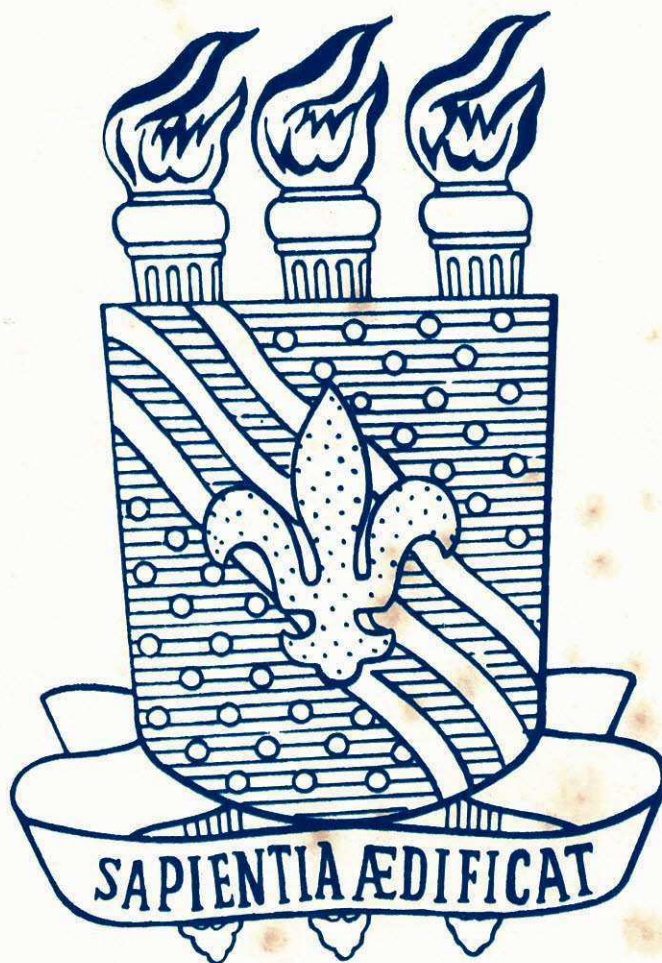


Universidade Federal da Paraíba

PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ESTÁGIO SUPERVISIONADO

PROFESSORES ORIENTADORES: Prof.^a Dra. RUTH H. G. A. KIMINAMI
Prof. Mestre EDSON GUEDES DA COSTA

ALUNA : SUÉDINA MARIA DE LIMA SILVA RAMOS

MATRÍCULA : 8611233-2

AV. APRIGIO VELOSO, 882 - BODOCONGÓ 58.100 - CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

PHONE (083) 321-7222 - FAX (083) 430-431 - CY - 10057

ESTÁGIO SUPERVISIONADO

- JULGADO EM

24/01/1991

NOTA:

10,0 (dez)

W. Lacerda

EXAMINADORES:

Maria do Socorro de Lacerda

Eudson Guido de Costa

Sérgio de Lacerda Lira

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
JANEIRO/1991



Biblioteca Setorial do CDSA. Abril de 2021.

Sumé - PB



Universidade Federal de São Carlos

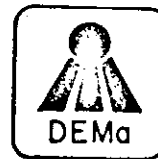
Centro de Ciências e Tecnologia

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Via Washington Luiz, km 235 - Caixa Postal 676

Fone: (0162) 71-1100 - Telex 162369 - SCUF BR

13560 - São Carlos - SP. - Brasil



DECLARAÇÃO

Declaro para fins de comprovação que a aluna SUÉDINA MARIA DE LIMA SILVA RAMOS desenvolveu trabalho de INICIAÇÃO CIENTÍFICA sob a minha orientação no período de Agosto/89 à Julho/90 com a seguinte carga horária : Agosto à Novembro e Abril à Julho - 12 h/semanais e Dezembro à Março - tempo integral, 40 h/semanais.

O trabalho desenvolvido, tendo como tema "DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DE VARISTORES DE ZnO" fez parte de um projeto de pesquisa financiada pelo CNPq que teve ótimos resultados, sendo que esses resultados foram apresentados durante o 9.CBECIMAT e publicado nos anais desse congresso.

Ramos S.M.L.S., Costa E.G., Bressiani A.H.A. e Kiminami R.H.G.A. - "Influência da Adição de Alumina nas Características Elétricas de Varistores de ZnO", 9. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de S. Pedro - SP, 09-12 de Dezembro de 1990, páginas 716-718, V.2.

Um segundo trabalho foi apresentado pela aluna no IX CICTE-90 relatando o seu trabalho de Iniciação Científica, cujo resumo será publicado nos anais desse evento.

Ramos S.M.L.S., Costa E.G. e Kiminami R.H.G.A. - "Efeito da Alumina nas Características Elétricas Varistoras", IX Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, S. Carlos - SP, 17-19 de Dezembro de 1990.

Como atividades de Iniciação Científica, a aluna desenvolveu atividades teóricas de Levantamento e Revisão Bibliográfica sobre o tema do estudo, e atividades práticas desenvolvidas no Laboratório de Materiais do DEQ e Laboratório de Alta Tensão do DEE, que incluiu preparação de mistura de óxidos cerâmicos, prensagem, sinterização e medidas das propriedades elétricas dos varistores.

A bolsa de IC da aluna foi financiada pelo CNPq - proc. n.800.219/87.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO FINAL
ESTÁGIO SUPERVISIONADO

TRABALHO APRESENTADO POR:

SUÉDINA MARIA DE LIMA SILVA RAMOS
MATRÍCULA 8611233-2

LOCAL DO ESTAGIO: LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEQ)
LABORATÓRIO DE ALTA TENSÃO (DEE)

ORIENTADORES : Prof.^a Dra. RUTH H. G. A. KIMINAMI
Prof. Mestre EDSON GUEDES DA COSTA

NOME DO TRABALHO: EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMINA NAS CARACTERÍS
TICAS ELÉTRICAS DE VARISTORES À BASE DE
ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
JANEIRO/1991

AGRADECIMENTOS

- *À Deus.*
- *À orientadora, Prof.^a Ruth H. G. A. Kiminami, pela atenção dispensada durante a execução do trabalho. Confiança e críticas construtivas, fatores primordiais que me incentivaram a levá-lo a bom termo.*
- *Ao co-orientador, Prof. Edson Guedes da Costa, pelo acompanhamento das atividades desenvolvidas, bem como pela realização dos ensaios de caracterização elétrica.*
- *Ao Prof. Marco Antônio, do Departamento de Engenharia Mecânica, pelas condições oferecidas para a realização de parte deste trabalho.*
- *Ao Prof. Marcelo Silveira Rabello, do Departamento de Engenharia Química, pelo apoio e atenção dispensada.*
- *À todos que contribuíram para a realização deste trabalho e, como não poderia deixar de ser, ao meu esposo Luis Eduardo.*

RESUMO

O efeito da adição de alumina (0,005 mol %) nas características elétricas varistoras dos sistemas: a) $96 \text{ ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); b) $98,5 \text{ ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); c) $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ (mol %) e d) $98 \text{ ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$ (mol %) foi analisado em amostras sinterizadas a 1000°C , 1100°C e 1150°C . Para os sistemas "a" e "d" observou-se uma queda nas características elétricas. No caso do sistema "a" deve ter sido causada provavelmente pela inibição do crescimento dos grãos pelos íons Al^{3+} em excesso; e no caso do sistema "d" torna-se necessário a análise microestrutural. Os sistemas "b" e "c" apresentaram uma considerável melhoria no comportamento não-ôhmico. No caso do sistema "b", para justificar esta melhoria, torna-se necessário a análise microestrutural. Já o sistema "c", o efeito pode ser atribuído possivelmente ao aumento da resistividade nos contornos dos grãos.

ABSTRACT

The effect of 0,005 mol % alumina addition on the varistor characteristics of a) $96\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %) ; b) $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); c) $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ (mol %) and d) $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$ (mol %) systems was analysed at 1000°C , 1100°C and 1150°C sintered specimens. The "a" and "d" systems showed degradation in the electrical behavior. In case "a", the behaviour may be related to grain growth inhibition due to excess of Al^{3+} ions. In case "d" it is necessary microstructural analysis. The "b" and "c" systems had an enhancement on the non-ohmic behavior. In case "b" it is also necessary microstructural analysis to explain this phenomenon. In case "c" the effect observed is probably due to an increase in grain boundary resistivity.

SIMBOLOGIA

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidade</i>
α	Coefficiente de não-linearidade	-
E_r	Campo de ruptura	V/cm
J	densidade de corrente	mA/cm ²
F	frequência	Hz
C	capacitância	F
$tg\delta$	tangente de perdas	-
ϵ_r	constante dielétrica	-
\bar{D}	tamanho médio de grão	μm

ÍNDICE

		Página
1.	INTRODUÇÃO . . .	1
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS . . .	3
2.1.	Introdução . . .	3
2.2.	Varistores à Base de Óxido de Zinco (ZnO) . . .	3
2.2.1	Definição . . .	3
2.2.2	Propriedades elétricas . . .	4
2.2.3	Microestruturas . . .	6
2.2.4	Aplicações . . .	8
3.	MATERIAIS E MÉTODOS . . .	10
3.1.	Introdução . . .	10
3.2.	Preparação das Cerâmicas . . .	10
3.3.	Caracterização Elétrica . . .	13
3.4.	Caracterização Microestrutural . . .	15
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . .	17
4.1.	Introdução . . .	17
4.2.	Dimensionamento dos Varistores . . .	17
4.3.	Efeito da Alumina no Sistema $96\text{ZnO}.3\text{Bi}_2\text{O}_3$. $.\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %) . . .	19
4.4.	Efeito da Alumina no Sistema $98,5\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3$. $.0,5\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %) . . .	27
4.5.	Efeito da Alumina no Sistema $95\text{ZnO}.3\text{Bi}_2\text{O}_3$. $.\text{CO}_3\text{O}_4.\text{MnO}_2$ (mol %) . . .	31
4.6.	Efeito da Alumina no Sistema $98\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3$.	

5.	CONCLUSÕES	. . .	42
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	. . .	44
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. . .	45

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de proteger os equipamentos elétricos das sobretensões nos sistemas elétricos, com maior segurança e menor custo, levou ao desenvolvimento de varistores modernos como os resistores altamente não lineares de óxido de zinco, substituindo assim os centelhadores que eram usados como forma primitiva de limitar as sobretensões. O varistor de óxido de zinco (ZnO), frequentemente chamado de "varistor de metal óxido", constitui uma nova tecnologia mundial na área de supridores de surtos elétricos. Foi inicialmente desenvolvido no Japão e se tornou acessível nos Estados Unidos (EUA) desde 1972 sob uma marca comercial GEMOV (Levinson & Philipp, 1986).

A composição química e o processo tecnológico de obtenção dos varistores, com características bem definidas e controle de qualidade, não são amplamente conhecidas. Os fabricantes tradicionais dos varistores à base de óxido de zinco ainda, os produzem sob licença dos japoneses. Como nos preços destes produtos no mercado nacional são bastante elevados, surgiu o interesse dos pesquisadores em desenvolver varistores à base de óxido de zinco, uma vez que se dispõe da matéria-prima no Brasil. Estes varistores são desenvolvidos por diversos processos, e apresentam uma composição química compreendida pela maior parte de óxido de zinco e por outros elementos aditivos como: Bi, Co, Mn, Si, Al, Sb, todos na forma de óxidos.

