

CORRELAÇÕES ENTRE FENÔMENOS DE GRÃO E DE CONTORNOS DE GRÃO  
E O DESEMPENHO DE CERÂMICAS VARISTORAS

José Geraldo de Melo Furtado

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

---

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

---

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Prof. Sergio Sami Hazan, Ph.D.

---

Dr. Eduardo Torres Serra, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2005

FURTADO, JOSÉ GERALDO DE MELO

Correlações entre Fenômenos de Grão e de Contornos de Grão e o Desempenho de Cerâmicas Varistoras [Rio de Janeiro] 2005

XXIV, 201 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Cerâmicas Varistoras
  2. Cerâmicas Eletrônicas
  3. Caracterização Elétrica
  4. Caracterização Microestrutural
- I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, uma vez que a extrema complexidade do Universo não exclui a sua compreensibilidade e proporciona aos homens um elevado grau do divertimento pascaliano.

À minha família, que sempre se constituiu em base para meu crescimento.

À Professora Maria Cecília de Souza Nóbrega, pelo constante incentivo, ampla troca de idéias e imprescindível orientação ao longo desses anos de convivência.

Aos Professores Tsuneharu Ogasawara, Flávio Teixeira, Aída Espinola e Oscar Rosa Mattos, que através de seus ensinamentos contribuíram em muito para incrementar meus conhecimentos acerca do universo dos materiais.

A todos os amigos do Laboratório de Análises Químicas do PEMM/COPPE, pela agradável convivência, em especial a Alexandre Rocha Bueno.

Aos muitos companheiros do CEPEL (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica), em especial a Eduardo Torres Serra, Alexander Polasek, Luiz A. Saléh, Maurício B. Lisboa, Márcio A. Sens e Edson Ueti que muito contribuem para o estabelecimento de um excelente ambiente de trabalho devotado à pesquisa científica e tecnológica.

A Jorge R. Fleming pelo auxílio nas análises térmicas.

Aos órgãos financiadores CNPq, CAPES, PADCT, FINEP e FAPERJ, à estrutura do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ e ao CEPEL, que me proporcionaram os recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## CORRELAÇÕES ENTRE FENÔMENOS DE GRÃO E DE CONTORNOS DE GRÃO E O DESEMPENHO DE CERÂMICAS VARISTORAS

José Geraldo de Melo Furtado

Março/2005

Orientadora: Maria Cecília de Souza Nóbrega

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Varistores à base de óxido de zinco (ZnO) são resistores cerâmicos não-lineares, cuja resistência elétrica depende da tensão aplicada, os quais são usados para suprimir e limitar surtos de tensão elétrica. Sua característica corrente (I) x tensão (U) não-linear tem origem na existência de barreiras de potencial eletrostático localizadas nos contornos de grãos do ZnO. Nesta tese, varistores à base de ZnO dopados com óxidos de terras-raras foram produzidos através do método cerâmico convencional a partir dos pós de ZnO,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , CoO e concentrados de terras-raras. Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, determinação das características elétricas, do fator de dissipação de calor e das densidades das peças obtidas foram utilizadas para avaliar a influência do processo de sinterização e da composição química sobre as características elétricas dos varistores produzidos. Foram realizados experimentos de sinterização a taxa de aquecimento constante e sinterização isotérmica para examinar os processos de sinterização em fase sólida e em presença de fase líquida que ocorrem no sistema cerâmico varistor ZnO-CoO- $\text{Me}_x\text{O}_y$ . Conclui-se que os mecanismos de difusão via contornos de grão e difusão via reticulado cristalino são os predominantes no caso do sistema estudado. Contudo, à medida que o sistema apresenta maior complexidade composicional ocorre superposição de mecanismos de sinterização.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CORRELATIONS BETWEEN GRAIN AND GRAIN BOUNDARY PHENOMENA  
AND THE PERFORMANCE OF VARISTOR CERAMICS

José Geraldo de Melo Furtado

March/2005

Advisor: Maria Cecília de Souza Nóbrega

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Zinc oxide varistors are ceramic resistors exhibiting nonlinear voltage dependence which are used to suppress and limit transient voltage surges. Their current (I) x voltage (U) characteristics arises from electrostatic potential barriers located at the ZnO grain boundaries. In this thesis, varistors of zinc oxide doped with rare-earth oxides were produced by conventional ceramic method from powders of ZnO, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CoO and rare-earth oxides concentrated. The influence of the sintering process, and chemical composition, on the electrical characteristics of the ZnO varistors produced was evaluated by means of scanning electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy analysis, electrical characterization, determination of both heat dissipation factor and bulk densities of the sintered pieces. Constant heating rate and isothermal sintering were used to examine solid-state phase and liquid phase sintering in the ZnO-CoO-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> varistor ceramic system. Thus, it was found that grain boundary diffusion and lattice diffusion are the predominant mechanisms in the studied system. However, as the compositional complexity of the system increases, more overlapping of the sintering mechanisms occurs.

