do óxido de níquel sobre as propriedades elétricas das amostras varistoras à base de ZnO. Para o sistema $(98,0-x)\text{ZnO}$. 1,0 Bi_2O_3 . 0,5 Co_2O_3 . 0,5 MnO_2 . $x\text{Ni}_2\text{O}_3$, com x variando de 0,0 ; 0,5 e 1,0% em mol sinterizados a 1250°C, por 1h. Os valores do coeficiente de não linearidade (α), do campo de ruptura (E_r) e do tamanho médio (d) dos grãos estão mostrados na TAB. VIII.

A partir da FIG. 34, observou-se que os campos elétricos (E), apresentaram-se com valores levemente próximos, para os três sistemas em estudo. As correntes de fuga (I_f), não apresentaram variações consideráveis com o aumento do teor de óxido de níquel. Entretanto, para o campo de ruptura (E_r), houve uma redução, o que pode ter sido devido o aumento no tamanho dos grãos de ZnO. Para os três sistemas em estudos, os valores do campo de ruptura foram bastante reduzidos. Quanto ao coeficiente de não linearidade (α), ocorreu um decréscimo com o aumento do teor de óxido de níquel, devido provavelmente a uma microestrutura com tamanho de grãos mais heterogêneos e formas definidas não uniformes.

Os dados dos valores médios da tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) com seus desvios padrões (σ) para as amostras varistoras sinterizadas a 1250°C, por 1h estão apresentadas na TAB. VIII. Verificou-se que estes valores se mantiveram praticamente constante, na mesma faixa de frequência.

TABELA VII

Dados dos valores médios da tangente de perda ($\text{tg}\delta$), constante dielétrica (ϵ_r) e seus respectivos desvios padrões (σ), para os sistemas I, II e III quando sinterizados a 1250°C, por 1h.

| Sistemas | Temperatura de Sinterização - 1250°C | | | | |
|--|--------------------------------------|-------------------|----------|--------------|----------|
| | f (KHz) | $\text{tg}\delta$ | σ | ϵ_r | σ |
| I (0%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,1836 | 0,0037 | 7837,0 | 122,90 |
| | 1,0 | 0,1305 | 0,0076 | 7486,2 | 271,50 |
| | 5,0 | 0,0770 | 0,0123 | 6937,5 | 298,75 |
| | 10,0 | 0,0632 | 0,0093 | 6660,2 | 71,09 |
| II (0,5%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,1523 | 0,0361 | 7318,0 | 283,31 |
| | 1,0 | 0,1080 | 0,0196 | 6919,3 | 187,28 |
| | 5,0 | 0,0693 | 0,0080 | 6362,6 | 98,56 |
| | 10,0 | 0,0593 | 0,0032 | 6275,6 | 92,31 |
| III (1,0%Ni ₂ O ₃) | 0,5 | 0,2225 | 0,0232 | 8359,2 | 605,30 |
| | 1,0 | 0,1795 | 0,0068 | 7533,0 | 405,75 |
| | 5,0 | 0,1957 | 0,0042 | 6591,5 | 307,00 |
| | 10,0 | 0,0835 | 0,0051 | 6351,7 | 320,68 |

4.4.2 - Identificação por Difração de Raios-X

Para a realização da difração de raios-X, utilizou-se a radiação característica $K\alpha$ do cobalto. Os difratogramas dos três sistemas estudados estão apresentados na FIG. 35. Para o sistema sem e com a dopagem de 0,5% e 1,0% em mol de Ni₂O₃ foram identificados picos referentes a fase ZnO. O sistema dopado com 1,0% em mol de Ni₂O₃ apresenta pequenos picos, os quais são provavelmente de uma segunda fase, devido a dopagem com o Ni₂O₃. Para os três sistemas em estudo não foram identificados picos da fase β -Bi₂O₃.

4.4.3 - Microestrutura

As microestruturas das amostras varistoras sinterizadas a 1250°C, por 1h para o sistema $(98,0-x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{Ni}_2\text{O}_3$, com x variando de 0,0 ; 0,5 e 1,0% em mol estão apresentadas na FIG. 36. O sistema sem Ni_2O_3 , apresentou grãos com tamanho médio de 17 μm , uma microestrutura com tamanho de grãos heterogêneos, com formas não definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros inter e intragranulares, além da ausência de fase intergranular rica em Bi_2O_3 na junção entre grãos de ZnO .

O sistema dopado com 0,5% em mol de Ni_2O_3 apresentou grãos com tamanho médio de 19 μm , uma microestrutura com tamanho de grãos mais heterogêneo e formas não definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros inter e intragranulares, além da ausência de fase intergranular rica em Bi_2O_3 na junção entre grãos de ZnO .

O sistema com 1,0% em mol de Ni_2O_3 , apresentou grãos com tamanho médio de 21 μm , uma microestrutura com tamanho de grãos menos heterogêneos e formas definidas e não uniformes. O sistema também apresentou poros inter e intra granulares, além da ausência da segunda fase rica em Bi_2O_3 .

Para o sistemas com 1,0% em mol de Ni_2O_3 foi observado a presença de uma segunda fase na junção de alguns grão de ZnO .

Os parâmetros elétricos do coeficiente de não linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r), mostraram-se com valores baixos e estão relacionados com a microestrutura apresentada pelos sistemas sinterizados a 1250°C, TAB. VIII. A corrente de fuga (I_f) diminuiu com o aumento do teor de óxido de níquel. A adição de 0,5% em mol de Ni_2O_3 , reduziu a corrente de fuga (I_f), quando comparada com os outros sistemas nesta mesma temperatura.

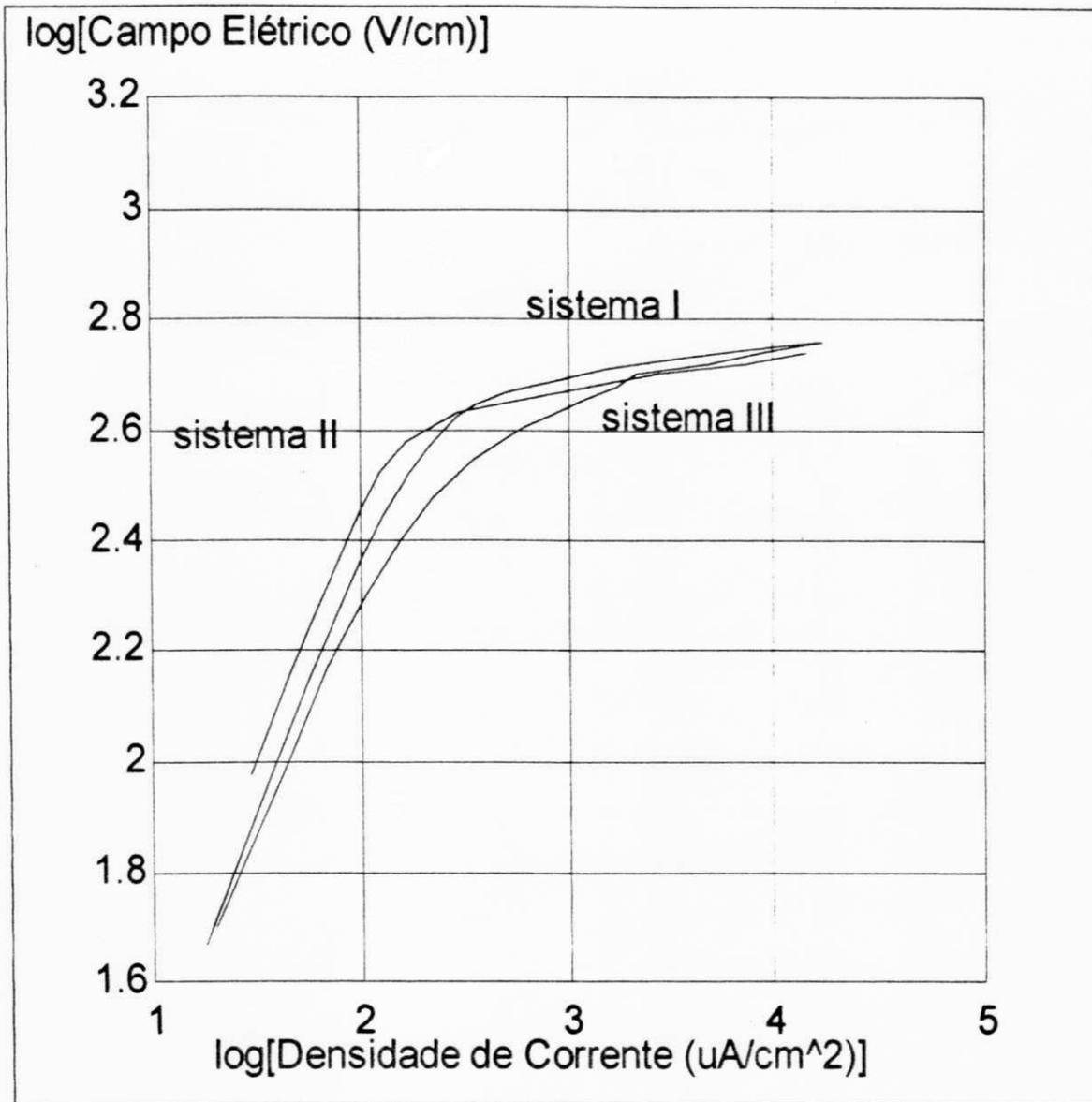
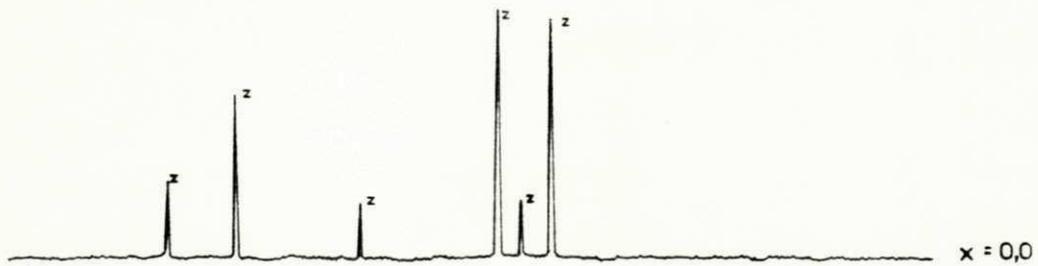
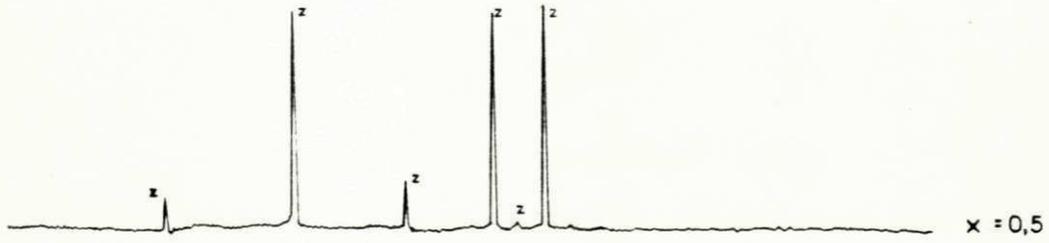
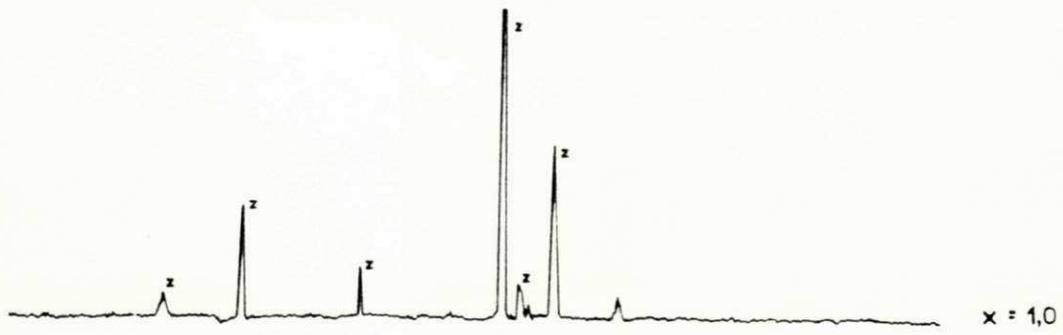