A sensibilidade das características elétricas varistoras à adição de pequenas quantidades de elementos aditivos tem motivado o desenvolvimento de muitas pesquisas, no sentido de

forma dos varistores.

O objetivo deste trabalho é avaliar as características elétricas e microestruturais em quatro sistemas: $96\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ (mol %) e $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$ (mol %) sinterizados a 1000°C , 1100°C e 1150°C , quando da adição de 0,005 mol % de alumina. Para o estudo das fases intergranulares foram realizadas análises de difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - Introdução

O objetivo desta secção é fornecer um embasamento teórico, incluindo alguns conceitos básicos que, serão úteis para o entendimento do trabalho. Enfocaremos inicialmente o conceito de varistores à base de óxido de zinco. Em seguida apresentaremos uma descrição das propriedades elétricas do varistor e discutiremos sobre a microestrutura do mesmo. Finalmente apresentaremos as aplicações deste material.

2.2 - Varistores à Base de Óxido de Zinco (ZnO)

2.2.1 - Definição

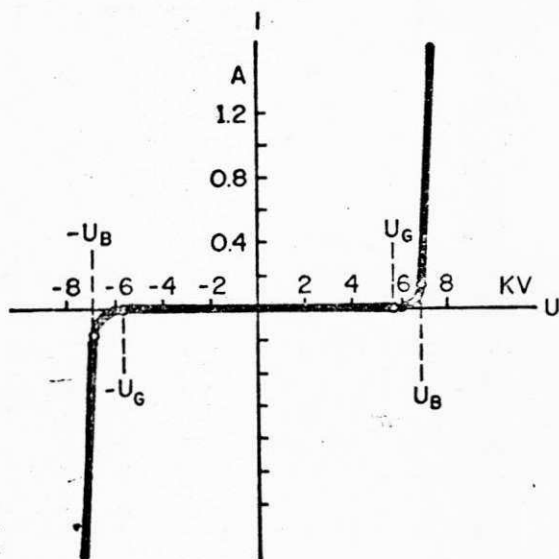
Os varistores à base de óxido de zinco são materiais eletrocerâmicos que apresentam alta não-linearidade na curva tensão-corrente ($V \times I$), isto é, não obedecem a Lei de Ohm; alta absorção de energia e baixa corrente de fuga (Matsuoka, 1971). Sendo materiais policristalinos, a absorção de energia ocorre essencialmente nos contornos de grãos distribuídos pelo seu volume, conferindo-lhes excelentes propriedades elétricas. Estas propriedades elétricas estão diretamente relacionadas com a distribuição dos aditivos (Bi_2O_3 , MnO_2 , CO_3O_4 , Al_2O_3 , etc); com tamanho, ligação e distribuição dos grãos de óxido de zinco, isto é, com a microestrutura do varistor (Matsuoka, 1971 e Wong & Morris, 1974).

por um processo de sinterização de cerâmica que sugere uma estrutura de grãos condutores de óxido de zinco (ZnO) cercados por barreiras isolantes, que são geradas pela presença de óxidos aditivos (Levinson & Philipp, 1986).

2.2.2 - Propriedades elétricas

Alguns fundamentos são necessários para o entendimento do comportamento do varistor metal-óxido. A Fig. 1 mostra a característica em tensão contínua. A transição abrupta do estado de isolante para condutor a qual ocorre na tensão de ruptura U_B , é a notável característica dessa alta não-linearidade e resistência dependente da tensão.

A transição (isolante-condutor-isolante) que ocorre, não é somente extremamente rápida (~nanossegundos) mas também totalmente reversível. O varistor eleva a sua resistência, bloqueando a tensão aplicada U , quando então atinge valores abaixo de U_B .



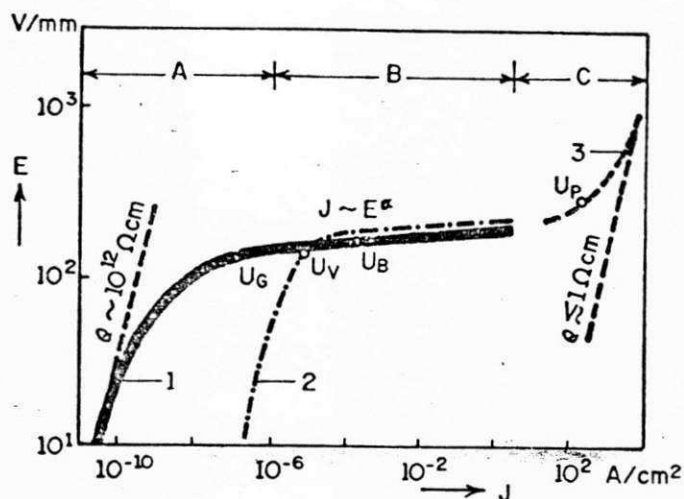
Com o dimensionamento criterioso e a fabricação bem controlada dos varistores, a tensão de ruptura pode atingir valores dentro de uma larga faixa ($U_B \sim 10^4 \text{ v}$ a $\sim 10^6 \text{ v}$). A intensidade do campo elétrico (E_r) e a densidade de corrente (J) favorece a característica mais genérica (Fig. 2). Na representação $\log \times \log$ desta característica existem três regiões distintas: a região de pré-ruptura, A; a região de ruptura, B; e a região de avalanche (U_{pturn}), C.

Durante a operação normal, na qual não ocorre sobretensão, a tensão aplicada no varistor é o valor da tensão de operação contínua (U_v para CA e U_G para CC), o qual se encontra na região de pré-ruptura. A região de ruptura, resultado de uma sobretensão, é caracterizada pela alta não-linearidade na curva tensão-corrente.

O coeficiente de não-linearidade (α), define quantitativamente a curva 3, na região de condução (Fig. 2) (Revista ABB Review 1/89) e é dado por:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1)$$

Se $\alpha = 1$, tem-se o comportamento ôhmico, onde, a corrente é proporcional a tensão aplicada. Quando $\alpha \rightarrow \infty$ tem-se um varistor perfeito, neste caso a corrente varia infinitamente para pequenas mudanças no campo aplicado. Em um típico varistor de ZnO o valor de " α " encontra-se na faixa de 25 - 50 ou mais (Levinson & Philipp, 1986).



- Curva 1: Característica tensão CC
 Curva 2: Característica tensão CA(50 Hz)
 Curva 3: Característica tensão residual correspondendo a forma de corrente com tempo de frente de $8\mu\text{s}$ e um tempo de calda de $20\mu\text{s}$.

- A : Região de pré-ruptura
 B : Região de ruptura
 C : Região de avalanche (Upturn)
 E : Intensidade do campo elétrico
 J : Densidade de corrente
 U_G : Tensão de operação contínua (CC)
 U_V : Tensão de operação contínua (CA, 50Hz)
 U_B : Tensão de ruptura
 U_P : Tensão residual em 220 A/cm^2 , $8/20\mu\text{s}$
 α : Coeficiente de não-linearidade
 ρ : Resistividade

Fig. 2 - Curva característica de um varistor de ZnO típico.

2.2.3 - Microestrutura

Os varistores à base de óxido de zinco apresentam uma composição química compreendida pela maior parte de óxido de

óxidos dopantes, tais como: Bi_2O_3 , CO_3O_4 , MnO_2 , Al_2O_3 , etc.

Cada óxido tem uma função bem definida dentro das propriedades varistoras, podendo ser dividido em dois grandes grupos, quando analisado segundo suas propriedades elétricas. Estes grupos são: óxidos dielétricos e óxidos semicondutores.

Os óxidos dielétricos são os que formam uma segunda fase entre os grãos de ZnO . Esta segunda fase apresenta uma constante dielétrica muito maior do que a dos grãos de ZnO , proporcionando assim a formação de barreiras de tensão. Os principais óxidos deste grupo são: Bi_2O_3 e BaO .

Os óxidos semicondutores por sua vez podem ser divididos em dois grupos:

a) semicondutores tipo p. Estes óxidos formam solução sólida com o ZnO , segregando na região de contorno de grão, proporcionando a formação da junção n-p (pois o óxido de zinco é um semicondutor tipo n), acarretando o efeito zener nos varistores. Os principais óxidos deste grupo são: CO_3O_4 e MnO_2 .

b) óxidos alternadores de condutividade. Estes óxidos também formam solução sólida com o ZnO , contudo sua função básica seria alterar a condutividade do óxido de zinco, tornando-o mais condutor. Os principais óxidos deste grupo são: SnO_2 e Nb_2O_5 . Neste grupo pode existir óxidos com a função de aumentar a condutividade sem ser semicondutores como é o caso do Al_2O_3 (Leite *et al.*, 1988).

Uma provável representação dos efeitos dos óxidos dopantes nos varistores de ZnO está esquematizada na Fig. 3. Esta mostra que os grãos de ZnO estão tridimensionalmente separados entre si por uma camada intergranular formada pelas rea

19/5 e Matsuoka, 1971). Estes investigadores acreditam que os grãos de ZnO são perfeitamente condutores e são envolvidos por óxidos aditivos, os quais formam uma barreira de condução elétrica. Nestas investigações assume-se que os grãos de ZnO são altamente condutores e que não contribuem para a diferença de potencial antes da ruptura.

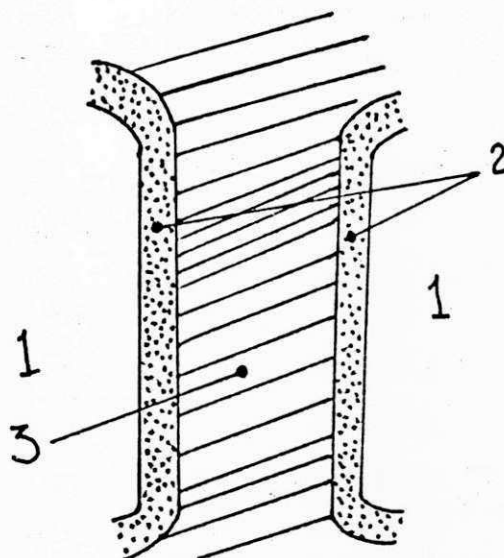


Fig. 3 - Representação esquemática dos efeitos dos óxidos do pantes nos varistores, (1) grão de ZnO; (2) junção n-p; (3) barreira de potencial de óxido dielétrico.

2.2.4 - Aplicações

Os varistores à base de óxido de zinco podem ser utilizados numa ampla variedade de aplicações, podendo atuar como supressor transitórios de tensão, bem como, em telecomunicações eletrônicas de medição, instrumentação, etc.

trônica de consumo, eletrônica automotiva, em sinalização, es
tabilizador de tensão, supressor de ondas de chaveamento, etc.
Em suma, estes dispositivos (varistores de ZnO) são comumente
utilizados para proteger equipamentos eletrônicos contra so
bretensões.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Introdução

Esta secção está subdividida em três partes. Em preparação das cerâmicas, onde mencionaremos os materiais utilizados no trabalho experimental e, a metodologia de preparação. Em caracterização elétrica na qual descreveremos as propriedades elétricas estudadas. Em caracterização microestrutural, indicando qual a técnica utilizada para esta análise.

3.2 - Preparação das Cerâmicas

Neste trabalho utilizou-se óxidos de zinco (ZnO), Bismuto (Bi_2O_3), Cobalto (Co_3O_4), Alumínio (Al_2O_3), Manganês (MnO_2), todos com alto grau de pureza (P.A.). As composições utilizadas estão descritas na Tab. 1.