## ÍNDICE

Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	xvii
Lista de Símbolos e Unidades.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Escopo e Estrutura da Tese.....	6
1.2 Objetivos e Hipóteses.....	8
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	10
2.1 Cerâmicas Varistoras à Base de Óxido de Zinco.....	10
2.2 Caracterização Elétrica e Parâmetros de Desempenho.....	16
2.3 Características Físico-Químicas e Mecanismos de Transporte.....	36
2.4 Sinterização e o Desenvolvimento Microestrutural.....	52
2.5 Aplicações de Varistores.....	81
2.6 Degradação de Cerâmicas Varistoras.....	84
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	89
3.1 Materiais.....	89
3.2 Equipamentos.....	95
3.3 Métodos.....	97
3.3.1 Processamento Cerâmico.....	98
3.3.2 Caracterização Microestrutural e Elétrica.....	99
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	106
5. CONCLUSÕES.....	175
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	178
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	179

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento Elétrico de um Varistor, mostrando as curvas $I \times U$ , $J \times E$ , e suas três regiões: pré-ruptura, ruptura (não-linear), e pós-ruptura .....	16
Figura 2 - Curvas características $J \times E$ de um varistor à base de ZnO, evidenciando a maior dependência da corrente elétrica, na região de pré-ruptura, em relação à temperatura .....	19
Figura 3 - Dependência do coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em relação à densidade de corrente elétrica ( $J$ ) .....	22
Figura 4 - Representação mostrando a curva $I \times U$ não-linear de um varistor como uma sucessão de segmentos lineares infinitesimais .....	23
Figura 5 - Representação esquemática da microestrutura de uma cerâmica varistora evidenciando que a junção entre dois grãos de ZnO, ou seja, a região de contorno de grão, atua como um "microvaristor", possuindo uma característica elétrica $I \times U$ não-linear (não-ôhmica), e sugerindo que o comportamento elétrico macroscópico é o resultado do somatório de muitas destas junções .....	24
Figura 6 - Diagrama mostrando as componentes resistiva e capacitiva da corrente de fuga num varistor e o ângulo de perdas ( $\delta$ ) .....	35
Figura 7 - Circuito equivalente a um varistor, associando uma resistência a uma capacitância e aos efeitos indutivos devido ao comprimento dos conectores .....	35
Figura 8 - (a) Representação esquemática da estrutura do ZnO, evidenciando as vacâncias de zinco e de oxigênio e os elétrons e lacunas (os círculos maiores representam os íons $O^{2-}$ e os menores os íons $Zn^{2+}$ ); (b) representação acerca da influência dos defeitos (intrínsecos e extrínsecos) sobre a estrutura de bandas energéticas do ZnO ( $W$ designa um nível energético; $W_V$ e $W_L$ são, respectivamente, os níveis energéticos das bandas de valência e de condução) .....	39

Figura 9 - Estrutura do ZnO, mostrando os ânions ( $O^{2-}$ ) e os cátions ( $Zn^{2+}$ ); evidenciando ainda, a coordenação tetraédrica entre estes íons e os espaços vazios do reticulado cristalino ..... 40

Figura 10 - Representações esquemáticas da barreira de potencial eletrostático existente em cerâmicas varistoras: (a) e (b) separação de cargas que dá origem à camada de depleção e ao estabelecimento da barreira de potencial, mostrando que se trata de uma dupla camada elétrica nas vizinhanças dos contornos de grão; (c) ilustração mostrando três grãos de ZnO e evidenciando a existência de características diferentes no cerne do grão e nas vizinhanças dos contornos de grão, onde se estabelece a camada de depleção, resultando na formação da barreira de potencial entre os grãos; (d) representação da região de contornos de grão mostrando que a micropolarização de cargas que resulta na formação da camada de depleção estabelece uma condição desfavorável ao movimento dos portadores de carga elétrica (elétrons), resultando na elevada condição de impedância característica dessa região ..... 48