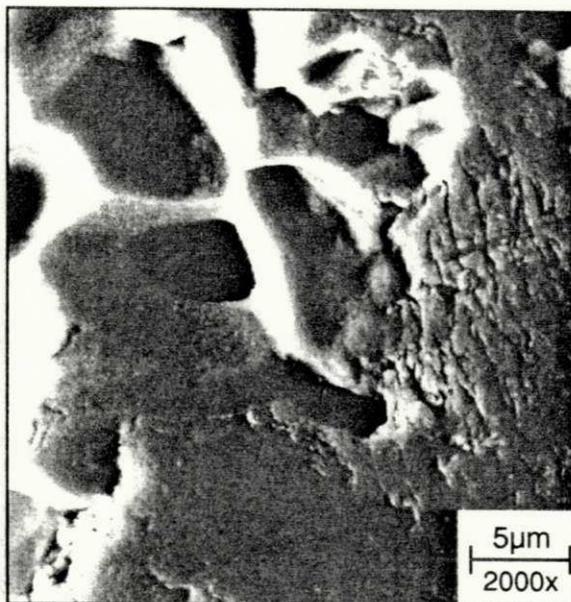
FIGURA 34 - Curvas características J-E para os sistemas I, II e III sinterizados a 1250°C, por 1 hora.

LEGENDA
ZnO - z

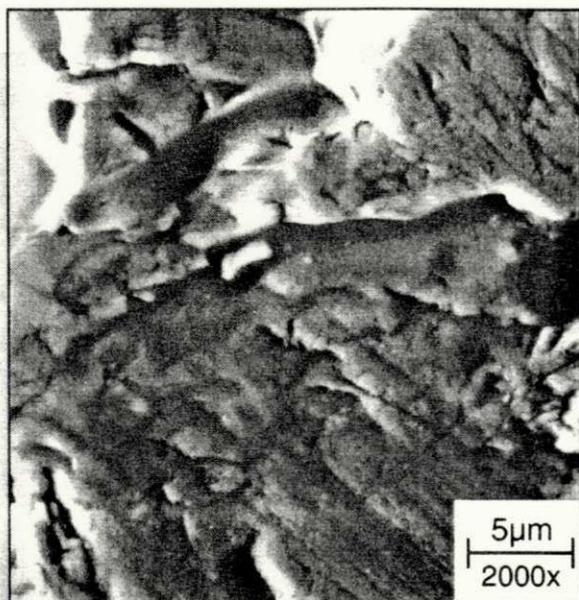


90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0

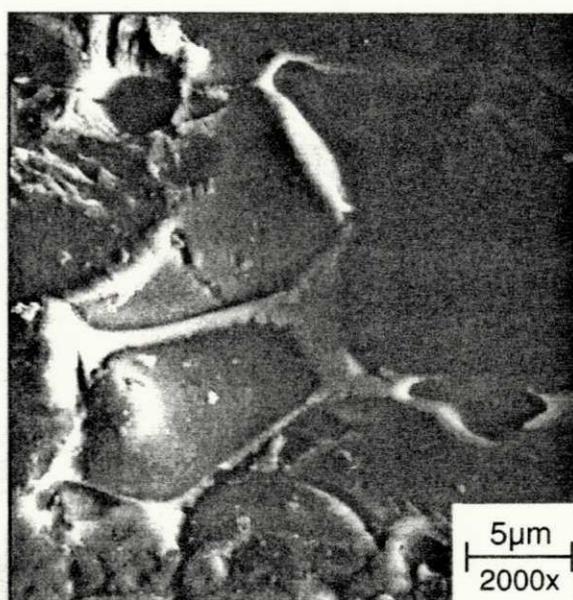
FIGURA 35 - Difratogramas de raio-X do sistema $(98,0-x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{Ni}_2\text{O}_3$, com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol sintetizado a 1250°C por 1h. Radiação característica $K\alpha$ do cobalto.



A



B



C

FIGURA 36 - Microestruturas obtidas por MEV em amostras do sistema polidas e tratadas termicamente $(98,0 - x) \text{ ZnO} \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ MnO}_2 \cdot x \text{ Ni}_2\text{O}_3$ sinterizados a 1250°C por 1h.

A - $x = 0,0\%$ em mol de Ni_2O_3 ;

B - $x = 0,5\%$ em mol de Ni_2O_3 ;

C - $x = 1,0\%$ em mol de Ni_2O_3 .

TABELA VIII - Valores do coeficiente de não linearidade (α), do campo de ruptura (Er) e do diâmetro médio dos grãos (d), para os sistemas I, II e III.

| Sistemas | Temperatura de Sinterização °C | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------|--------------|------------------------|----------|--------------|------------------------|----------|--------------|------------------------|----------|--------------|------------------------|
| | 1100 | | | 1150 | | | 1200 | | | 1250 | | |
| | α | Er (V/cm) | d (μm) | α | Er (V/cm) | d (μm) | α | Er (V/cm) | d (μm) | α | Er (V/cm) | d (μm) |
| I (0%Ni ₂ O ₃) | 25 | 752 | 14 | 9 | 707 | 14 | 10 | 460 | 21 | 17 | 466 | 17 |
| II (0,5%Ni ₂ O ₃) | 33 | 1025 | 10 | 15 | 665 | 13 | 8 | 300 | 23 | 16 | 432 | 19 |
| III (1,0%Ni ₂ O ₃) | 29 | 986 | 11 | 17 | 735 | 12 | 13 | 405 | ----- | 8 | 381 | 21 |

4.5 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

4.5.1 - Sistema 98,0ZnO. 1,0Bi₂O₃. 0,5Co₂O₃. 0,5MnO₂

As curvas características do J-E do sistema sem Ni₂O₃, quando sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h são mostradas na FIG. 37. A elevação da temperatura de sinterização foi um fator determinante na diminuição do campo elétrico (E). O sistema sinterizado a 1100°C apresentou corrente de fuga (I_f), menor do que os sistemas sinterizados a 1200°C e 1250°C. A elevação da temperatura de sinterização, causou uma redução significativa do coeficiente de não linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r), comparando-se as temperaturas de 1100°C e 1150°C. Nas temperaturas de 1200°C e 1250°C os valores do coeficiente de não linearidade e do campo de ruptura apresentaram um crescimento. A justificativa para o fenômeno se encontra nas microestruturas para os sistema e temperaturas respectivamente.

Para as difrações de raios-X realizadas no sistema nas condições ambiente e quando sinterizado a 1100°C e 1250°C utilizou-se a radiação característica K α do cobalto. Para as temperaturas de 1150°C e 1200°C utilizou-se a radiação característica K α do cobre. A FIG. 38 esquematiza as difrações de raios-X para este sistema nas diversas temperaturas. No sistema nas condições ambiente, observou-se picos referentes à fase ZnO e dois picos característicos da fase α -Bi₂O₃. Nas temperaturas de 1100°C e 1150°C, foram observados a presença de picos referentes a fase ZnO e um pico referente a fase β -Bi₂O₃. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1200°C e 1250°C, só foram identificados picos referentes à fase ZnO, indicando a provável evaporação da fase β -Bi₂O₃.