Composição	Sistema	ZnO	Bi_2O_3	Co_3O_4	Al_2O_3	MnO_2
01	ZBC	96	3	1	-	-
02	ZBCA	96	3	1	0,005	-
03	ZBC	98,5	1	0,5	-	-
04	ZBCA	98,5	1	0,5	0,005	-
05	ZBCM	95	3	1	-	1
06	ZBCMA	95	3	1	0,005	1
07	Z → ABCM	98	1	0,5	-	0,5
08	ZBCMA	98	1	0,5	0,005	0,5

Tab. 1 - Composição dos varistores utilizados neste estudo (% em mol).

O processo de obtenção de varistores à base de óxido de zinco é bem identificado com os processos cerâmicos convencionais. A Fig. 4 mostra o fluxograma da sequência de obtenção dos varistores de ZnO. O óxido de zinco e os outros constituintes (óxidos aditivos e ligantes orgânicos) foram misturados a frio, em solução aquosa, por um agitador magnético, durante um tempo necessário para total homogeneização (neste caso, misturou-se por 4 h). As misturas foram secas em estufa durante um tempo necessário para total eliminação da umidade. Em seguida desaglomeradas em almofariz e granuladas em peneira de malha 200. Os pós foram prensados em prensa hidráulica uniaxial, em forma de discos, com dimensões desejadas (26,5mm ou 12mm); para os discos de 26,5mm de diâmetro usou-se uma força de 12T/5min e para os discos de 12mm de diâmetro usou-se uma força de 3T/5min. A pressão utilizada nos dois casos foi de 210 MPa. As pastilhas resultantes foram sinterizadas ao ar em forno elétrico programável, com dois patamares (MOD FI-IV-EDG) e atmosfera de condições normais. Para este estudo foi utilizado no primeiro patamar a temperatura de 320°C durante 3,5h (pastilhas de 26,5mm de diâmetro) e 330°C durante 2,5h (pastilhas de 12mm de diâmetro), para total eliminação de ligantes, e no segundo patamar variou-se a temperatura de sinterização de 1000°C à 1150°C durante 4,5h (pastilhas de 26,5mm de diâmetro) e 1h (pastilhas de 12mm de diâmetro). Ver gráfico de sinterização T x t (temperatura x tempo), Fig. 5. Os materiais (pastilhas) sinterizados foram então polidos e metalizados (pintados com tinta de prata, em ambas as faces, para funcionar como eletrodo), estando neste estágio prontos para a caracterização elétrica.

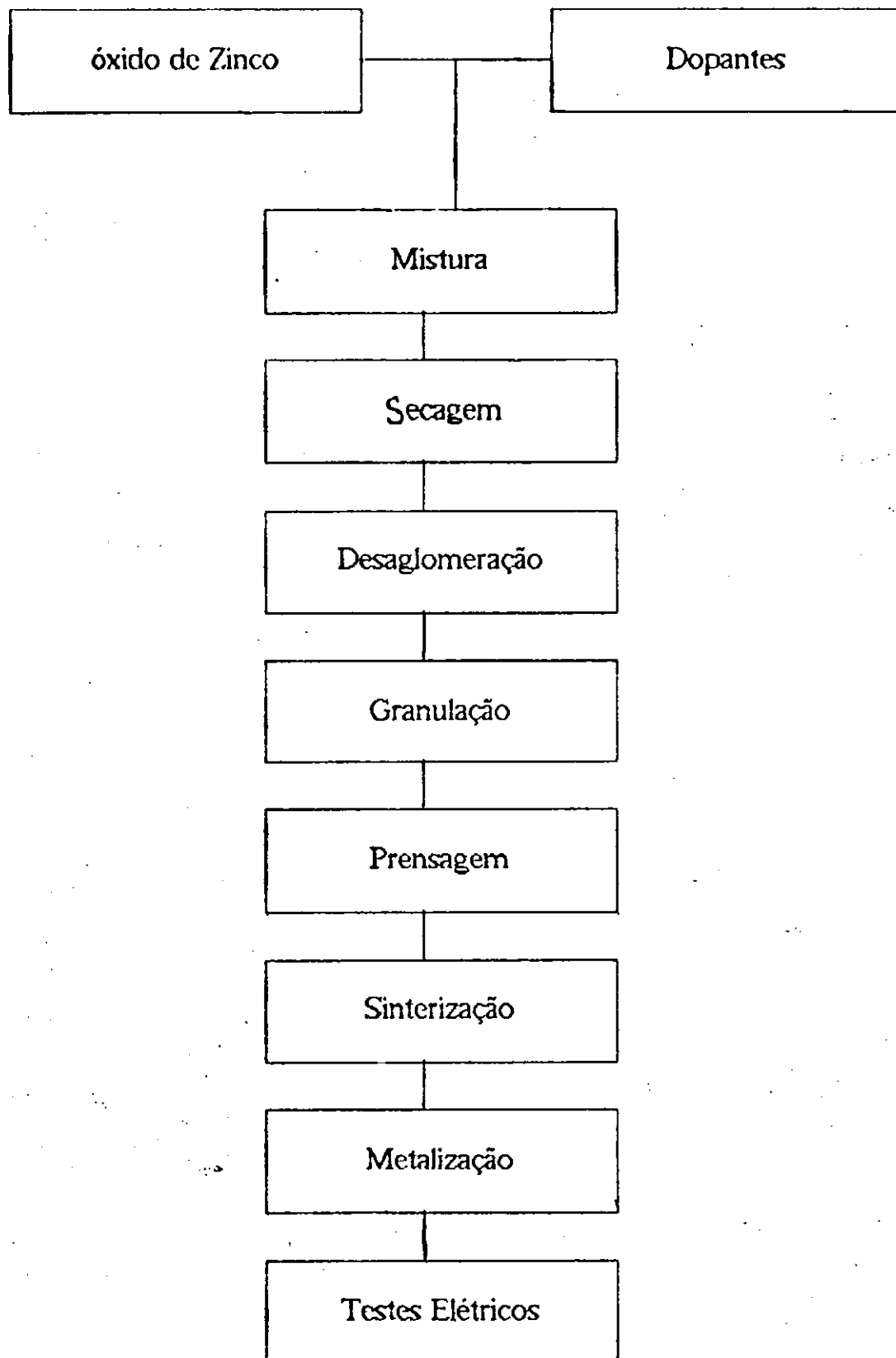


Fig. 4 - Fluxograma do processo de obtenção dos varistores de óxido de zinco (ZnO).

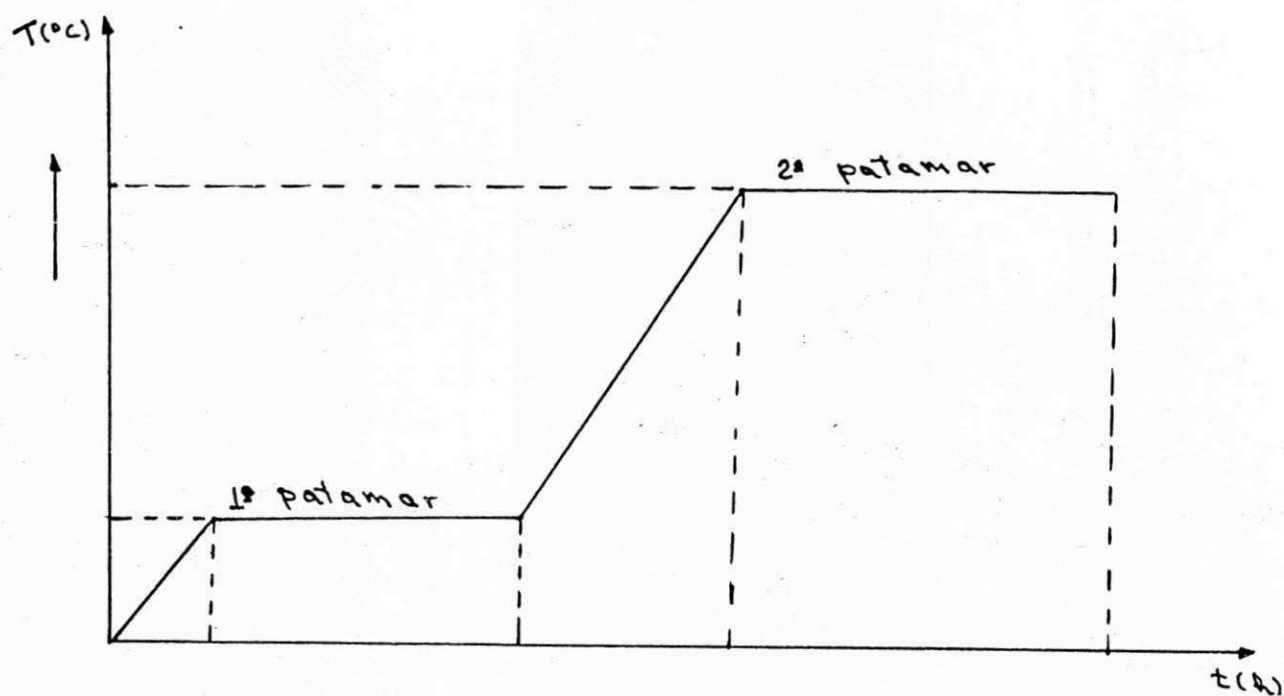


Fig. 5 - Gráfico de sinterização (temperatura versus tempo).

3.3 - Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos varistores à base de óxido de zinco foi realizada em amostras metalizadas. As propriedades elétricas estudadas foram: capacitância, tangente de perdas, constante dielétrica, campo de ruptura e coeficiente de não-linearidade.

As medições da capacitância e tangente de perdas foram feitas para controlar o processo de fabricação dos varistores. Estas medições foram realizadas através de uma ponte Schering de baixa tensão (Fig. 6), nas frequências de 10 KHz, 1 KHz ,

por um gerador de tensão, com frequência variável. Neste caso, utilizou-se um gerador (oscilador) que permite variar a frequência de alimentação da ponte, possibilitando maior flexibilidade nas medições das grandezas. Para as medições utilizou-se uma tensão constante de 10V eficaz.

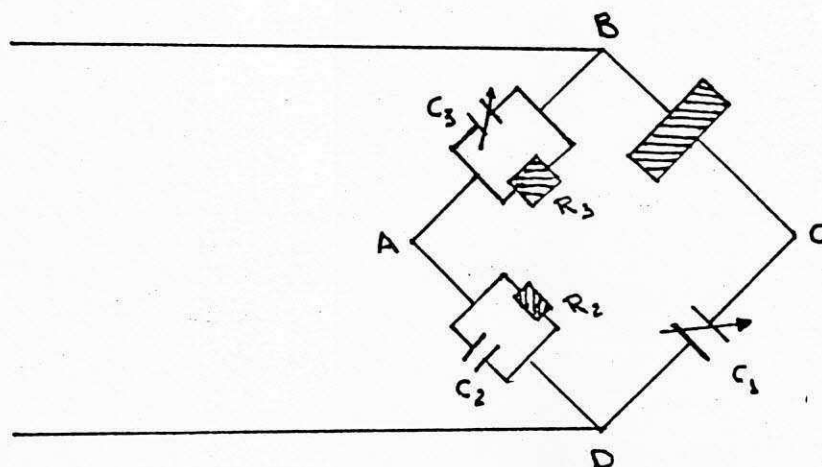


Fig. 6 - Circuito básico da ponte Schering.