Figura 11 - Ilustração esquemática da barreira de potencial eletrostático em cerâmicas varistoras: (a) sob a condição de não polarização tem-se o estabelecimento das camadas de depleção em cada grão de ZnO e, na junção entre grãos, da dupla camada elétrica caracterizada por uma elevada impedância que restringe o movimento dos portadores de carga; (b) quando da aplicação de tensão próxima a tensão de ruptura do dispositivo, os elétrons tornam-se capazes de *tunelar* a barreira ..... 49

Figura 12 - Modelo esquemático da microestrutura de varistores de ZnO com óxido de praseodímio e com óxido de bismuto (varistores convencionais) ..... 56

Figura 13 - Representação simplificada do modelo de duas partículas esféricas em contato, ocorrendo densificação e resultando na formação do contorno de grão ..... 61

Figura 14 - Representação esquemática dos processos que podem ocorrer durante a sinterização de um material poligranular: (a) densificação, e (b) engrossamento ..... 62

Figura 15 - Representação esquemática da evolução microestrutural que ocorre ao longo do processo de sinterização de um material cerâmico típico: (a) agregado de partículas (corpo a verde); (b) início da formação dos pescoços; (c) densificação (redução de porosidade); (d) crescimento de grão e estabelecimento dos contornos de grão ..... 62

Figura 16 - Representação esquemática mostrando os mecanismos de transporte de massa durante a sinterização, levando ao crescimento de grão e/ou densificação. O fluxo material sempre tem origem na superfície, no interior da partícula ou nos contornos de grão; porém o destino é sempre o pescoço ..... 67

Figura 17 - (a) Modelo simplificado para a sinterização entre duas esferas, segundo o processo de difusão de vacâncias; (b) Modelo adotado por Coble para a região de contorno de grão, segundo sua abordagem da sinterização em estágio inicial ..... 68

Figura 18 - (a) Ilustração esquemática mostrando uma partícula da fase sólida sendo molhada de forma desigual (não uniforme) pela fase líquida; (b) Microestrutura esquemática tipicamente resultante de processos de sinterização em presença de fase líquida, evidenciando as fases secundárias segregadas nos pontos nodais e contornos de grão .....75

Figura 19 - Representações esquemáticas acerca da microestrutura de materiais cerâmicos caracterizados pelos processos de densificação através de sinterização por fase sólida (a e b), e em presença de fase líquida (c e d): (a) "microestrutura real" de um material cerâmico obtido por SFS; (b) microestrutura idealizada de um material cerâmico obtido por SFS; (c) "microestrutura real" de um material cerâmico obtido por SPFL; (b) microestrutura idealizada de um material cerâmico obtido por SPFL ..... 76

Figura 20 - (a) Símbolo de um varistor, (b) característica tensão-corrente típicas de um varistor (diferenciando VDRs à base de ZnO e de SiC), (c) exemplo de aplicação ..... 81

Figura 21 - Fluxograma da metodologia utilizada na obtenção e caracterização dos cerâmicas varistoras estudadas nesta tese ..... 97

Figura 22 - Esquema do circuito utilizado na aquisição dos dados $I \times U$ .....	100
Figura 23 - Plano complexo. Representação da impedância na forma vetorial utilizando-se coordenadas polares e cartesianas .....	103
Figura 24 - Diagramas de impedância para diferentes combinações de circuitos RC .	104
Figura 25 - Difratoograma de raios-X do sistema $Z_{100}$ (ZnO puro) .....	111
Figura 26 - Difratoograma de raios-X do óxido de praseodímio ( $Pr_6O_{11}$ ) .....	111
Figura 27 - Difratoograma de raios-X do concentrado de terras-raras CTR-1 .....	112
Figura 28 - Difratoograma de raios-X do concentrado de terras-raras CTR-2 .....	112
Figura 29 - Difratoograma de raios-X do sistema $ZP_{50}$ .....	113
Figura 30 - Difratoograma de raios-X do sistema Z-CTR-1-A .....	113
Figura 31 - Análise térmica (ATG) do ZnO .....	114
Figura 32 - Análise térmica (ATG e ATD) do $Pr_6O_{11}$ .....	114
Figura 33 - Análise térmica (ATG e ATD) do concentrado de terras-raras CTR-1 ..	115
Figura 34 - Análise térmica (ATG e ATD) do concentrado de terras-raras CTR-2 ..	115
Figura 35 - Fotomicrografias (MEV) dos pós cerâmicos característicos dos sistemas: (a) $ZC_{100}$ , (b) $ZP_{50}$ , (c) Z-CTR-2-B, (d) Z-CTR-1-B, (e) $ZC_{100}P_{100}$ , (f) $ZC_{100}P_{50}$ , (g) $Z_{100}$ , (h) visão em detalhe dos sistemas: (1) $ZP_{50}$ , (2) Z-CTR-1-A, (3) Z-CTR-2-A, (4) $ZP_{100}$ , (5) $ZC_{75}$ .....	119
Figura 36 - Fotomicrografias (MEV) das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas em baixas temperaturas (condições incipientes/estágios iniciais)	