As microestruturas do sistema sem óxido de níquel nas quatro temperaturas de sinterização são apresentadas na FIG. 39. Para o sistema sinterizado a 1100°C observou-se grãos de tamanhos heterogêneos, formas não definidas e não uniformes, e presença de uma camada fina envolta de três e quatro grãos de ZnO, que provavelmente é a fase rica em Bi₂O₃. Poros inter e intragranulares também foram observados. Para o sistema sinterizado a 1150°C verificou-se grãos de tamanho mais heterogêneos, formas não definidas e não uniformes, e presença de uma camada fina envolta de três e quatro grãos de ZnO, que

provavelmente é a fase rica em Bi_2O_3 . Foi observado a presença de poros intergranulares. A micrografia do sistema sinterizado a 1200°C apresentou grãos de tamanho mais heterogêneos, formas definidas e não uniformes, e presença de poros intergranulares. Na temperatura de 1250°C , foi observado uma microestrutura com grãos de tamanhos mais heterogêneos, formas não definidas e não uniformes. Para a temperatura de 1200°C e 1250°C não foi observados a presença de nenhuma camada fina entre os grão de ZnO .

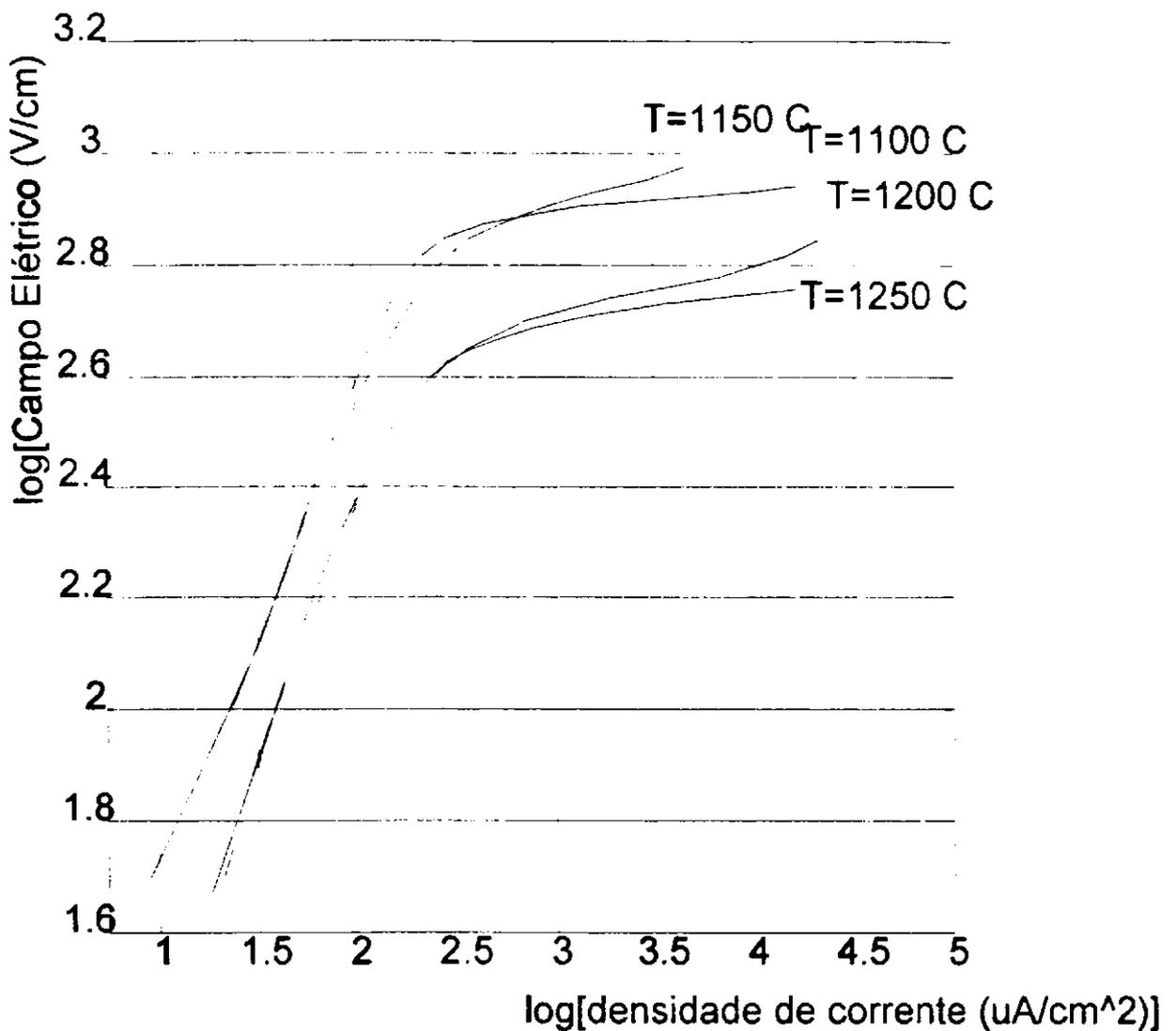


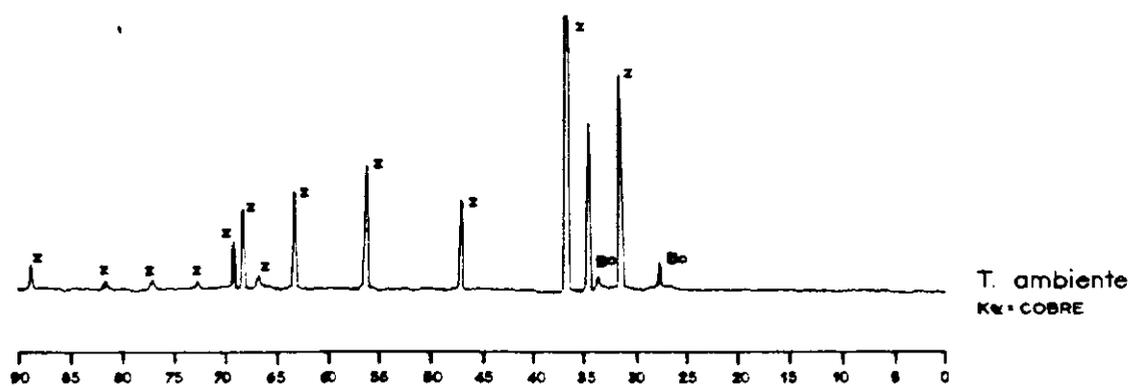
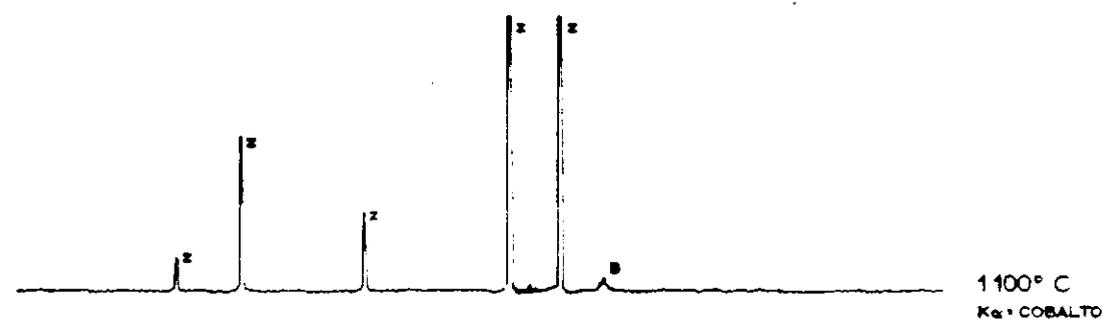
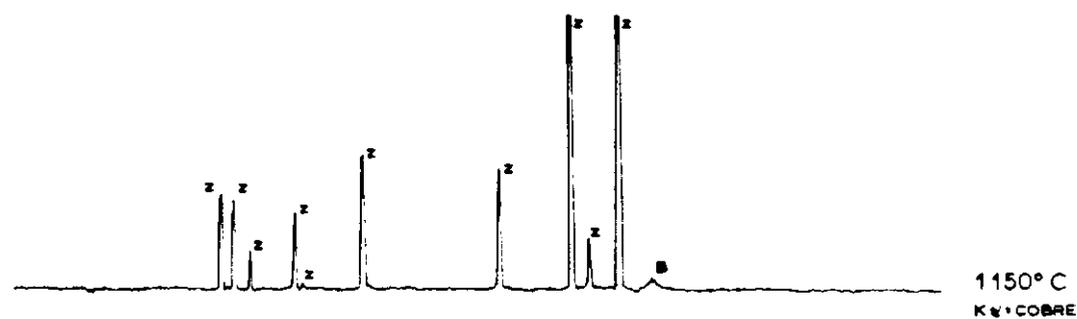
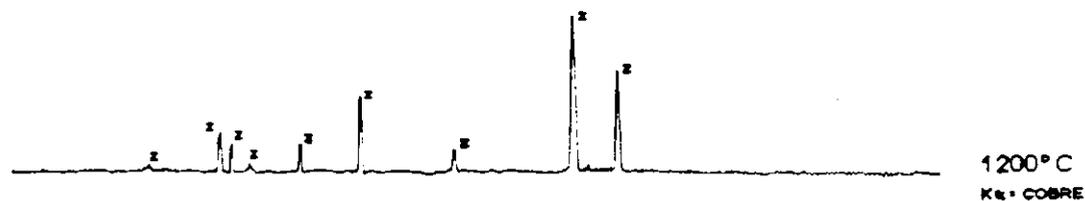
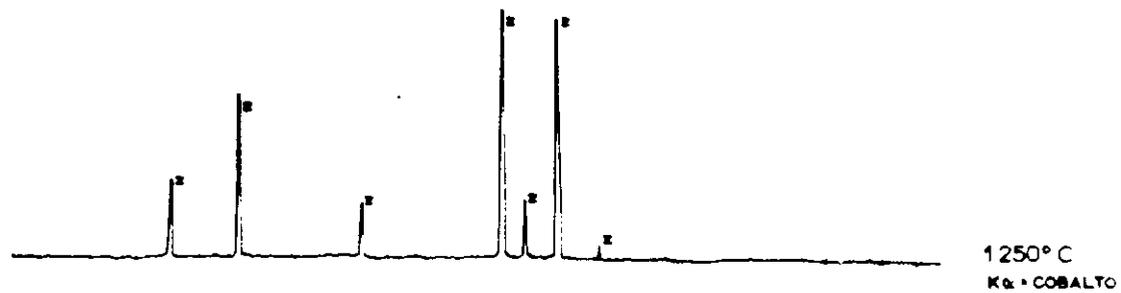
FIGURA 37 - Medida da densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema sem Ni_2O_3 em diversas temperaturas.