As medições da corrente total em função da variação da tensão aplicada, foram realizadas com o monitoramento da temperatura. Através dessas medições foi possível levantar a curva característica ($E \times J$) das amostras varistoras em estudo e, conseqüentemente, determinar o coeficiente de não-linearidade (α).

Um sistema para medição da característica ($E \times J$) das amostras foi montado com o objetivo de se verificar melhor o comportamento elétrico do bloco varistor quando submetido a determinadas tensões (Fig. 7).

- Transformador (220V - 2000V) - 3 KVA;
- Voltímetro, Amperímetro e Termômetro.

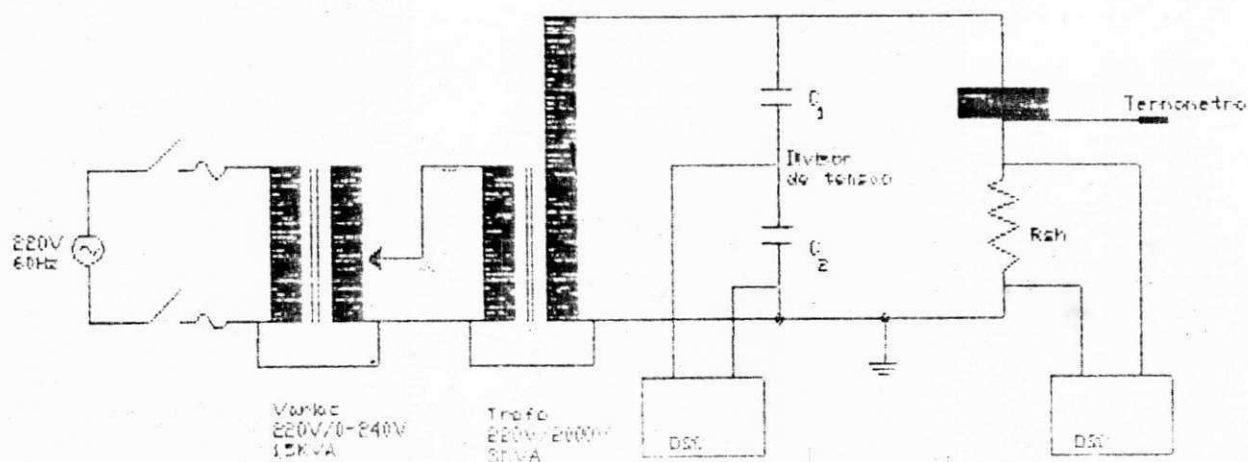


Fig. 7 - Sistema para medição da característica (E x J) dos varistores de ZnO.

3.4 - Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difratometria de raios-x. Estas análises foram realizadas para o estudo das fases intergranulares.

Uma descrição, da microestrutura de um varistor à base de ZnO é mostrada na Fig. 8. O varistor é composto de grãos condutores "d" de ZnO, cercados por camadas extremamente finas (~vários nanosegundos) as quais são enriquecidas com alguns óxidos (Bi, Br) que separam os contornos dos grãos. A

Geralmente os tamanhos dos grãos são de $d \approx 10\mu\text{m}$ e a resistividade $\rho_{\text{ZnO}} \leq 1\Omega.\text{cm}$.

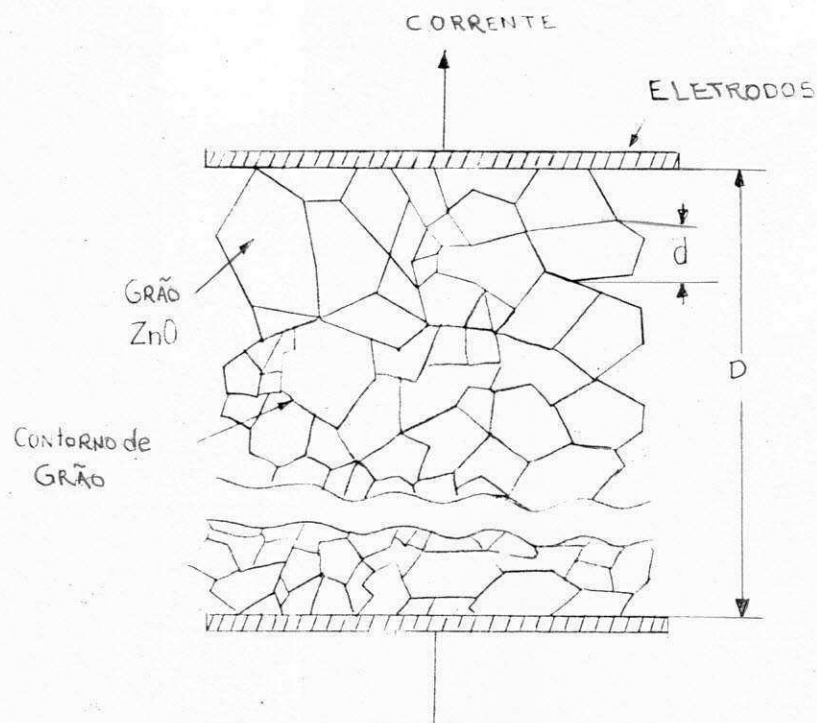


Fig. 8 - Microestrutura de um varistor à base de óxido de zinco (ZnO).

A microestrutura real do varistor de ZnO é consideravelmente mais complexa do que a descrita na Fig. 8. As fotomicrografias, de amostras polidas e atacadas, dos varistores em estudo, estão mostradas a seguir (na secção referente a resultados e discussões).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Introdução

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características elétricas e microestruturais dos sistemas: 96ZnO , $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ (mol %) e $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$ (mol %) sinterizados a 1000°C , 1100°C e 1150°C , quando da adição de 0,005 mol % de alumina. Portanto, foram feitas comparações dos sistemas citados acima com sistemas contendo alumina. Os resultados estão apresentados no texto em forma de gráficos e tabelas.

4.2 - Dimensionamento dos Varistores

Determinou-se o volume, a densidade e a retração volumétrica do corpo à verde (C.V) e sinterizado a 1000°C , 1100°C e 1150°C , para cada composição (01, 02, 03, 04, 05, 06, 07 e 08), referente às amostras de 26,5mm de diâmetro e 12mm de diâmetro, como mostra a Tab. 2 (apresentada na página seguinte). Estes valores são valores médios, devido à pouca diferença apresentada entre os valores medidos e pesados das amostras, para cada composição.

Como pode ser visto através da Tab. 2, os valores do volume das amostras compactadas (corpo à verde) comparados com os das amostras sinterizadas à 1000°C , 1100°C e 1150°C , ocorreu uma variação considerável, apresentando uma retração volu

tema	Diâmetro (cm)	Volume (cm ³)			Densidade (g/cm ³)			Retração Volumétrica (%)				
		C.V.	1000°C	1100°C	1150°C	C.V.	1000°C	1100°C	1150°C	1000°C	1100°C	1150°C
1	2,65	1,30	0,90	0,89	0,95	3,85	5,23	5,11	4,97	30,77	31,54	30,15
2	2,65	1,25	0,85	0,84	0,86	4,00	5,07	4,93	5,06	33,00	32,80	31,75
3	1,20	0,25	0,17	-	0,18	3,90	5,38	-	5,30	30,16	-	31,52
4	1,20	0,24	0,18	-	0,18	4,25	5,33	-	5,31	13,94	-	33,57
5	2,65	1,29	-	0,95	-	3,85	-	4,68	-	-	26,4	-
6	2,65	1,24	0,88	0,87	0,88	4,03	5,22	5,13	4,96	29,03	29,84	30,16
7	1,20	0,27	0,18	-	0,18	3,68	5,41	-	5,25	33,82	-	31,37
8	1,20	0,27	-	0,18	0,18	3,92	-	5,34	4,97	-	30,59	32,83

. 2 - Volume, densidade e retração volumétrica do corpo à verde e sinterizado a 1000°C, 1100°C e 1150°C para todas amostras referentes aos sistemas estudados.

ser obtidos por uma calcinação prévia como sugere MIRIAM KANDRASOVAS e co-autores (Junior *et al.*, 1988).

Outra observação importante é que a densidade apresenta da para todas as composições em estudo, pouco variou para temperaturas maiores que 1000°C, ver Tab. 2.

As dimensões dos varistores determinam a sua aplicação. A espessura da pastilha está diretamente relacionada com a tensão nominal (de trabalho). O volume da pastilha está relacionado com a capacidade de absorção de energia.

4.3 - Efeito da Alumina no Sistema $96\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %)

Por difratometria de raios-x foram detectadas apenas as fases ZnO e $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. As microestruturas típicas são apresentadas nas Figs. 9 e 10, sendo constituídas de grãos de ZnO e fase intergranular $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Os grãos de ZnO possuem distribuição de tamanho homogêneo em toda a extensão da amostra, e os valores obtidos estão apresentados na Tab. 3.

Observa-se que a adição de pequenas quantidades de alumina (Sistema 02) ao sistema $96\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (Sistema 01) inibe o crescimento de grãos, resultando num menor tamanho médio dos grãos em todas as temperaturas analisadas.

Dos resultados de coeficiente de não-linearidade, campo de ruptura e densidade de corrente, apresentados na Tab. 3 e, Fig. 11 e 12, verifica-se que o sistema 01 teve um decréscimo destas propriedades varistoras à 1150°C. O mesmo sistema acrescido de pequenas quantidades de alumina (Sistema 02) teve as suas características elétricas fortemente afetadas. A alumina, na quantidade utilizada, além de ter inibido o crescimento de

Sistema (mol %)	D (µm)			α			Er(V/cm)		
	1000°C	1100°C	1150°C	1000°C	1100°C	1150°C	1000°C	1100°C	1150°C
1- 96ZnO.3Bi ₂ O ₃ .CO ₃ O ₄	-	4,8	6,1	9,7	13,0	5,3	2550,00	1571,5	314,2
2- 96ZnO.3Bi ₂ O ₃ .CO ₃ O ₄ .0,005Al ₂ O ₃	2,6	4,5	5,6	5,3	3,5	6,8	1769,2	265,5	722,2

ab. 3 - Tamanho médio dos grãos de ZnO(D), coeficiente de não-linearidade (α) e campo de ruptura (Er) dos sistemas sinterizados à 1000°C, 1100°C e 1150°C.