características dos sistemas: (a)  $ZC_{100}$  ( $900^{\circ}C$ ), (b)  $ZC_{100}P_{50}$  ( $1100^{\circ}C$ ), (c)  $ZC_{100}P_{100}$  ( $1000^{\circ}C$ ), (d)  $ZC_{100}P_{50}$  ( $1100^{\circ}C$ ). Visão em detalhes das microestruturas precedentes enfatizando a presença de porosidade (regiões claras): (e)  $ZC_{100}$  ( $900^{\circ}C$ ), (f)  $ZC_{100}P_{50}$  ( $1100^{\circ}C$ ), (g)  $ZC_{100}P_{100}$  ( $1000^{\circ}C$ ), (h)  $ZC_{100}P_{50}$  ( $1250^{\circ}C$ ) ..... 120

Figura 37 - Fotomicrografias (MEV) das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}C$  (estágios finais) características dos sistemas: (a) e (b)  $ZC_{100}P_{100}$ , (c)  $ZC_{100}P_{75}$ , (d)  $ZC_{100}P_{50}$  ..... 121

Figura 38 - Fotomicrografias das superfícies polidas das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}C$  (estágios finais) características dos sistemas: (a)  $ZC_{100}P_{50}$ , (b)  $ZC_{100}P_{50}$  após ataque (lixiviação com sol. aq. 30% vol. de ácido fluorídrico) enfatizando a remoção de camadas intergranulares, (c)  $ZC_{100}P_{25}$ , (d) Z-CTR-1-B, ambos mostrando a heterogeneidade na distribuição de precipitados nos contornos de grão ..... 122

Figura 39 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}C$ , enfatizando a presença de maclas e a existência de zonas microestruturais caracterizadas pela ausência de camadas intergranulares nítidas, características dos sistemas: (a) e (b)  $ZC_{100}P_{50}$ , (c) Z-CTR-1-A, (d) Z-CTR-1-B ..... 123

Figura 40 - Fotomicrografias da microestrutura característica de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{50}$  sinterizada a  $1250^{\circ}C$ : (a) da superfície polida, e (b) da superfície de fratura; enfatizando a heterogeneidade microestrutural, mostrando zonas com ausência de camada intergranular nítida, e outras onde se verifica a existência de camada intergranular ..... 124

Figura 41 - Fotomicrografias (MEV) das superfícies de fratura de uma pastilha cerâmica (Z-CTR-1-B) sinterizada a  $1320^{\circ}C$  (estágio final, alcançando-se elevada densificação), mostrando camadas intergranulares de diferentes espessuras ..... 125

Figura 42 - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da microestrutura característica de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{50}$  sinterizada a  $1250^{\circ}C$ , mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado abaixo da

fotomicrografia; (b) espectro EDS característico do cerne do grão (local indicado por X na fotomicrografia (a)) ..... 126

Figura 43 - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{50}$  sinterizada a  $1200^{\circ}C/4$  h, denotando expressivo crescimento de grão, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Co, e do Pr ..... 127

Figura 44 - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{100}$  sinterizada a  $1200^{\circ}C/3$  h, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Co, e do Pr ..... 128

Figura 45 - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica Z-CTR-1-B sinterizada a  $1200^{\circ}C/3$  h, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Co, e agrupado para as terras-raras (Pr, Nd, La, Sm, Eu, Dy); (c) espectro EDS característico da região marcada com X (rica em terras-raras) na fotomicrografia mostrada em (a) ..... 129