LEGENDA

α -Bi₂O₃ - Bo

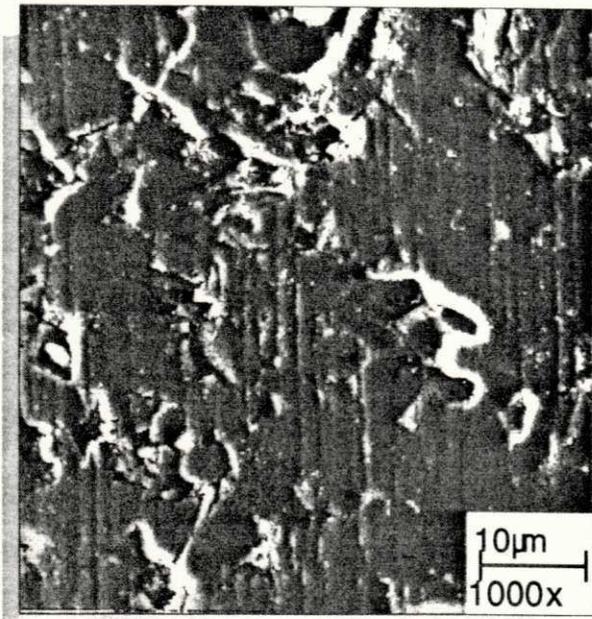
β -Bi₂O₃ - B

ZnO - Z

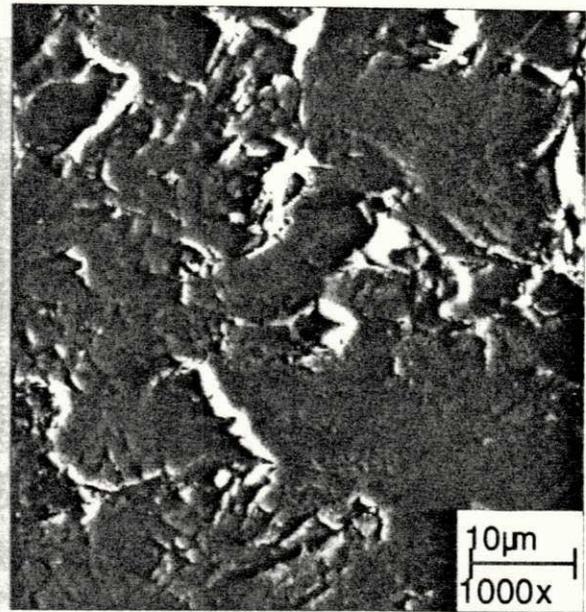


90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0

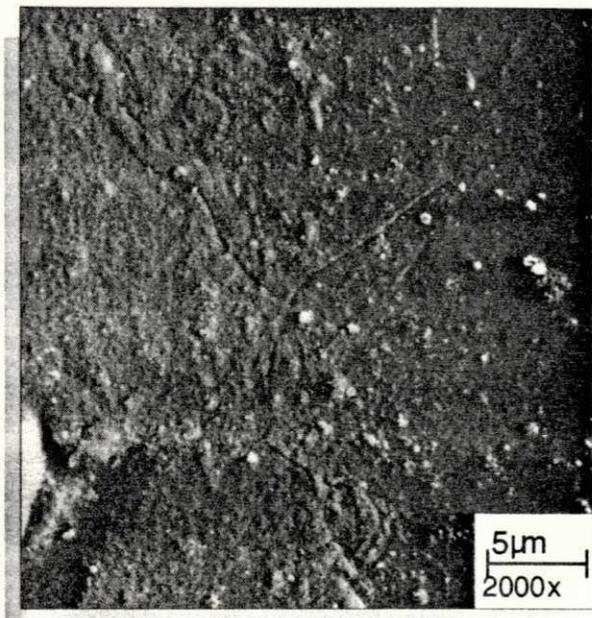
FIGURA 38 - Difratogramas de raio-X do sistema 98,0 ZnO . 1,0 Bi₂O₃ . 0,5 Co₂O₃ 0,5 MnO₂ na temperatura ambiente e quando sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, por 1h.



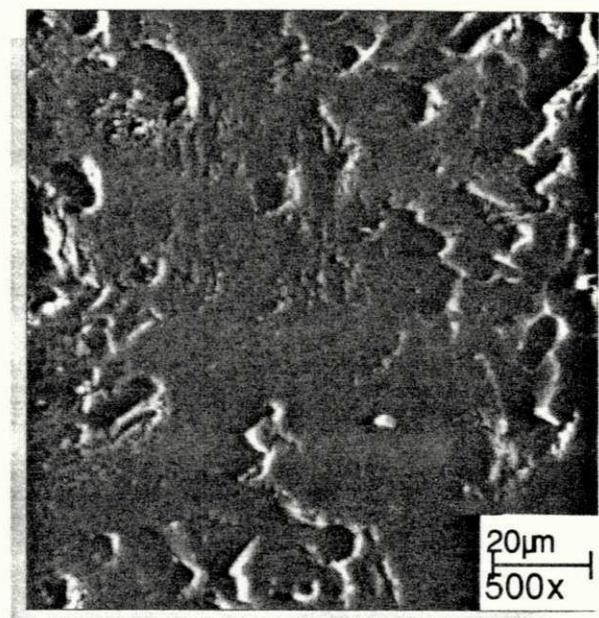
A



B



C



D

FIGURA 39 - Microestruturas obtidas por MEV em amostras do sistema polidas e tratadas termicamente $98,0 \text{ ZnO} \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ MnO}_2$ sinterizados em diversas temperaturas por 1h.

A - $1100 \text{ }^\circ\text{C}$;
B - $1150 \text{ }^\circ\text{C}$;
C - $1200 \text{ }^\circ\text{C}$;
D - $1250 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.2 - Sistema 97,5ZnO. 1,0Bi₂O₃. 0,5Co₂O₃. 0,5MnO₂. 0,5Ni₂O₃

A FIG. 40 mostra as curvas características do sistema descrito acima sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h. O sistema sinterizado a 1100°C apresentou as melhores propriedades elétricas, isto é, baixa corrente de fuga (I_f), elevado campo de ruptura (E_r) e alto coeficiente de não linearidade (α). Em contrapartida as amostras varistoras sinterizadas a 1150°C, 1200°C e 1250°C, apresentaram uma redução nas propriedades elétricas. A elevação da temperatura de sinterização causou um aumento no tamanho dos grãos, reduzindo assim o número de barreiras potenciais e conseqüentemente diminuindo o campo de ruptura, TAB. VII. O valor do coeficiente de não linearidade (α) obtido na temperatura de 1100°C, pode ter sido atribuído a uma microestrutura menos heterogênea, com grãos de formas definidas e uniformes

Para as difrações de raios-X realizadas no sistema nas condições ambiente e quando sinterizado a 1100°C e 1250°C utilizou-se a radiação característica $K\alpha$ do cobalto. Para as temperaturas de 1150°C e 1200°C utilizou-se a radiação característica $K\alpha$ do cobre. As difrações de raios-X, nas várias temperaturas de sinterização estão esquematizadas na FIG. 41. Para o sistema analisado na temperatura ambiente, verificou-se a presença de picos característicos da fase ZnO e dois picos da fase α -Bi₂O₃. Nas temperaturas de sinterização de 1100°C e 1150°C, notou-se a presença de picos característicos da fase ZnO e um pico da fase β -Bi₂O₃. Com a elevação da temperatura de sinterização para 1200°C e 1250°C foram evidenciados picos referentes à fase ZnO e nenhum pico característico da fase β -Bi₂O₃, indicando sua possível evaporação.

As micrografias do sistema 97,5ZnO. 1,0Bi₂O₃. 0,5Co₂O₃. 0,5MnO₂. 0,5Ni₂O₃ nas várias temperaturas de sinterização estão apresentadas na FIG. 42. Para o sistema sinterizado a 1100°C, observou-se grãos de tamanhos heterogêneo, formas definidas e uniformes, e presença de uma camada fina envolta de três e quatro grãos de ZnO, que provavelmente é a fase rica em Bi₂O₃. Observou-se a presença de poros inter e intragranulares e um tamanho médio dos grãos inferior aos das demais temperaturas (veja TAB.VIII). Para o sistema sinterizado a 1150°C verificou-se grãos de tamanho mais heterogêneos, formas não definidas

e não uniformes, e presença de uma camada fina envolta de três e quatro grãos de ZnO, que provavelmente é a fase rica em Bi₂O₃. Foi observado a presença de poros inter e intragranulares. Na micrografia do sistema sinterizado a 1200°C verificou-se grãos de tamanho mais heterogêneos, formas definidas e não uniformes, e presença de poros intergranulares. Na temperatura de 1250°C, foi observado uma microestrutura com grãos de tamanhos mais heterogêneos, formas não definidas e não uniformes.