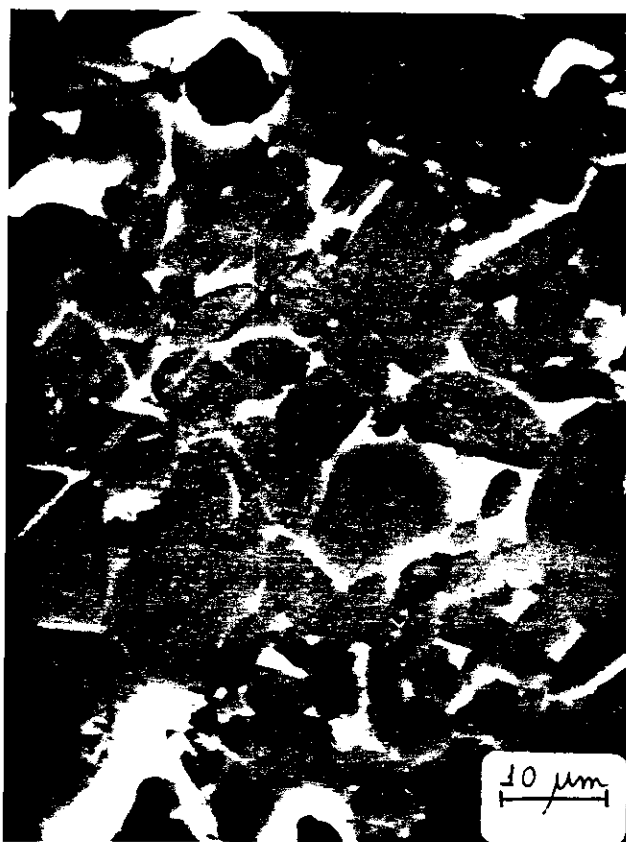


Fig. 9 - Micrografia eletrônica de varredura de superfície fraturada de amostras do sistema 01 - T = 1150°C.



Fig. 10 - Micrografia eletrônica de varregura de superfície polida e atacada de amostras do sistema 02 - T = 1150°C.

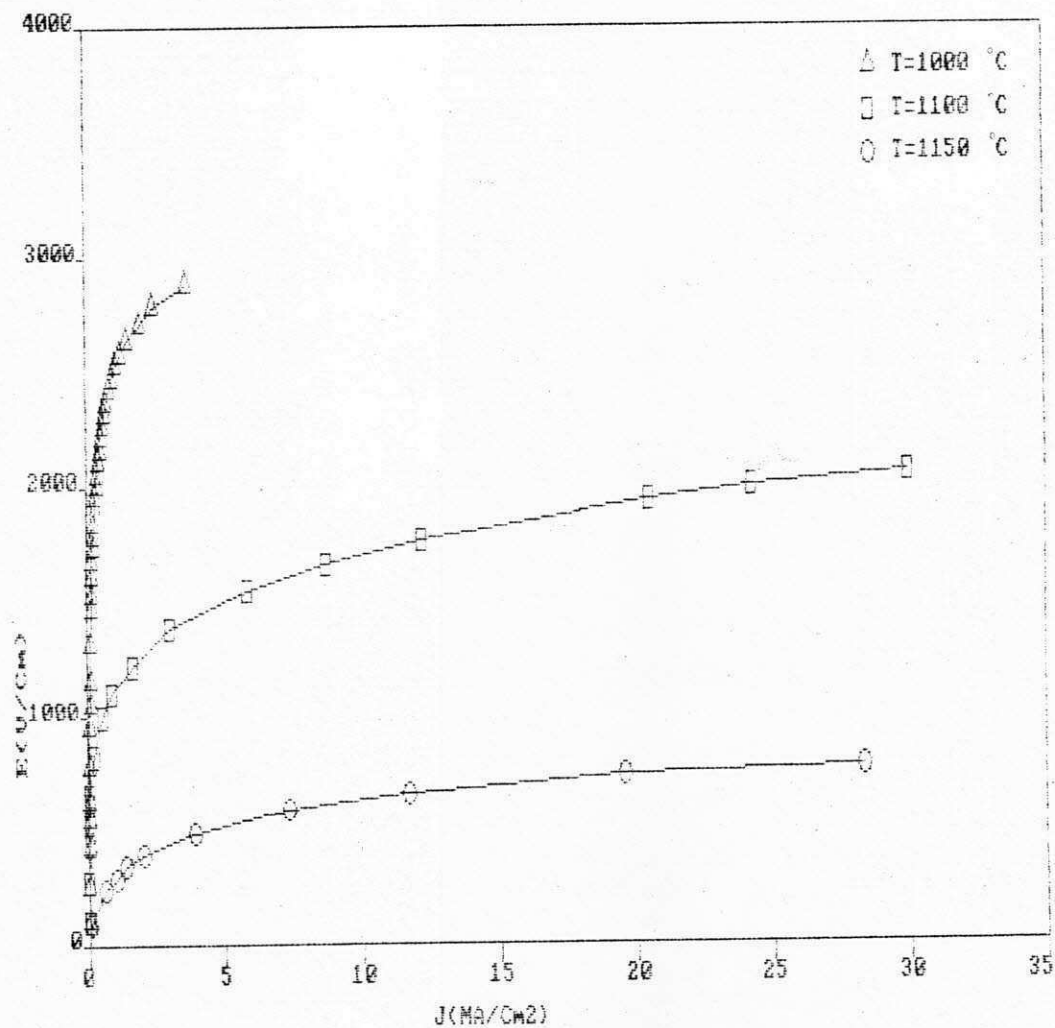


Fig. 11 - Variação do campo elétrico x densidade de corrente de amostras do sistema Q1, com a temperatura.

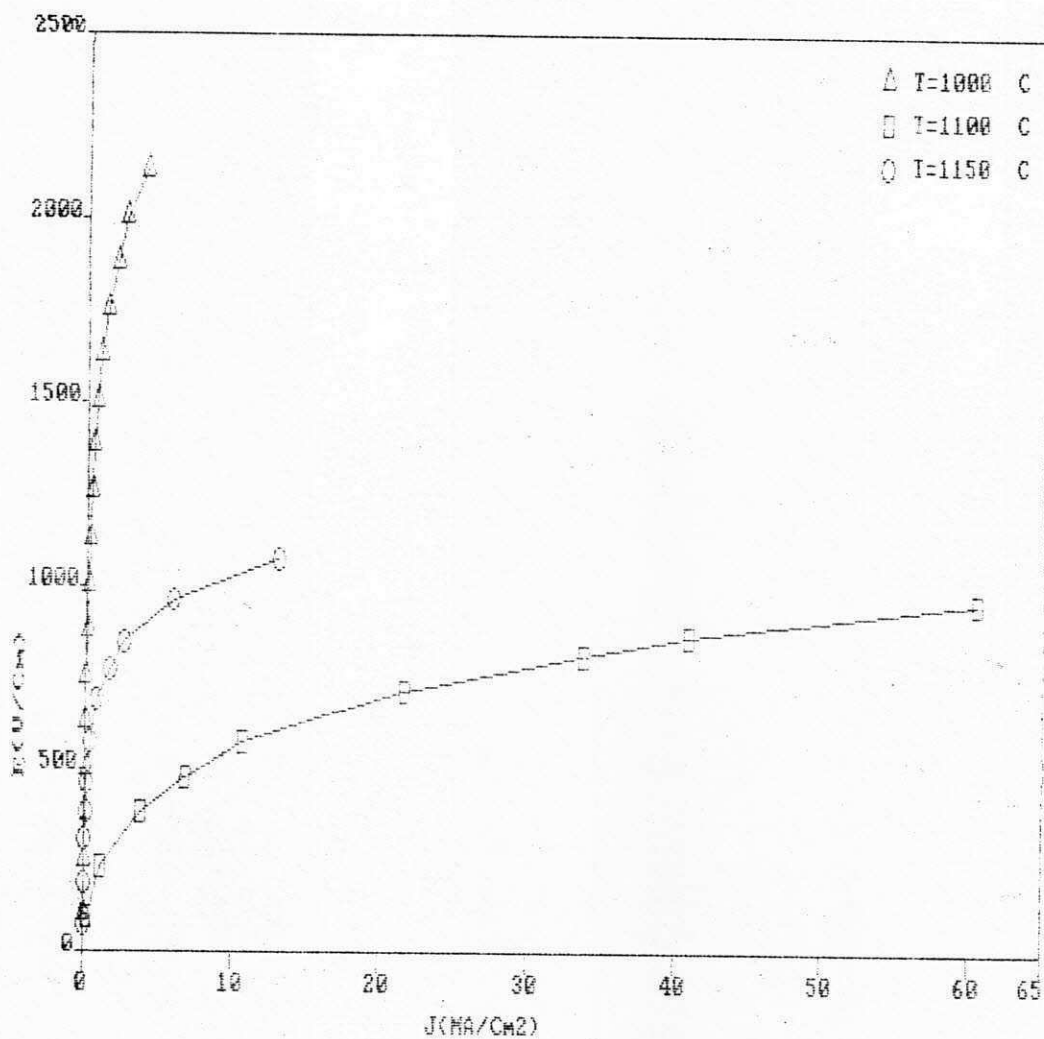


Fig. 12 - Variação do campo elétrico e densidade de corrente de amostras do sistema O2, com a temperatura.

aumento da condutividade nos contornos de grãos da amostra, pois a resistência da mesma diminuiu, provocando uma queda do efeito do varistor. Esse efeito foi constatado anteriormente, por outros pesquisadores em outros tipos de varistores (Shouxianghu *et al.*, 1985; Tsai *et al.*, 1985; Zucherato *et al.*, 1989).

Os resultados da capacitância (C), tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) das amostras referentes aos sistemas 01 e 02 encontram-se nas Tab. 4 e 5, respectivamente.

Amostra à 1000°C

F (KHz)	A	B	C(ρ F)	$\text{tg}\delta=\text{A.B.F.}$	ϵ_r
10	155	10^{-4}	1550	0,1550	789,22
1	148	10^{-5}	2050	0,3480	1055,72
0,5	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-

Amostra à 1100°C

F (KHz)	A	B	C(ρ F)	$\text{tg}\delta=\text{A.B.F.}$	ϵ_r
10	71	10^{-4}	2970	0,0710	1614,56
1	82	10^{-3}	3300	0,02820	1793,95
0,5	176	10^{-3}	3400	0,0880	1848,32
0,1	>> 510	10^{-3}	3700	-	-

Amostra à 1150°C

F (KHz)	A	B	C(ρ F)	$\text{tg}\delta=\text{A.B.F.}$	ϵ_r
10	33	10^{-3}	8600	0,3300	4500,51
1	401	10^{-3}	13500	0,4010	7064,75
0,5	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-

Tab. 4 - Capacitância (C), tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e constante dielétrica (ϵ_r) das amostras referentes ao Siste

Amostra à 1000°C

F (KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	84	10 ⁻⁴	1780	0,0840	949,52
1	75	10 ⁻³	2000	0,0750	1066,87
0,5	155	10 ⁻³	2050	0,0775	1093,55
0,1	>510	10 ⁻³	2100	-	-

Amostra à 1100°C

F (KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	52	10 ⁻³	8900	0,5200	4892,60
1	>510	10 ⁻³	16000	-	8795,69
0,5	>>510	10 ⁻³	19000	-	-
0,1	-	-	-	-	-

Amostra à 1150°C

F (KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	125,3	10 ⁻⁴	4400	0,1253	3054,74
1	133,0	10 ⁻³	5200	0,1330	3610,14
0,5	292,0	10 ⁻³	5500	0,1460	3818,42
0,1	> 510,0	10 ⁻³	6200	-	-

Tab. 5 - Capacitância (C), tangente de perdas (tgδ) e constante dielétrica (ε_r) das amostras referentes ao Sistema 02.

4.4 - Efeito da Alumina no Sistema $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{SO}_4$ (mol %)

Dos resultados de coeficiente de não-linearidade, campo de ruptura e densidade de corrente, apresentados na Tab. 6 e Figs. 13 e 14, verifica-se que o Sistema 03 teve um aumento dessas propriedades à 1150°C . O mesmo sistema acrescido de pequenas quantidades de alumina (Sistema 04) teve as suas características elétricas melhoradas, provocando um aumento do efeito varistor, o que não era esperado. Portanto, para justificar estes resultados é necessário o conhecimento da microestrutura.