Figura 46 - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica Z-CTR-2-A sinterizada a  $1250^{\circ}C/3$  h, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Pr, do La, do Eu, do Nd, e do Sm ..... 130

Figura 47 - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica Z-CTR-1-B sinterizada a  $1320^{\circ}C$ . Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (a) para os elementos (b) Zn, e (c) Pr, enfatizando o acúmulo de Pr nas vizinhanças dos contornos de grão ..... 131

Figura 48 - Curvas de sinterização características dos sistemas cerâmicos varistores estudados (indicados nos respectivos gráficos) ..... 144

- Figura 49 - Curvas de sinterização características dos sistemas cerâmicos varistores estudados (indicados nos respectivos gráficos) ..... 145
- Figura 50 - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação (densidade relativa) características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a)  $Z_{100}$ , (b)  $ZC_{25}$ , (c)  $ZC_{50}$ , (d)  $ZC_{75}$ , (e)  $ZC_{100}$  ..... 146
- Figura 51 - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação (densidade relativa) características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a)  $ZP_{25}$ , (b)  $ZP_{50}$ , (c)  $ZP_{75}$ , (d)  $ZP_{100}$  ..... 147
- Figura 52 - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a)  $ZC_{25}P_{50}$ , (b)  $ZC_{50}P_{50}$ , (c)  $ZC_{75}P_{50}$ , (d)  $ZC_{100}P_{50}$ , (e)  $ZC_{100}P_{100}$  ..... 148
- Figura 53 - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a) Z-CTR-1-A, (b) Z-CTR-1-B, (c) Z-CTR-2-A, (d) Z-CTR-2-B ..... 149
- Figura 54 - Curvas de crescimento de grão em função do tempo para os sistemas cerâmicos sinterizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  ..... 150
- Figura 55 - Curvas de crescimento de grão em função do tempo para os sistemas cerâmicos sinterizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  (*continuação*) ..... 151
- Figura 56 - Curvas de crescimento de grão em função do tempo para os sistemas cerâmicos sinterizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  (*continuação*) ..... 152
- Figura 57 - Energia de ativação ( $Q_{CG}$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZC ..... 154

Figura 58 - Energia de ativação ( $Q_{CG}$ ) em função da concentração de $Pr_6O_{11}$ para o sistema cerâmico varistor ZP .....	154
Figura 59 - Energia de ativação ( $Q_{CG}$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZCP .....	155
Figura 60 - Coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZC .....	158
Figura 61 - Coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em função da concentração de $Pr_6O_{11}$ para o sistema cerâmico varistor ZP .....	158
Figura 62 - Coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZCP .....	159
Figura 63 - Intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZC .....	159
Figura 64 - Intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) em função da concentração de $Pr_6O_{11}$ para o sistema cerâmico varistor ZP .....	160
Figura 65 - Intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZCP .....	160
Figura 66 - Densidade de corrente de fuga ( $J_F$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZC .....	161
Figura 67 - Densidade de corrente de fuga ( $J_F$ ) em função da concentração de $Pr_6O_{11}$ para o sistema cerâmico varistor ZP .....	161
Figura 68 - Densidade de corrente de fuga ( $J_F$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZCP .....	162

Figura 69 - Curvas de capacitância contra tensão para os sistemas cerâmicos varistores selecionados .....	164
Figura 70 - Altura da barreira de potencial ( $\phi_B$ ) <i>versus</i> tensão aplicada para os sistemas cerâmicos varistores selecionados .....	164
Figura 71 - Fator de dissipação de calor ( $D_c$ ) <i>versus</i> frequência da corrente alternada para os sistemas cerâmicos varistores selecionados .....	165
Figura 72 - Curvas de espectroscopia de impedância características dos sistemas cerâmicos varistores $Z_{100}$ e $ZC$ .....	168
Figura 73 - Curvas de espectroscopia de impedância características do sistema cerâmico varistor $ZP$ .....	169
Figura 74 - Curvas de espectroscopia de impedância características do sistema cerâmico varistor $ZCP$ .....	169
Figura 75 - Curvas de espectroscopia de impedância características dos sistemas cerâmicos varistores $Z-CTR-1-A$ , $Z-CTR-1-B$ , $Z-CTR-2-A$ , $Z-CTR-2-B$ .....	170
Figura 76 - Resistências elétricas associadas ao grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor $ZC_{100}P_{50}$ , em função do tempo de sinterização .....	170
Figura 77 - Resistências elétricas associadas ao grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor $Z-CTR-2-B$ , em função do tempo de sinterização .....	171
Figura 78 - Resistências elétricas associadas ao grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor $Z-CTR-1-B$ , em função do tempo de sinterização .....	171
Figura 79 - Resistências elétricas associadas ao grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor $ZC_{100}P_{100}$ , em função do tempo de sinterização .....	172