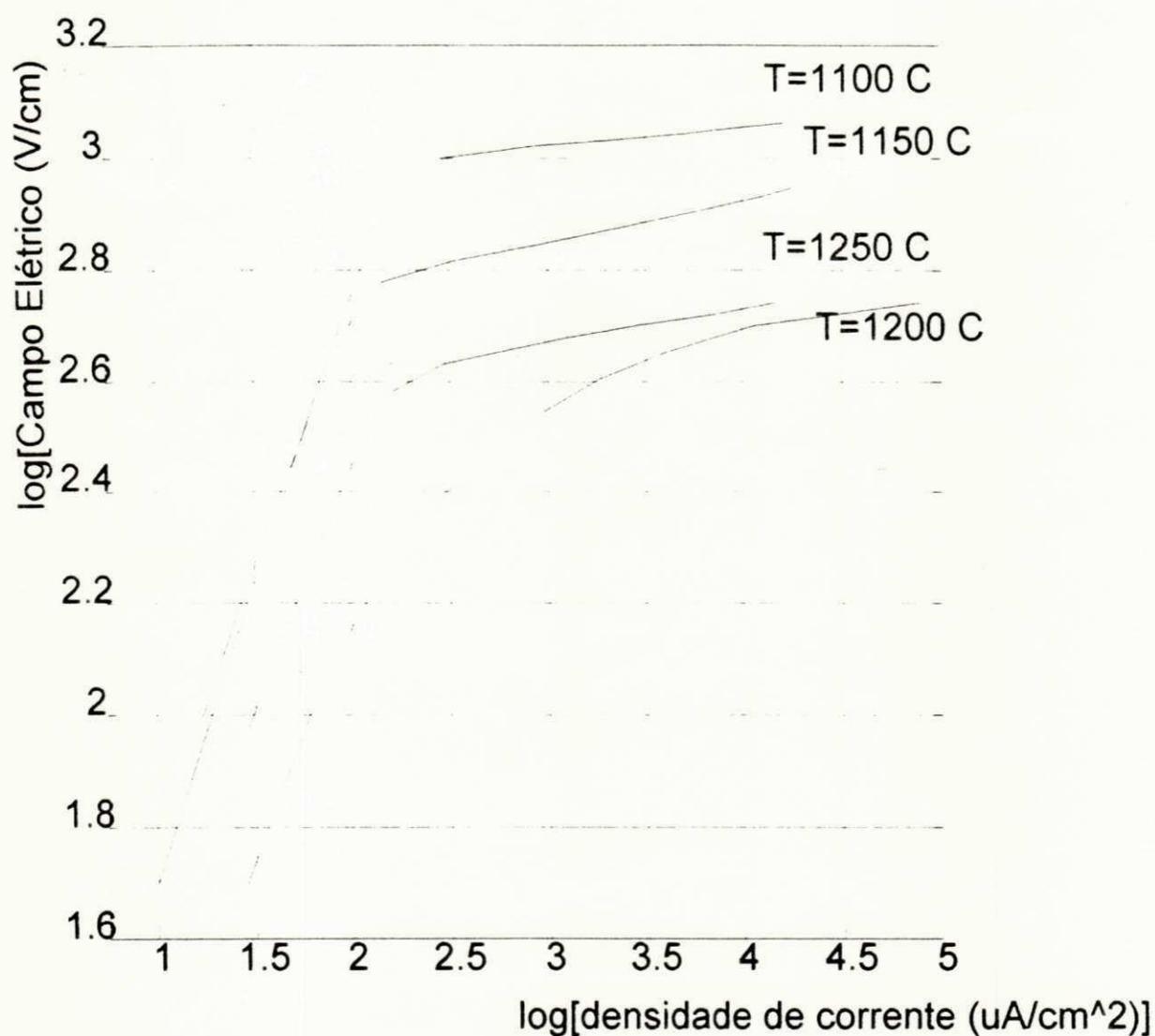


FIGURA 40 - Medida da densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema com 0,5% em mol de Ni₂O₃ em diversas temperaturas.

LEGENDA
 β Bi₂O₃ - B
 α Bi₂O₃ - B
 ZnO - Z

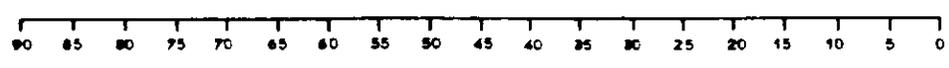
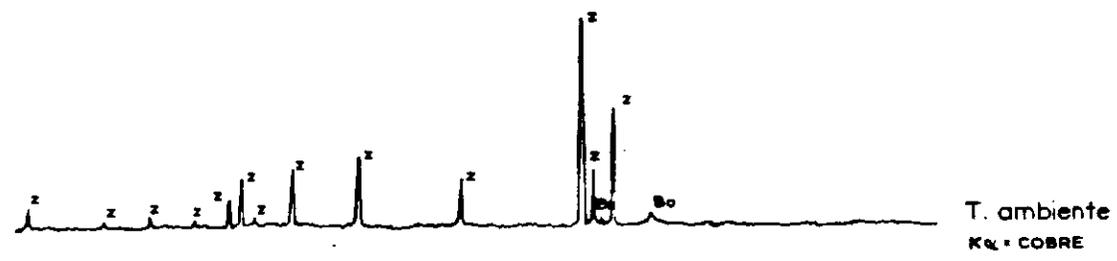
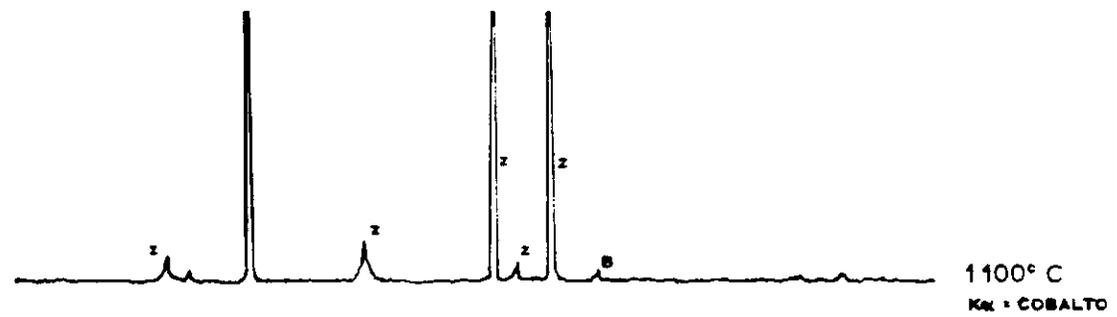
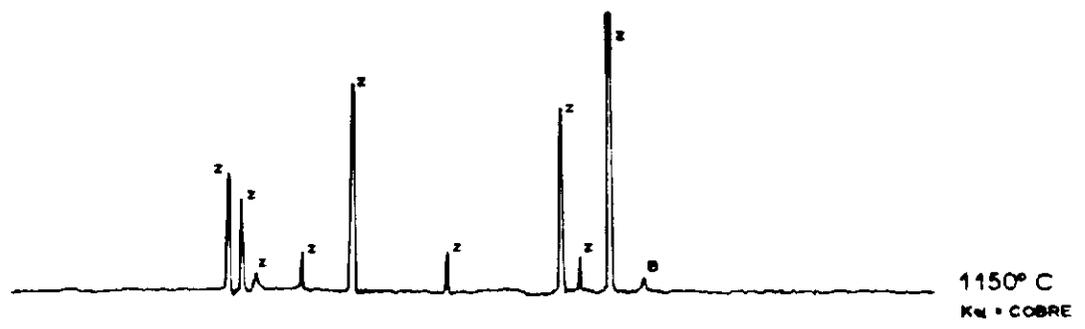
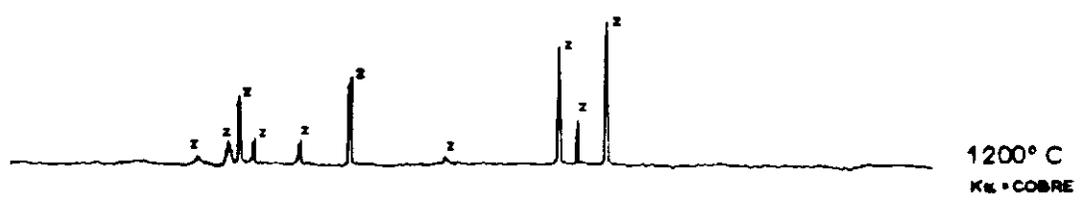
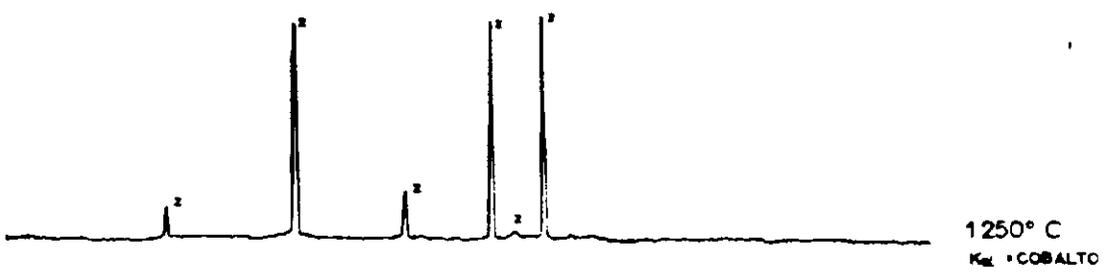


FIGURA 41 - Difratogramas de raio-X do sistema 98,5 ZnO, 1,0 Bi₂O₃, 0,5 Co₂O₃, 0,5 MnO₂, 0,5 Ni₂O₃ na temperatura ambiente e quando sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, por 1h.

não uniformes, e presença de poros inter e intragranulares. Observou-se na temperatura de 1250°C a presença de uma segunda fase entre os grãos de ZnO, que acredita-se ser provavelmente devido a dopagem com o óxido de níquel.