Os resultados de Capacitância (C), tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) das amostras referentes aos Sistemas 03 e 04, encontram-se nas Tab. 7 e 8, respectivamente.

Sistema (mol %)	α			Er (V/cm)		
	1000°C	1100°C	1150°C	1000°C	1100°C	1150°C
03- $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4$	1,4	-	4,3	18377,5	-	1012
04- $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,005\text{Al}_2\text{O}_3$	8,4	-	3,9	1875,0	-	560

Tab. 6 - Coeficiente de não-linearidade (α) e campo de ruptura (Er) dos sistemas sinterizados à 1000°C e 1150°C .

Amostra à 1000°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	37	10 ⁻⁴	245	0,037	615,87
1	393	10 ⁻⁴	255	0,039	641,01
0,5	90	10 ⁻³	288	0,045	723,97
0,1	510	10 ⁻³	300	-	754,13

Amostra à 1150°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	117	10 ⁻⁴	550	0,117	1450,09
1	172	10 ⁻³	740	0,172	1951,04
0,5	402	10 ⁻³	800	0,201	2109,23
0,1	-	-	-	-	-

Tab. 7 - Capacitância (C), tangente de perdas (tgδ) e constante dielétrica (ε_r) das amostras referentes ao Sistema 03.

Amostra à 1000°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	67	10 ⁻⁴	470	0,067	1181,21
1	93	10 ⁻³	522	0,093	1311,89
0,5	212	10 ⁻³	540	0,106	1357,13
0,1	-	-	-	-	-

Amostra à 1150°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	103	10 ⁻⁴	920	0,103	2269,5
1	157	10 ⁻³	1140	0,157	2812,3
0,5	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-

Tab. 8 - Capacitância (C), tangente de perdas (tgδ) e constante dielétrica (ε_r) das amostras referentes ao Sistema 03.

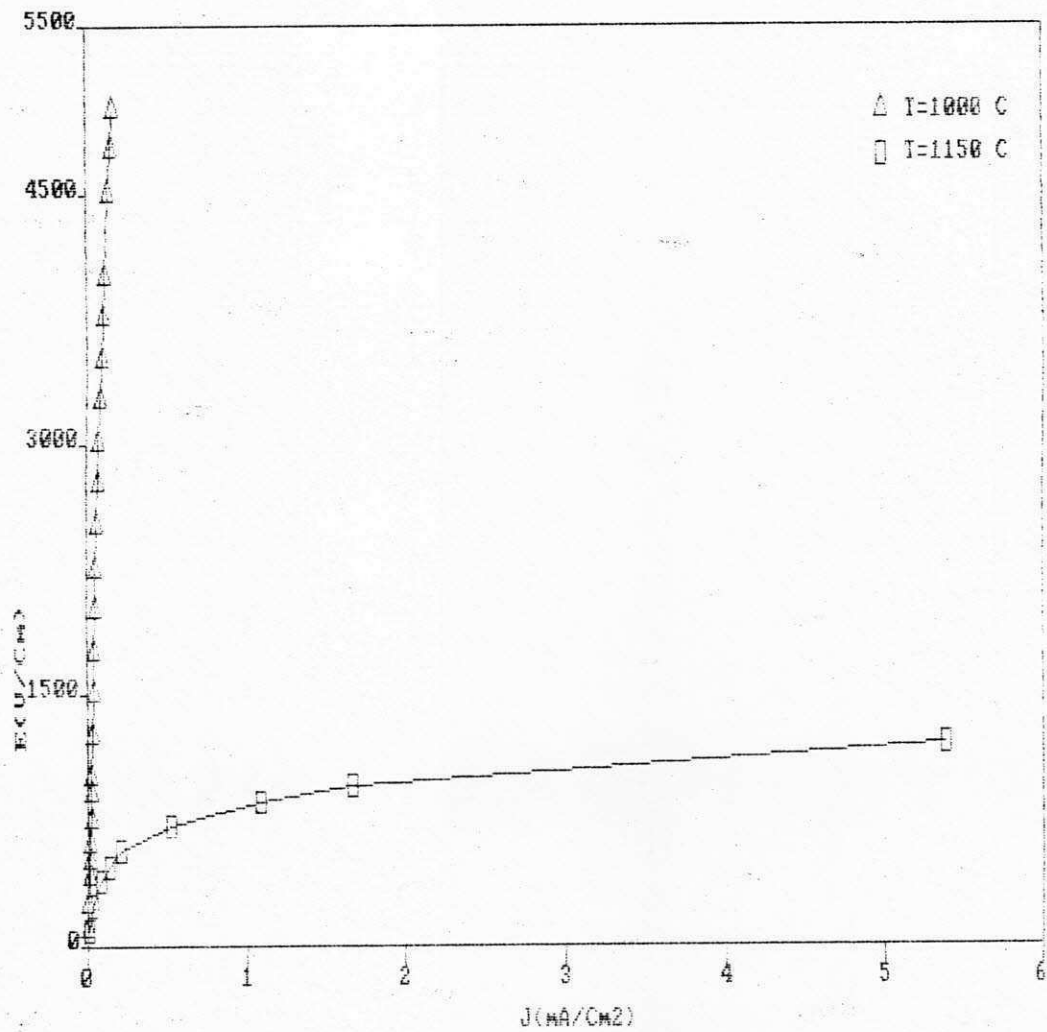


Fig. 13 - Variação do campo elétrico x densidade de corrente de amostras do Sistema Q3, com a temperatura.

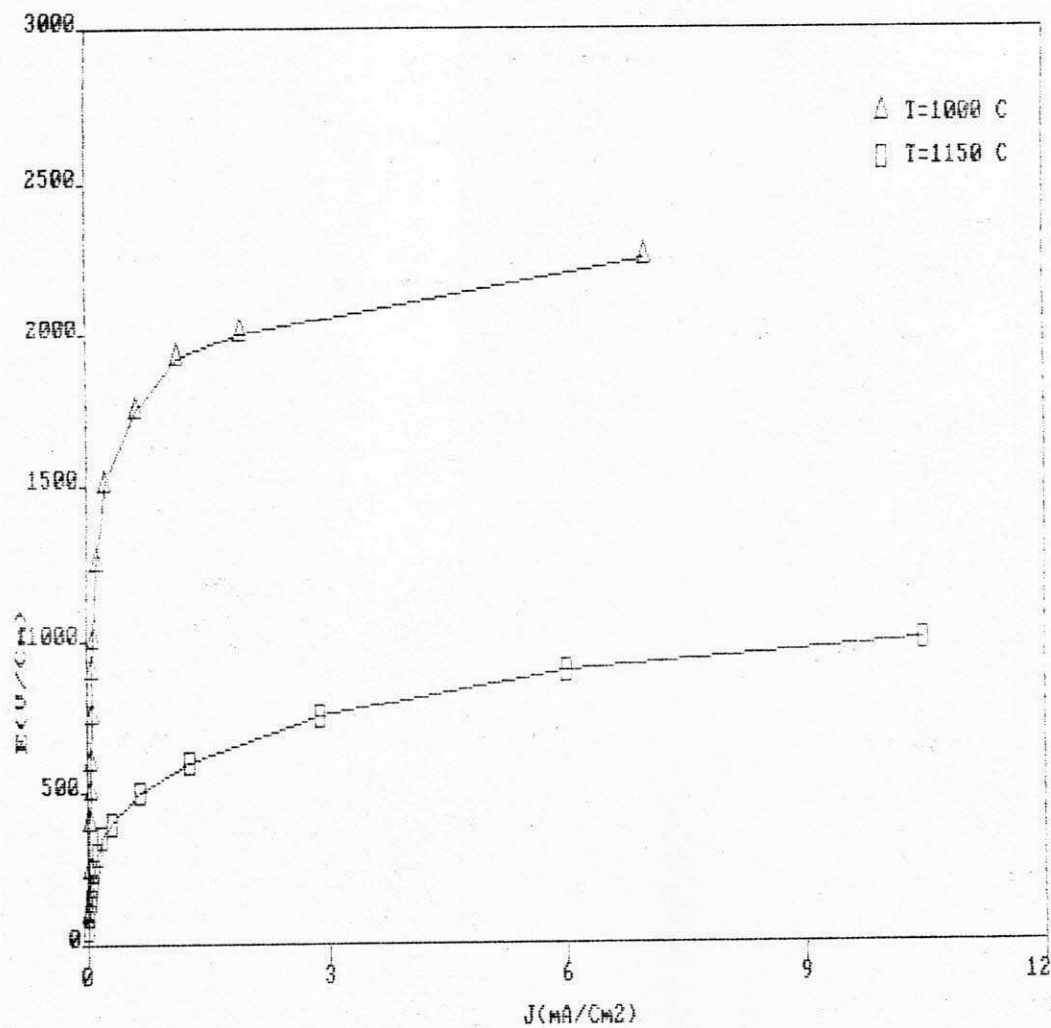


Fig. 14 - Variação do campo elétrico x densidade de corrente de amostras do Sistema Q4, com a temperatura.

4.5 - Efeito da Alumina no Sistema $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$
(mol %)

Por difratometria de raios-x foram detectadas apenas as fases ZnO e $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. As microestruturas típicas são apresentadas nas Figs. 15 e 16, sendo constituídas de grãos de ZnO e fase intergranular $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Os grãos de ZnO possuem distribuição de tamanho homogêneo em toda a extensão da amostra, e os valores obtidos estão apresentados na Tab. 9.



Fig. 15 - Micrografia eletrônica de varredura de amostras do Sistema 05 ($95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$).



Sistema (mol %)	D (μm)			α			Er (V/cm)		
	1000°C	1100°C	1150°C	1000°C	1100°C	1150°C	1000°C	1100°C	1150°C
95ZnO.3Bi ₂ O ₃ .CO ₃ O ₄ .MnO ₂	-	2,5	-	-	5,0	-	-	2779,5	-
95ZnO.3Bi ₂ O ₃ .CO ₃ O ₄ .MnO ₂ .0,005Al ₂ O ₃	2,7	5,2	6,4	10,7	16	9,2	3656,5	1658,9	772,7

9 - Tamanho médio dos grãos de ZnO (D), coeficiente de não-linearidade (α) e campo de ruptura (Er) dos sistemas sinterizados a 1000°C, 1100°C e 1150°C.

Dos resultados de coeficiente de não-linearidade, campo de ruptura e densidade de corrente apresentados na Tab. 9 e Fig. 17 e 18, verifica-se a adição de 0,005 mol % de alumina (Sistema 06) ao sistema $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ (Sistema 05), melhorou fortemente o comportamento não ôhmico do varistor. O aumento da resistência nos contornos de grão pelas cargas doadoras de elétrons, foi certamente fornecido pela alumina absorvida pelo óxido de manganês (Drier *et al.*, 1983; Zucherato *et al.*, 1989).

Os resultados da capacitância (C), tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) das amostras referentes aos Sistemas 05 e 06, encontram-se nas Tab. 10 e 11, respectivamente.

Amostra à 1100°C

F(KHz)	A	B	C(pF)	$\text{tg}\delta = A \cdot B \cdot F$	ϵ_r
10	72	10^{-4}	2310	0,072	1365,4
1	92	10^{-3}	2600	0,052	1536,8
0,5	200	10^{-3}	2700	0,100	1596,0
0,1	510	10^{-3}	2970	-	1755,6

Tab. 10 - Capacitância (C), tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e constante dielétrica (ϵ_r) da amostra referente ao Sistema 05.