Figura 80 - Evolução do parâmetro " $F_R \times F_F$ " em função do tempo de sinterização para os sistemas cerâmicos varistores selecionados ..... 173

Figura 81 - Representação gráfica mostrando evidência de correlação linear entre o parâmetro " $(F_R \times F_F)^{4/3}$ " e o fator de tempo " $(\text{tempo de sinterização})^{-1/4}$ " para os sistemas cerâmicos varistores selecionados ..... 174

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química proposta por Matsuoka para cerâmicas varistoras à base de ZnO e tipicamente usada na maioria dos varistores comerciais .....	11
Tabela 2 - Principais Características Físico-Químicas e Cristalográficas do ZnO .....	41
Tabela 3 - Nomenclatura para defeitos cristalinos segundo Kröger e Vink .....	42
Tabela 4 - Funções dos aditivos sobre as propriedades dos varistores de ZnO .....	55
Tabela 5 - Composição química dos sistemas de cerâmicas varistoras estudados ....	93
Tabela 6 - Número de amostras produzidas, utilizadas em cada análise ou descartadas, para cada um dos sistemas cerâmicos varistores avaliados .....	94
Tabela 7 - Características químicas e granulométricas dos concentrados de óxidos de terras-raras (CTR-1 e CTR-2) utilizados nesta tese .....	106
Tabela 8 - Resultados de análise química (EDS e FRX) do concentrado de óxidos de terras-raras CTR-2 utilizado nesta tese .....	106
Tabela 9 - Características médias do corpo a verde para os respectivos sistemas cerâmicos varistores básicos estudados nesta tese .....	108
Tabela 10 - Raios Iônicos [nm] de íons comumente presentes em cerâmicas varistoras à base de ZnO .....	109
Tabela 11 - Resultados da análise do resíduo (FRX) da lixiviação das amostras estudadas .....	132
Tabela 12 - Parâmetros obtidos para o processo de sinterização (densificação e crescimento de grão) dos sistemas cerâmicos varistores estudados .....	153

Tabela 13 - Parâmetros microestruturais (tamanho médio de grão e grau de densificação) obtidos para os sistemas cerâmicos varistores estudados .....	156
Tabela 14 - Parâmetros de desempenho elétricos característicos dos sistemas cerâmicos varistores estudados .....	157
Tabela 15 - Características da barreira de potencial (inferidas a partir de medições de capacitância contra tensão) em função do teor de CoO, para o sistema ZCP e para os sistemas Z-CTR-1-B e Z-CTR-2-B .....	163
Tabela 16 - Relação entre a densidade de corrente de fuga e a espessura média da camada intergranular, para os sistemas ZP e ZCP .....	163

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

a, b, c	Parâmetros da rede cristalina [ $\text{\AA}$ ]
$A_0$	Área de seção transversal [ $\text{cm}^2$ ]
$A_{CG}$	Área superficial associada ao contorno de grão [ $\text{m}^2$ ]
$A_P$	Área superficial de um poro [ $\text{m}^2$ ]
$A_R$	Constante efetiva de Richardson
C	Capacitância [F]
CA	Corrente elétrica alternada [A]
CC	Corrente elétrica contínua [A]
$C_p$	Calor específico médio [ $\text{J/g } ^\circ\text{C}$ ]
$d_G$	Tamanho médio de grão [ $\mu\text{m}$ ]
$d_i$	Diâmetro inicial [cm]
$d_f$	Diâmetro final [cm]
$D_0$	Coefficiente de Difusão (difusividade)
$D_{CG0}$	Coefficiente de Difusão via contorno de grão
$D_{V0}$	Coefficiente de Difusão via reticulado cristalino
$D_c$	Fator de dissipação de calor
q	Carga elétrica elementar [ $1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ]
E	Intensidade do campo elétrico [V/cm]
$E_0$	Energia no topo da barreira de potencial [eV]
$E_R$	Intensidade do campo elétrico de ruptura [V/cm]
$E_{AF}$	Energia de ativação para o aumento da corrente de fuga [J]
F	Capacidade de absorção de energia [ $\text{J/cm}^3$ ]
$F_F$	Fator de Frequência
FQ	Fator de Qualidade
$F_R$	Fator de Resistência
G	Energia livre de Gibbs [J]
h	Espessura [cm]
$h_{CIG}$	Espessura média da Camada intergranular [ $\mu\text{m}$ ]
•	Constante de Planck normalizada [ $1,05459 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ]
H	Constante de proporcionalidade
I	Intensidade de corrente elétrica [A]
$I_F$	Intensidade da corrente elétrica de fuga [A]