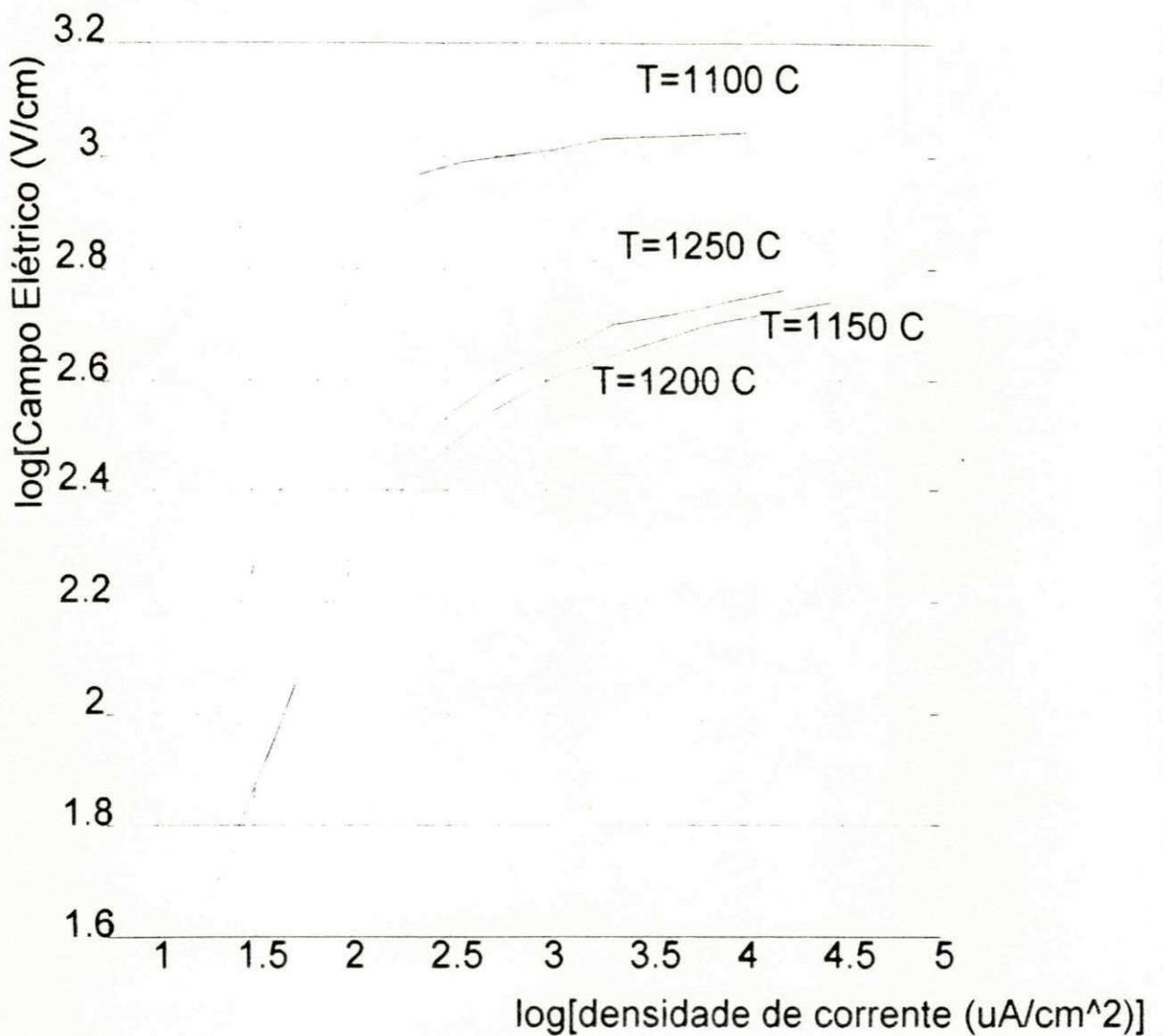


FIGURA 43 - Medida da densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema com 1,0% em mol de Ni₂O₃ em diversas temperaturas.

LEGENDA
 α -Bi₂O₃ - B
 β -Bi₂O₃ - B
 ZnO - Z

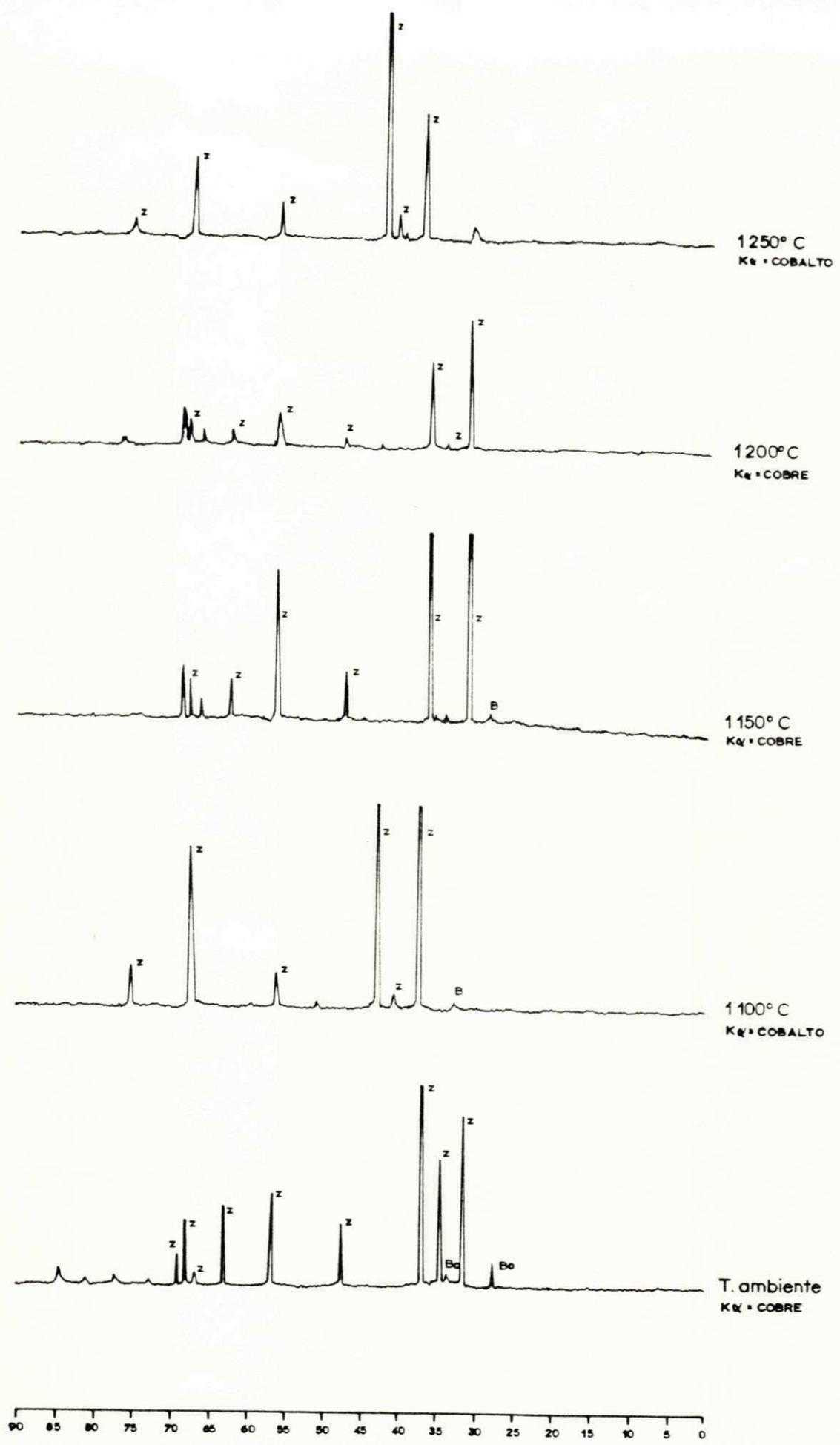
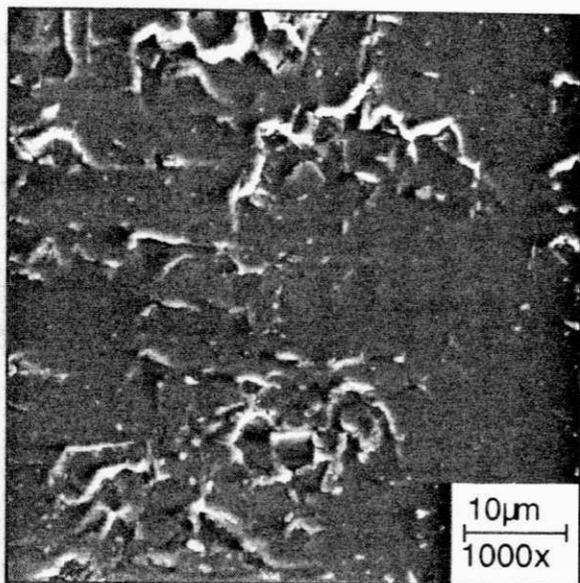
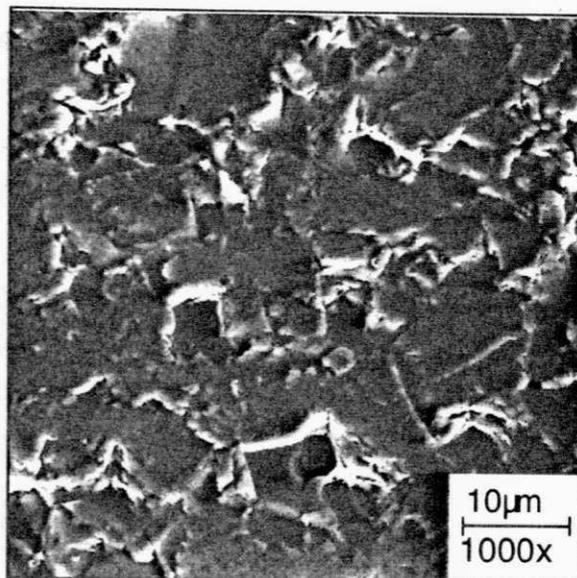


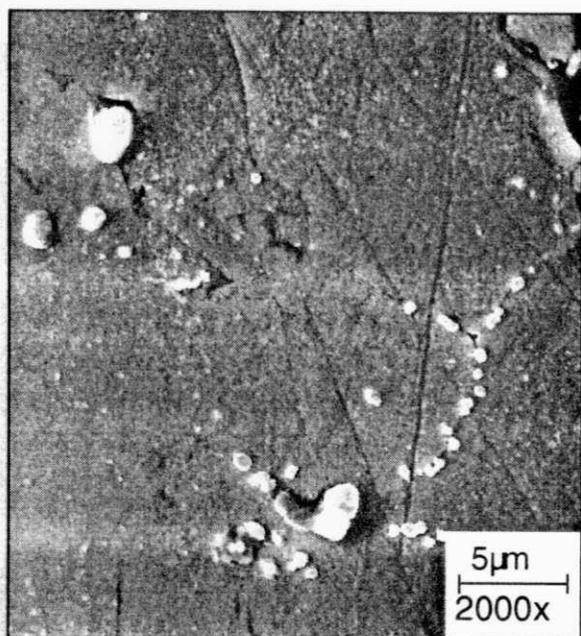
FIGURA 44 - Difratogramas de raio-X do sistema 97,0 ZnO, 1,0 Bi₂O₃, 0,5Co₂O₃, 0,5 MnO₂, 1,0Ni₂O₃ na temperatura ambiente e quando sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C por 1h.