Amostra à 1000°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	47,3	10 ⁻⁴	1420	0,0473	727,58
1	40,0	10 ⁻³	1500	0,0400	768,57
0,5	88,0	10 ⁻³	1520	0,0440	778,82
0,1	>510,0	10 ⁻³	1570	-	804,44

Amostra à 1100°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	90	10 ⁻⁴	3200	0,0500	1674,61
1	96	10 ⁻³	3650	0,0560	1910,10
0,5	205	10 ⁻³	3800	0,1045	1988,60
0,1	>>510	10 ⁻³	4200	-	-

Amostra à 1150°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	11	10 ⁻³	6300	0,1100	3395,30
1	118	10 ⁻³	6930	0,0180	3734,83
0,5	258	10 ⁻³	7300	0,1290	3934,23
0,1	-	-	-	-	-

Tab. 11 - Capacitância (C), tangente de perdas (tgδ) e constante dielétrica (ε_r) das amostras referentes ao Sistema 06.

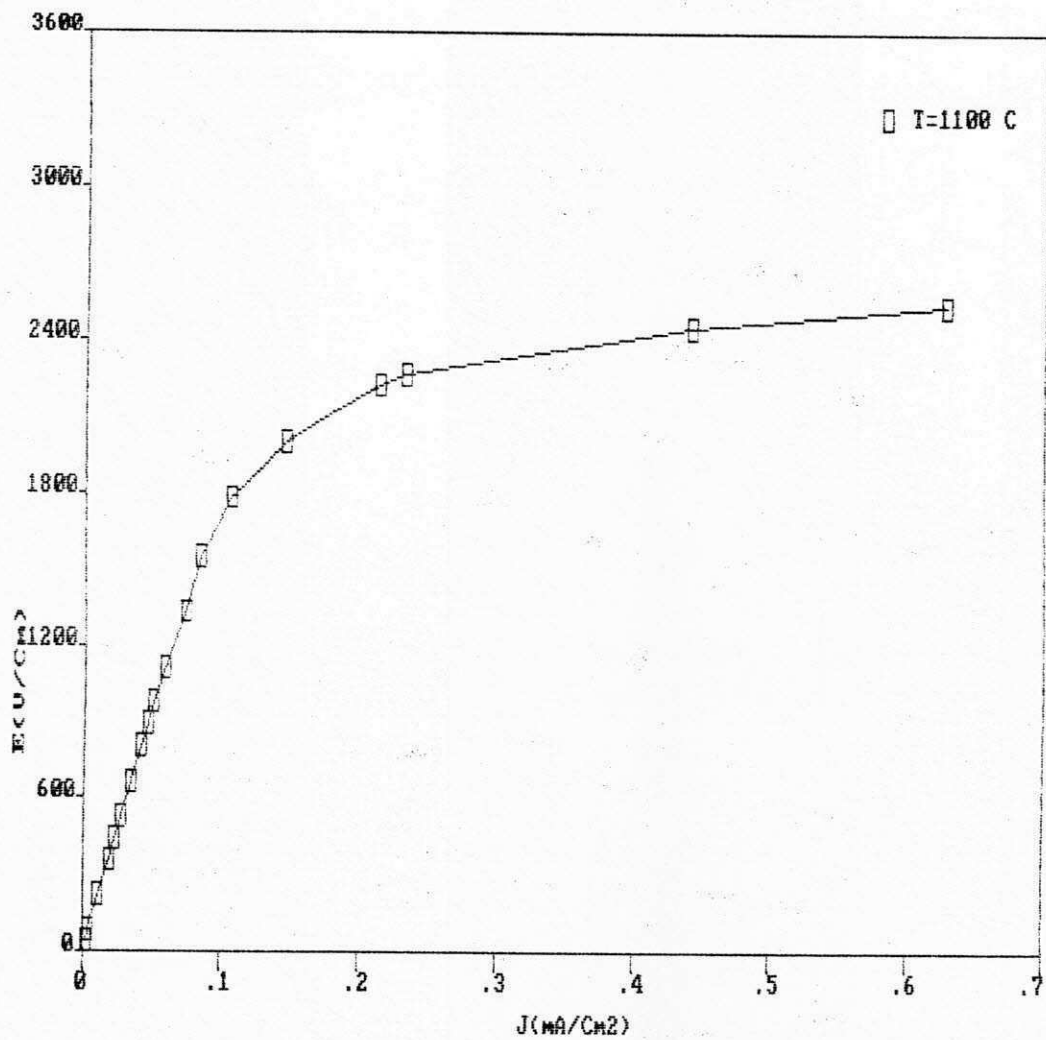


Fig. 17 - Variação do campo elétrico x densidade de corrente de amostras do Sistema Q5, com a temperatura.

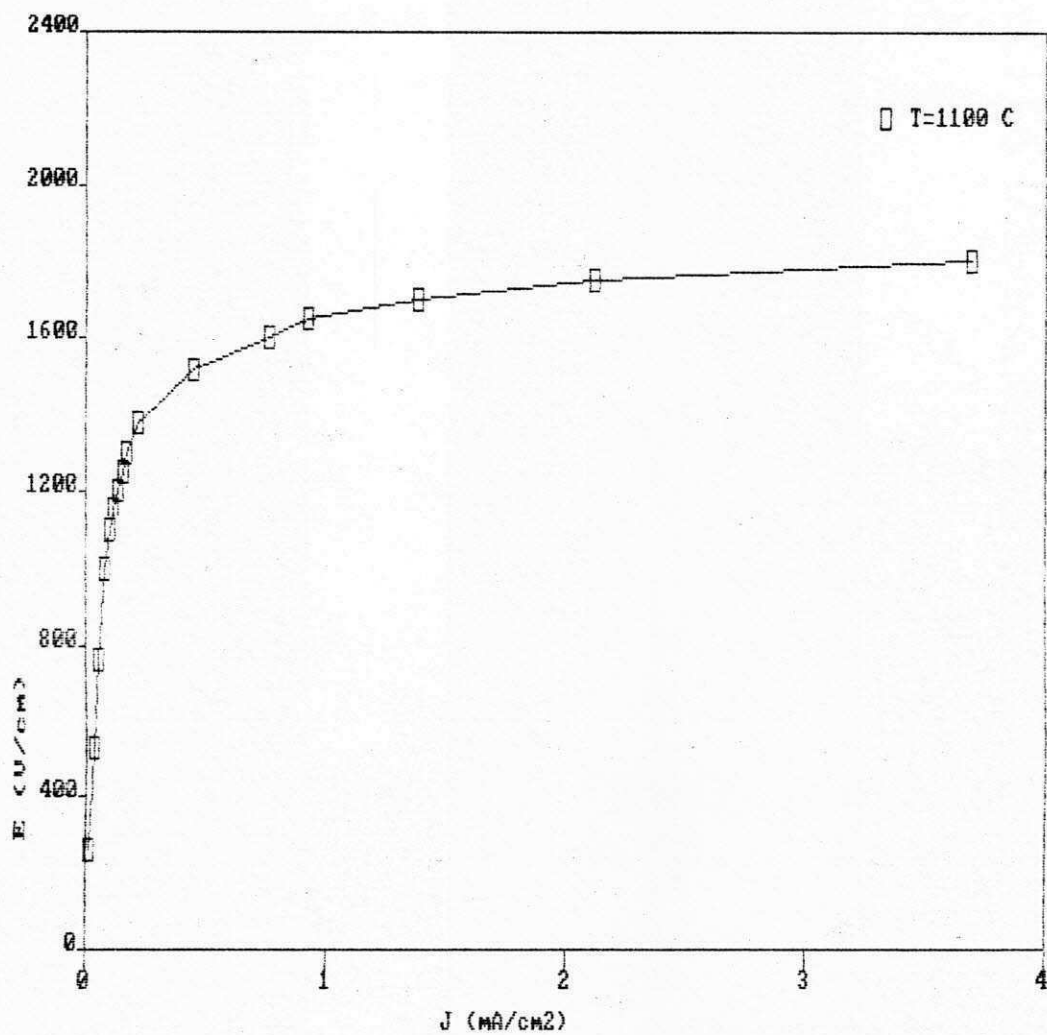


Fig. 18 - Variação do campo elétrico x densidade de corrente de amostras do Sistema Q6, com a temperatura.

4.6 - Efeito da Alumina no Sistema $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,5$
 MnO_2 (mol %)

Dos resultados de coeficiente de não-linearidade, campo de ruptura e densidade de corrente, apresentados na Tab.12 e Fig. 19 e 20, verifica-se que o Sistema 07 teve um aumento dessas propriedades à 1150°C . O mesmo sistema acrescido de pequenas quantidades de alumina (Sistema 08) teve as suas características elétricas pioradas, provocando uma diminuição do efeito varistor, o que não era previsto. Todavia, para justificar este resultado é necessário o conhecimento da microestrutura.

Os resultados da capacitância (C), tangente de perdas ($\text{tg}\delta$) e da constante dielétrica (ϵ_r) das amostras referentes aos Sistemas 07 e 08, encontram-se nas Tab. 13 e 14, respectivamente.

Sistema (mol %)	α			Er (V/cm)		
	1000°C	1100°C	1150°C	1000°C	1100°C	1150°C
07- $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot$ $0,5\text{MnO}_2$	2,5	-	13	5597,6	-	1635,0
08- $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot$ $0,5\text{MnO}_2 \cdot 0,005\text{Al}_2\text{O}_3$	-	4,5	10,2	3180,5	-	1590,0

Tab. 12 - Coeficiente de não-linearidade (α) e campo de ruptura (Er) dos sistemas sinterizados à 1000°C , 1100°C e 1150°C .