$I_C$	Intensidade da componente capacitiva da corrente de fuga [A]
$I_R$	Intensidade da componente resistiva da corrente de fuga [A]
$I_{R0}$	Valor inicial da componente resistiva da corrente de fuga [A]
$I_E$	Intensidade de uma corrente de descarga [A]
$J$	Densidade de corrente elétrica [A/cm <sup>2</sup> ]
$J_0$	Valor constante de densidade de corrente elétrica [A/cm <sup>2</sup> ]
$J_F$	Densidade da corrente elétrica de fuga [A/cm <sup>2</sup> ]
$J_R$	Densidade da componente resistiva da corrente elétrica de fuga [A/cm <sup>2</sup> ]
$k$	Taxa de crescimento de grão
$k_0$	Mobilidade efetiva do contorno de grão
$k_B$	Constante de Boltzmann [1,38062·10 <sup>-23</sup> J/K]
$k_c, k_g, k_m$	Constantes de proporcionalidade nas equações de crescimento de grão
$K_1, K_2, K_3$	Constantes das equações para o comportamento elétrico do varistor
$K_T$	Parâmetro associado à transferência de calor em varistores
$L$	Indutância [H]
$L_i$	Comprimento inicial [cm]
$L_f$	Comprimento final [cm]
$m_e$	Massa em repouso do elétron [9,10956·10 <sup>-31</sup> kg]
$M_a$	Massa de uma amostra [g]
$M_b$	Massa de uma amostra imersa em água [g]
$M_{CG}$	Mobilidade do contorno de grão
$Me_xO_y$	Notação geral para um óxido de terra-rara
$M_jO_k$	Notação geral para um óxido secundário (dopante)
$n$	Expoente de crescimento de grão e mecanismos de sinterização
$N_G$	Densidade linear de grãos [cm <sup>-1</sup> ]
$N_D$	Concentração de espécies doadoras [cm <sup>-3</sup> ]
$N_S$	Densidade de estados eletrônicos superficiais [cm <sup>-3</sup> ]
$NP$	Nível de Proteção
$P_D$	Potência Dissipada [W]
$P_E$	Densidade de Potência Dissipada [W/cm <sup>3</sup> ]
$P_G$	Densidade de Potência Gerada [W/cm <sup>3</sup> ]
$P_L$	Densidade limite de potência [W/cm <sup>3</sup> ]
$Q_{CG}$	Energia de ativação para o crescimento de grão
$Q_S$	Energia de ativação aparente para o processo de sinterização

R	Taxa de aquecimento [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]
$R$	Resistência elétrica [ $\Omega$ ]
R	Constante universal dos gases ideais
$R_D$	Resistência Elétrica Diferencial [ $\Omega$ ]
$R_v$	Resistência elétrica do varistor [ $\Omega$ ]
$R_T$	Resistência Térmica [ $^{\circ}\text{C}/\text{W}$ ]
S	Área superficial [ $\text{cm}^2$ ]
T	Temperatura termodinâmica [K]
$T_c$	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_c^{\infty}$	Temperatura ambiente [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_{\text{sint}}$	Temperatura de Sinterização [ $^{\circ}\text{C}$ ]
t	Tempo [s]
$t_r$	Tempo de resposta [ns]
$t_v$	Tempo de vida útil do varistor [h]
$t_s$	Tempo de Permanência no patamar de sinterização [h]
U	Tensão Elétrica (diferença de potencial elétrico) [V]
$U_0$	Valor da Tensão de referência para ação de um varistor [V]
$U_R$	Tensão de Ruptura [V]
$U_{CG}$	Tensão média por contorno de grão [V]
$U_n$	Tensão Nominal [V]
$U_p$	Valor de pico de uma sobretensão [V]
$U_E$	Tensão correspondente a uma corrente de descarga [V]
x	Razão entre $U_n$ e $E_R$ [cm]
$x_1, x_2, x_3$	Percentagens molares
Y	Retração linear normalizada
Z, Z( $\omega$ ), Z*	Impedância complexa