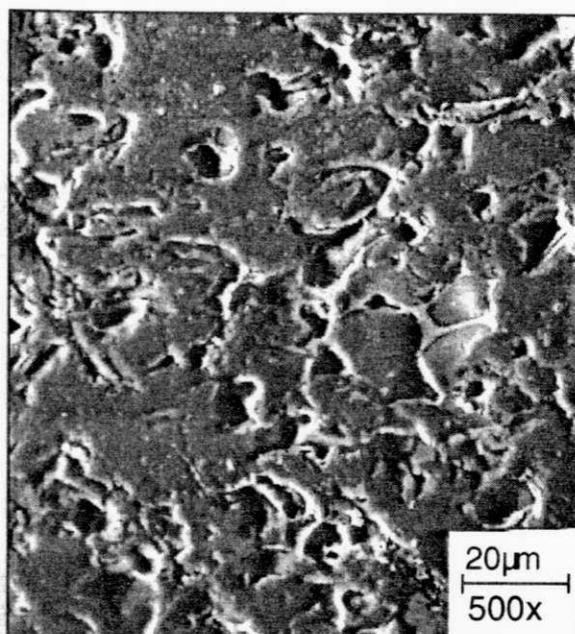
A



B



C



D

FIGURA 45 - Microestruturas obtidas por MEV em amostras do sistema polidas e tratadas termicamente 97,0 ZnO . 1,0 Bi₂O₃ . 0,5 Co₂O₃ . 0,5 MnO₂ . 1,0 Ni₂O₃ sinterizados em diversas temperaturas por 1h.

A - 1100 °C;

B - 1150 °C;

C - 1200 °C;

D - 1250 °C.

Discussão Geral

Os valores do coeficiente de não linearidade (α), do campo de ruptura (E_r) e do tamanho médio (d) dos grãos do sistema sem e com adições de 0,5 e 1,0% em mol de Ni_2O_3 sinterizados a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h estão apresentados na TAB.VIII.

Nos sistemas sinterizados a 1100°C, verificou-se que a adição de 0,5% em mol de Ni_2O_3 melhorou as propriedades elétricas. A baixa corrente de fuga (I_f) e o elevado campo de ruptura (E_r), pode estar relacionado com a redução no tamanho dos grãos, pois, desta forma aumenta-se o número de barreiras potenciais, impedindo a transferência de corrente elétrica de um grão para o outro. A elevação do coeficiente de não linearidade (α), está provavelmente associado à presença de grãos com tamanhos menos heterogêneos e com formas definidas e uniformes.

A elevação da temperatura de sinterização para 1150°C, causou uma significativa redução nas propriedades elétricas, tanto no sistema sem Ni_2O_3 , como nos sistemas com 0,5 e 1,0% em mol de Ni_2O_3 . Isto pode ser explicado, pelo crescimento dos grãos de ZnO, assim como pela formação de uma microestrutura mais heterogênea. O sistema com a adição de 1,0% em mol de Ni_2O_3 foi o que apresentou os melhores resultados para esta temperatura, o que está diretamente relacionado com a sua microestrutura final.

Para a temperatura de 1200°C, verificou-se também uma redução nas propriedades elétricas, sendo esta mais significativa para o sistema com 0,5% em mol de Ni_2O_3 , devido provavelmente a um aumento no tamanho dos grãos.

Na temperatura de 1250°C, observou-se um pequeno aumento das propriedades elétricas. A melhoria no campo de ruptura (E_r) e no coeficiente de não linearidade (α), pode estar relacionado com a redução no tamanho do grão e a uma microestrutura menos heterogênea quando comparado com os sistemas sinterizados a 1200°C. Este efeito foi mais significativo para o sistema sem a adição de Ni_2O_3 .

De uma forma geral, os valores do campo de ruptura (E_r), do coeficiente de não linearidade (α), da corrente de fuga (I_f) e do campo elétrico (E) para os sistemas sinterizados a 1100°C, foram sempre melhores em relação às temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C.

A microestrutura final do varistor é de fundamental importância para o entendimento das propriedades elétricas. Um bom varistor apresenta uma microestrutura com tamanho de grãos homogêneos, formas definidas e uniformes. Para o sistema com dopagem de 0,5% em mol de Ni_2O_3 foi observado uma microestrutura com tamanho de grãos menos heterogênea, formas definidas e uniformes, isto, justifica os melhores resultados elétricos.

Pelas análises dos difratogramas (FIG. 38, 41 e 44), verificou-se uma semelhança muito grande entre os três sistemas nas diversas temperaturas. Para as temperaturas de 1100°C e 1150°C identificou-se picos da fase ZnO e β - Bi_2O_3 . Nas temperaturas de 1200°C e 1250°C observou-se apenas a presença de picos da fase ZnO, confirmando a provável evaporação do bismuto nestas temperaturas. Para temperatura de 1250°C no sistema com 1,0% de óxido de níquel, verificou-se o surgimento de uma segunda fase entre os grãos de ZnO.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O óxido de níquel está sendo usado nas composições varistoras como estabilizante da degradação no tempo. Contudo para a sua introdução, de forma definitiva, deve-se antes de tudo avaliar o seu efeito nas composições já testadas. Este trabalho teve como objetivo, estudar a influência do óxido de níquel nas propriedades elétricas e na microestrutura, do sistema ZnO. Bi₂O₃. Co₂O₃. MnO₂ sinterizado a 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C, por 1h. Das análises comparativas dos resultados obtidos através da caracterização elétrica e da microestrutura dos varistores sem e com a dopagem de 0,5 e 1,0% em mol de Ni₂O₃, pode-se concluir que:

- i* - O sistema varistor dopado com 0,5% em mol de Ni₂O₃ na temperatura de sinterização de 1100°C, forneceu os melhores resultados para o campo de ruptura (Er), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_r) e a microestrutura menos heterogênea;
- ii* - o sistema varistor dopado com 1,0% em mol de Ni₂O₃ na temperatura de sinterização de 1150°C, apresentou valores do campo de ruptura (Er) e coeficiente de não linearidade (α) relativamente promissor;
- iii* - o aumento da temperatura de sinterização causou de uma forma geral uma redução nas características elétricas dos varistores estudados;
- iv* - Os sistemas dopados com Ni₂O₃ apresentaram melhores propriedades elétricas quando sinterizados a 1100°C e 1150°C, entretanto os sistemas sinterizados a 1200°C e 1250°C apresentaram uma significativa redução.

Os resultados mostram que os sistemas sinterizados a 1100°C e o sistema dopado com 1,0% em mol de Ni₂O₃ a 1150°C, podem ser utilizados nos estudos da degradação elétrica no tempo.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de continuar a pesquisa sobre influência do óxido de níquel nas propriedades elétricas e na microestrutura dos varistores à base de ZnO, pode-se sugerir:

- i* - A análise do efeito do óxido de níquel na degradação elétrica das amostras varistoras no tempo, com esforços elétricos e térmicos aplicados;
- ii* - O estudo das composições com dopagens de 0,3 e 0,7% em mol de Ni₂O₃;
- iii* - O estudo do efeito da dopagem do óxido de antimônio (Sb₂O₃) no sistema (97,5-x)ZnO. 1,0Bi₂O₃. 0,5Co₂O₃. 0,5MnO₂. 0,5Ni₂O₃. xSb₂O₃ com x variando de 0,0; 0,5 e 1,0% em mol de Sb₂O₃;
- iv* - A melhora do método de processamento das amostras varistoras, com o objetivo de se obter sistemas mais homogêneos;
- v* - A Sinterização dos demais sistemas estudados na temperatura de 1000°C, por 1h;
- vi* - O estudo do efeito da velocidade de resfriamento nas amostras varistoras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BHUSHAN, B. et al, **Electrical and Dielectric Behavior of a Zinc Oxide Compost**, J. Appl. Phys., v. 54, n. 4, p. 2932 - 2936, Apr. 1981.
- BOWEN, L. J. & AVELLA, J. F., **Microestrutura, Electrical Properties and Failure Prediction in Low Clamping Voltage Zinc Oxide Varistors**, J. Appl. Phys., v. 54, n. 5, p. 2746 - 2772, May. 1983.
- BRITO, K. L. A., **Estudo do Efeito do Óxido de Silício nas Propriedades Elétricas e na Microestrutura de Varistores de ZnO**, Dissertação de Mestrado, Dept^o Engenharia Química, COPEQ, UFPB, Campina Grande - PB, 1994.
- CERRI, J. A., LEITE, E. R., LONGO, E. e VARELA, J. A., **Influência do Óxido de Titânio na Tensão de Ruptura de Varistores de ZnO**, Anais do 34^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 79 - 87, Maio 1990.
- CESI, **Pára-raios de Alta Tensão**, Seminário para Eng^{os} da CHESF, Março 1989.
- CLARKE, D. R., **The Microstructural Localization of the Intergranular Metal-Oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor**, J. Appl. Phys., v. 49, n. 4, p. 2407 - 2411, April 1978.
- CORDARO, J. F. & SHIM, Y., **Bulk Elestron Traps in Zinc oxide Varistors**, J. Appl. Phys., v. 60, n. 12, December 1986.
- CORDARO, J. F., SHIPWAY, C. E. and SCHOTT, J. T., **Radiation Hardness of Zinc Oxide Varistor**, J. Appl. Phys., v. 61, n. 1, p. 429 - 431, January 1987.
- COSTA, E. G., **Estudo da Degradação nos Varistores**, Relatório Interno Projeto-Pesquisa, Dept^o Engenharia Elétrica, COPEE, UFPB, Campina Grande - PB, Maio, 1994.
- COSTA, E. G., FARIAS, R. F. D., GONÇALVES, L. A. P., **Degradação de Varistores à Base de ZnO**, 11^o CBECIMAT, p. 745 - 751, Dezembro 1994.
- EDA, K., **Zinc Oxide Varistors**, IEEE Electrical Insulation Magazine, v. 5 e 6, p. 28 - 41, Nov./Dec. 1989.