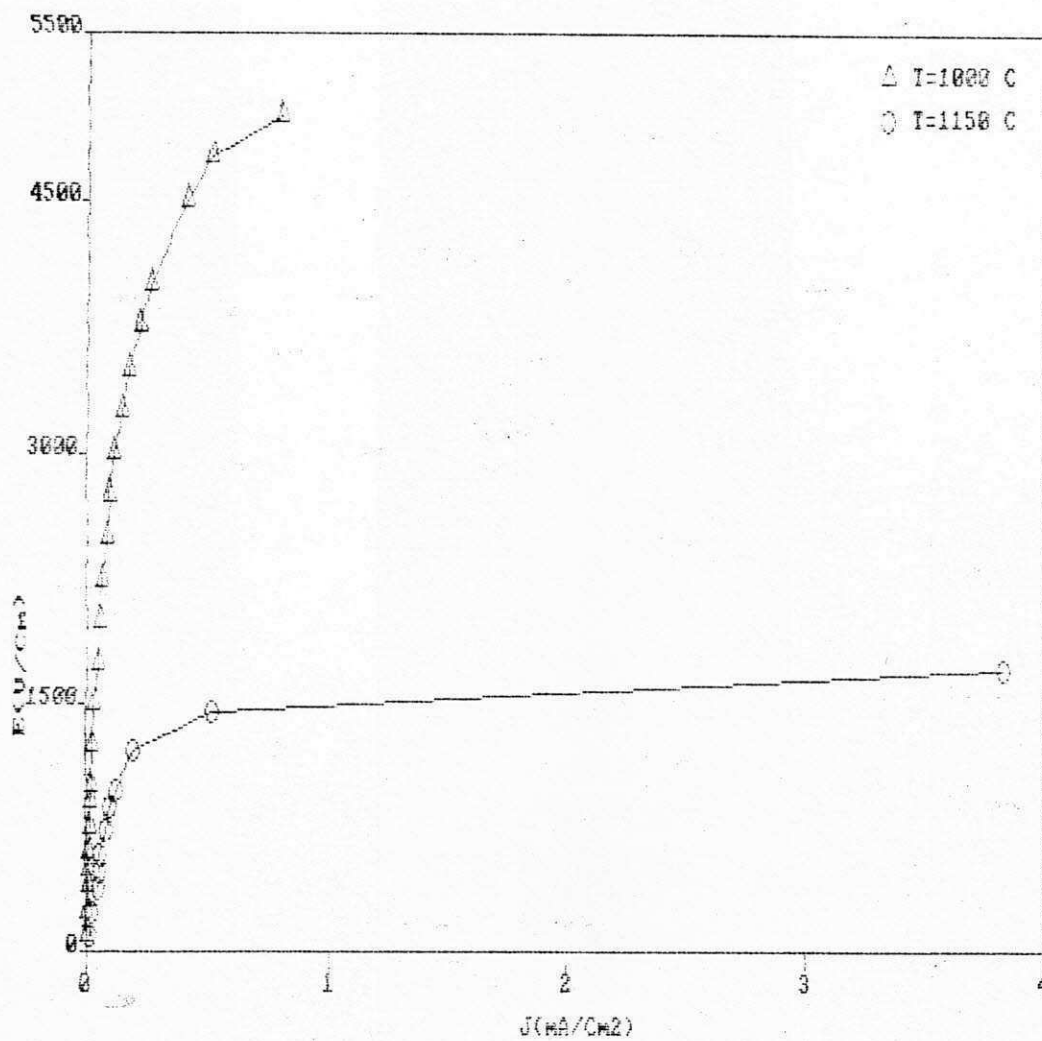


Fig. 19 - Variação do campo elétrico x densidade de corrente de amostras do Sistema 07, com a temperatura.

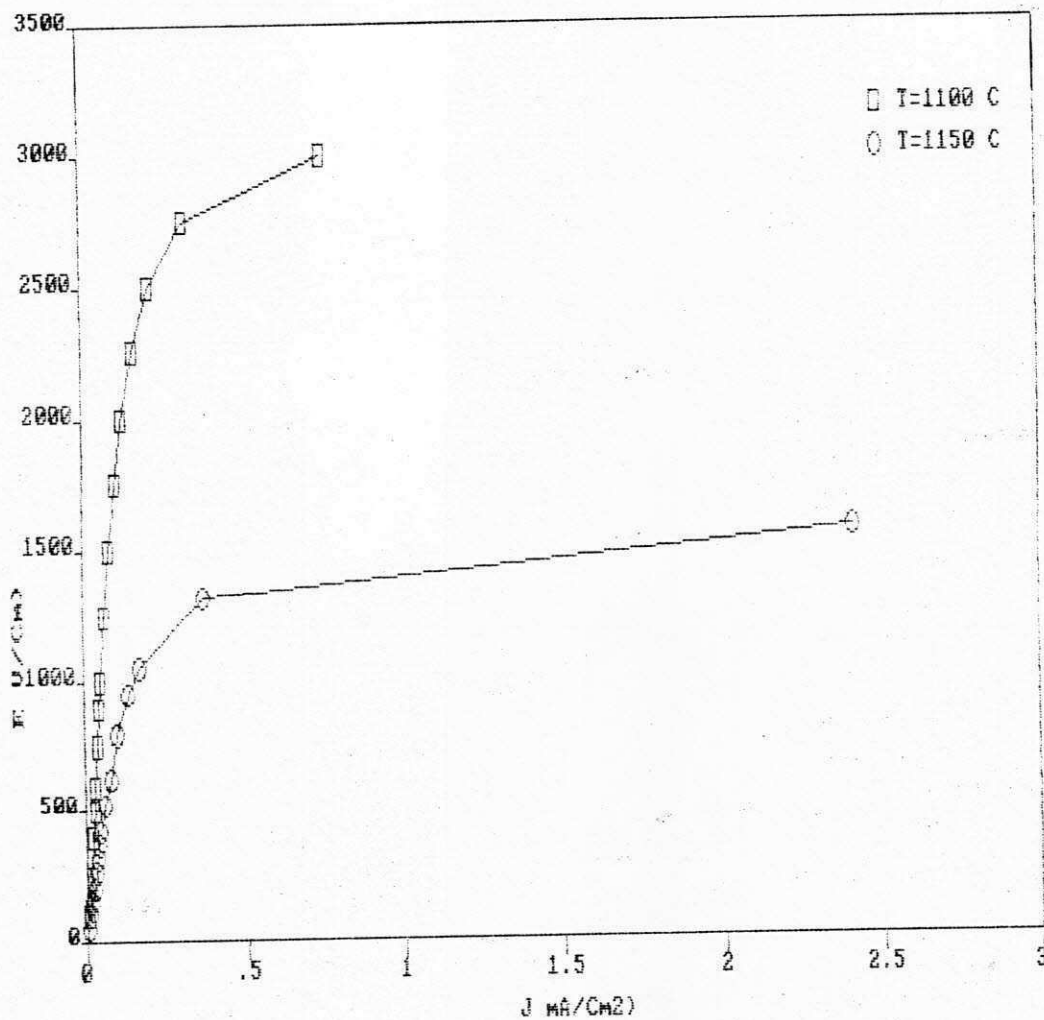


Fig. 20 - Variação do campo elétrico x densidade de corrente de amostras do Sistema 08, com a temperatura.

Amostra à 1000°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	62	10 ⁻⁴	175	0,062	439,91
1	146	10 ⁻³	200	0,146	502,76
0,5	345	10 ⁻³	213	0,173	535,43
0,1	> 510	10 ⁻³	220	-	553,03

Amostra à 1150°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	78	10 ⁻⁴	770	0,078	1947,18
1	107	10 ⁻³	910	0,107	2301,21
0,5	285	10 ⁻³	970	0,143	2452,94
0,1	-	-	-	-	-

Tab. 13 - Capacitância (C), tangente de perdas (tgδ) e constante dielétrica (ε_r) das amostras referentes ao Sistema 07.

Amostra à 1100°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	64	10 ⁻⁴	490	0,064	1197,13
1	83,5	10 ⁻³	540	0,084	1319,28
0,5	200	10 ⁻³	562	0,100	1373,03
0,1	143	10 ⁻²	630	0,143	1539,16

Amostra à 1150°C

F(KHz)	A	B	C(ρF)	tgδ=A.B.F.	ε _r
10	57	10 ⁻⁴	870	0,057	2001,7
1	87	10 ⁻³	970	0,087	2231,8
0,5	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-

Tab. 14 - Capacitância (C), tangente de perdas (tgδ) e constante dielétrica (ε_r) das amostras referentes ao Sistema 08.

5. CONCLUSÕES

Visou-se neste trabalho avaliar as características elétricas e microestruturais nos sistemas: $96\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %); $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ (mol %) e $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$ (mol %) sinterizados a 1000°C , 1100°C e 1150°C , quando da adição de $0,005$ mol % de alumina. Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. No sistema $96\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %) observou-se um excesso de íons de Al^{3+} que inibiu o crescimento de grão, causando aumento da condutividade nos contornos de grãos e consequentemente causando a queda nas características elétricas;

2. No sistema $98,5\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4$ (mol %) ocorreu uma considerável melhoria no comportamento não ôhmico, o que não era esperado, visto que, a adição de alumina ($0,005$ mol %) em sistemas contendo $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4$, tende a inibir o crescimento de grão, causando aumento da condutividade nos contornos de grãos, piorando assim as características elétricas varistoras. Para confirmar este resultado torna-se necessário a análise microestrutural;

3. No sistema $95\text{ZnO} \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ (mol %), a alumina melhorou consideravelmente o comportamento não ôhmico devido provavelmente ao aumento da resistividade nos contornos de grãos, pelas cargas doadoras de elétrons fornecidas pela alumina (Al^{3+}) absorvidas pelo óxido de manganês;

4. No sistema $98\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$ (mol %) foi

será confirmada através da análise microestrutural. Neste sistema a tendência seria melhorar o comportamento varistor com a adição de alumina tendo em vista a justificativa do ítem 3.

Em resumo pode-se concluir que a adição de 0,005 mol % de alumina tende a favorecer o comportamento não-ôhmico do varistor dependendo do sistema empregado.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Tendo-se em vista a necessidade de informações mais precisas, deve-se estudar alguns aspectos, tais como:

1. Sintetizar as amostras de todos os sistemas em estudo, em temperaturas maiores que 1150°C ;

2. Variar o tempo de sinterização para as amostras de 26,5mm e 12mm de diâmetro;

3. Fazer a análise microestrutural (difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão) de todas as amostras em estudo;

4. Obter outros pontos na curva (E x J) com valores de corrente mais elevados através de gerador de impulsos de corrente, com diferentes formas de ondas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DRIER, J.M.; GUERTIN, J.P.; SOKOLY, T.O. and HACKNEY, L. B. - "Effect of Dopant Valence State on the Microstructure of ZnO Varistors" - Advances in Ceram. - Vol. 7, ed. by Van E.M. and Heuer, A.H., The Amer. Cer. Soc. Inc. Columbus, Ohio, (1983).

JUNIOR, A.A.; NUNES, J.J. and KANDRASOVAS, M. - "Estudos das Influências na Microestrutura e Característica Elétrica das Variáveis do Processo de Obtenção de Varistores de ZnO" - 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica - Vol. 0, 268-281 (1988).

LEVINSON, L.M. e PHILIPP, H.R. - "Zinc Oxide Varistors" - A Review, Am. Ceram. Soc. Bull. 65-639 (1986).

LEITE, E.R.; PIANARO, S.A.; STEIL, M.C.; LONGO, E. e VARELA, J.A. - "Efeito de Adição de Óxido Semicondutores na Característica não ôhmica do Sistema ZnO.Bi₂O₃.Sb₂O₃" - Anais do 8º CBECIMAT, UNICAMP, Campinas, SP (1988).

LEVINSON, L.M. e PHILIPP, H.R. - "The Physics of Metal Oxide Varistors" - J. Appl. Phys. 46[3]1332-1341, 1975.

MATSUOKA, M. - "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics" - Jap. Appl. Phys, 6-10 (1971).

SHOUXIAUG HU, SHILIANG, W.; YUCHUMYU and SINGGIÃO LI - "Effect of Aluminium Doping on the Eletrical Properties of ZnO Varistors".

TSAI, Y.L.; HUANG, C.L.; WEI, C.C. - "Improvement of Nonlinearity in a ZnO Varistor by Al_2O_3 Doping" - I. Mat. Sc. Letter, V. 4, 1985, pp.1305-1307.

WONG, J. and MORRIS, W.G. - "Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ ceramics" Am. Ceram. Soc. Bull, 53(11) 816-20 (1974).

ZUCHERATO, E.A.; LONGO, E. e VARELA, J.A. - "Análise Crítica da Influência da Alumina em Varistores", Anais do 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, V.1, 1989, pp.13-28.