- EDA, K., **Electrical Properties of ZnO.Bi₂O₃ Metal Oxide Heterojunction - A Clue of a Role of Intergranular Layers in ZnO Varistors, Grain Boundary in semiconductors**, p. 381 - 392, 1982.
- EINZINGER, R., **Grain Junction Properties of ZnO Varistors**, App. Surf. Sci., v. 3 p.390 - 408, 1979.
- EINZINGER, R., **Grain-Boundary Phenomena in ZnO Varistor**, In: Pike, G. E., Seager, L., Grain Boundaries in Semiconductors, London, Elsevier, p. 343 - 355, 1982.
- EINZINGER, R., **Metal Oxide Varistors**, Ann. Rev. Mater. Sci., n. 17, p. 299 - 321, 1987.
- FARIAS, R. . D., **Avaliação do Efeito da Temperatura no processo de degra dação dos Pára-raios à Base de Óxido de Zinco (ZnO)**, Dissertação de Mestrado, Dept^o Engenharia Elétrica, COPELE, UFPB, Campina Grande - PB , Fevereiro 1994.
- FRANCO, J. L., **Estudo das Propriedades Elétricas dos Varistores ZnO na Região de Baixas Tensões Aplicadas**, Dissertação de Mestrado, Dept^o Engenharia Elétrica, COPELE, UFPB,Campina Grande - PB,1993.
- GENERAL ELECTRIC COMPANY, **Fundamental Research on Metal Oxide Varistor Technology**, EPRI Final Report EL-6960, Aug. 1990.
- GREUTER, F., PERKINS, R., ROSSINELLI, M., and SCHUCKLI, F., **The Metal Oxide Resistor - at the Heart of Modern Surger Arrester**, ABB Review., v. 1, p. 35 - 42, 1989.
- GUPTA, T. K. & CARLSON, W. G., **A Grain Boundary Defect Model for Instability/Stability of ZnO Varistor**, J. Matter. Sci., v. 20, p. 34 - 87, 1985.
- GUPTA, T. K., **Application of Zinc Varistor**, J. Am. Ceram. Soc., v. 73, n. 7, p.1817 - 1840, July 1990.
- INADA, M., **Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics**, J. Appl. Phys., v. 17, n. 1, p. 1 - 10, January 1978.
- KANAI, H., IMAI, M. and TAKAHASHI, T., **A High Resolution Transmisson Electron Microscope study of a Zinc Oxide Varistor**, Journal of Materials Science, n. 20, p. 3957 - 3966, 1985.

- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. and UHLMANN, D. R., **Structural Imperfections, Introduction to Ceramics**, 2ª edição, New York, John Wiley e Sons, p. 157 - 165, 1975.
- KOBAYASHI, M. et al, **Metal Oxide Surge Arresters**, IEEE Trans. on Elec. Ins., v.EI-21, n. 6, p. 989 - 996, Dec. 1986.
- LEVINSON, L. M. & PHILIPP., H. R., **The Physics of Metal Oxide Varistors**, J. Appl. Phys., v. 46, n. 3, p. 1332 - 1341, March, 1975.
- LEVINSON, L. M. & PHILIPP., H. R., **The Properties of Metal-Oxide Varistors**, J. Appl. Phys., v. 47, p. 1117, 1976.
- LEVINSON, L. M. & PHILIPP., H. R., **Zinc Oxide Varistors**, A Review Ceramic Bulletin, v. 85, 1986.
- LING, H. C., YAN, F. M. and RHODES, W. W., **Monolithic Device with Dual Capacitor and Varistors Functions**, J. Am. Ceram. Soc., v. 72, n. 7, p. 1274 - 1276, July 1989.
- MAHAN, G. D., LEVINSON, L. M. and PHILIPP, H. R., **Theory of Conduction in ZnO Varistors**, J. Appl. Phys., v.50, n. 4, p. 2799 - 2812, April 1979.
- MAKAE, K. et al, **Zinc Oxide - Praseodymium Oxide Elements for Surge Arresters**, IEEE Trans. on Power Delivery, v. 3, n. 2, p. 591 - 606, Apr., 1988.
- MATSUOKA, M., **Nonhomic Properties of Zinc Oxide Ceramics**, J. Appl. Phys., 10 [6], p. 736 - 746, 1971.
- MC-GRAW EDINSON COMPANY, **Development of a New Type of Nonlinear resistance Valve Block for Surge Arresters**, EPRI Final Report EL - 1647, Dec.1980.
- MIYOSHI, K. et al, **Effects of Dopantes on the Characteristics of ZnO Varistors**, **Advances in Ceramics**, v. 1, p. 309 - 315, 1981.
- MORRIS, W. G., **Physical Properties of The Electrical Barriers in Varistors**, J. Vac. Technol., v.13, n. 4, p. 926 - 931, July/August 1976.
- NÓBREGA, M. C., **Relação entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Elétricas de Cerâmicas para Varistores**, Tese de Doutorado, Deptº Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1990.

- OLSSON, E., FALK, L. K. L., DUNLOP, G. L. and OSTERLUND, R., **The Microstructure of a ZnO Varistor Material**, J. Mater. Science, 20, p. 4091 - 4098, 1985.
- PADILHA, A. F. & AMBROSIO F^o, A., **Técnicas de Análises Microestrutural**, São Paulo, Hemus, 1985.
- PHILIPP, H. R. et al, **Advanced et al Oxide Varistor Concepts**. RNL - Oak Ridge National Laboratory - Final Report Prepared by General Electric Company, July, 1984.
- PIANARO, S. A., LONGO, E. e VARELA, J. A., **Estudo do Efeito de Aditivos sobre a Formação de Fases Cristalinas no Sistema Varistor ZnO₂. Bi₂O₃. Sb₂O₃**, Anais do 8^o CBECIMAT, UNICAMP, p. 522 - 524, Dezembro 1988.
- SANTANA, L. N. L., **Estudo do Efeito do Óxido de Titânio nas Propriedades Elétricas e Varistores à Base de ZnO**, Dissertação de Mestrado, Dept^o Engenharia Química, COPEQ, Campina Grande - PB, 1993.
- SANTHANAM, A. T., GUPTA, T. K. and CARLSON, W. G., **Microstructural Evolution of Multicomponent ZnO Ceramics**, J. Appl. Phys., v. 50, n. 2, p. 852 - 859, February 1979.
- SATO, K. & TAKADA, Y., **Carrier Trapping Model of Degradation in ZnO Varistors, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics**, Ohio, Edited by Man. F. Yan, Arthur H. Hener, p. 71 - 90, 1983.
- SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras**, São Paulo, Edgard Blucher, 1975.
- STUCKI, F., BRUESCH, P. and GREUTER, F., **Electron Spectroscopic Studies of Electrically active Grain Boundaries in ZnO**, Surf. Sci., [189/190], p. 294 - 299, 1987.
- SUNG, Y. G., KIN, H. C. and OH, M. H., **Effect of Grain Size Distribution on the Barrier Viltage of ZnO Varistor**, Advanced Ceramics Material, v. 2, n. 4, p. 841 - 847, May. 1987.

- SWEETANA, A., KUNKLE, N. T., HINGURANI, N. and TAHILIANI, V., **Design Development and Testing of 1200 and 550 KV Gapless Surge Arresters**, IEEE Power Engineering Society Transmission, p. 20 - 25, Sept. 1981.
- SWEETANA, A. et al, **Design, Development and Testing of 1200 KV and 550 KV Gapless Surge Arresters**, IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, v. 101, n. 7, p. 2319 - 2327, July 1982.
- TANOUTI, B., BONNET, J. P., SALMON, P. and ONILLON, M., **The Influence of Sintering on the Electrical Conductivity of $ZnO_{0,99}CoO_{0,01}$ Solid e Solution**, Mat. Letters, v.1, n. 2, 1982.
- TAKEMURA, T., et al, **Effects of Bismuth Sesquioxide on the Characteristics of ZnO Varistor**, J. Am. Ceram. Soc., v. 69, n. 5, p. 430 - 436, 1986.
- VAN VLACK, L. H., **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, Tradução Eng^o Cid Silveira e Eng^o Shiroyuki Oniki, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1973.
- VAN VLACK, L. H., **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**, Tradução Edson Monteiro, 2^o edição, Editora Campus, Rio de Janeiro 1988.
- WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, **High-Energy Metal Oxide Valve Blocks**, EPRI Final Report EL - 7155, Feb. 1991.
- WONG, J., **Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors**, J. Appl. Phys., v. 47, n. 11, p. 4971 - 4974, November 1976.