#### Letras Gregas

$\alpha$	Coefficiente de não-linearidade
$\beta$	O recíproco do coeficiente de não-linearidade
$\delta$	Ângulo de perdas
$\epsilon_0$	Permissividade Elétrica do vácuo

$\epsilon_g$	Permissividade Elétrica dos Grãos de ZnO
$\epsilon_r$	Permissividade Elétrica média do varistor
$\gamma$	Energia interfacial (superficial) [J/m <sup>2</sup> ]
$\gamma_{CG}$	Energia interfacial associada aos contornos de grão [J/m <sup>2</sup> ]
$\gamma_P$	Energia interfacial associada aos poros [J/m <sup>2</sup> ]
$\gamma_{SV}$	Energia associada à interface sólido/líquido [J/m <sup>2</sup> ]
$\gamma_{LV}$	Energia associada à interface líquido/vapor [J/m <sup>2</sup> ]
$\phi_B$	Altura da barreira de potencial [eV]
$\phi_{B0}$	Altura da barreira de potencial sob condição de campo nulo [eV]
$\Phi'$	Ângulo diedral de equilíbrio
$\lambda$	Coefficiente médio de dissipação de calor [W/°C cm <sup>2</sup> ]
$\rho$	Resistividade elétrica [ $\Omega$ cm]
$\rho$	Densidade relativa
$\rho_A$	Densidade da água a temperatura ambiente [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{ap}$	Densidade aparente de um corpo [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_r$	Densidade média de um varistor [g/cm <sup>3</sup> ]
$\eta$	Um parâmetro na equação para emissão termoiônica
$v$	Largura da barreira de potencial [nm]
$v_{CG}$	Taxa de migração dos contornos de grão
$\Gamma$	Uma constante na equação para emissão Poole-Frenkel
$\Gamma$	Parâmetro de escala na modelagem da sinterização
$\xi$	Um parâmetro na equação para tunelamento Fowler-Nordheim
$\zeta$	Um parâmetro que descreve a forma de uma onda de pico de tensão
$\theta$	Ângulo de fase [rad]
$\omega$	Frequência angular [rad/s]
$\Omega_0$	Volume atômico [m <sup>3</sup> ]

#### Notação para Defeitos Químicos Pontuais

$M_M^x$	Cátion num sítio regular do reticulado cristalino
$X_X^x$	Ânion num sítio regular do reticulado cristalino

$V_M^x$	Vacância Catiônica
$V_M'$	Vacância Catiônica monoionizada
$V_M''$	Vacância Catiônica duplamente ionizada
$M_i^x$	Cátion num sítio intersticial (posição intersticial)
$M_i^{**}$	Cátion intersticial duplamente ionizado
$X_i^x$	Ânion num sítio intersticial (posição intersticial)
$X_i''$	Ânion intersticial duplamente ionizado
$V_X^x$	Vacância Aniônica
$V_X^{\bullet}$	Vacância Aniônica monoionizada
$V_X^{**}$	Vacância Aniônica duplamente ionizada
$D_M^{\bullet}$	Átomos doadores externamente incorporados num reticulado MO
$D_i'$	Átomos receptores externamente incorporados num reticulado MO

#### Outros

CIG	Camada Intergranular
MDBS	Modelo da Dupla Barreira do tipo Schottky
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
SFS	Sinterização por Fase Sólida
SPFL	Sinterização em Presença de Fase Líquida
TAC	Taxa de aquecimento constante

"Todo interesse de minha razão (tanto o especulativo quanto o prático) concentra-se nas três seguintes perguntas: Que posso saber? Que devo fazer? Que me é permitido esperar?"

(Immanuel Kant, *Crítica da Razão Pura*)

"O que se pode em geral dizer, pode-se dizer claramente; e sobre aquilo de que não se pode falar, deve-se calar."

(Ludwig Wittgenstein, *Tractatus Logico-Philosophicus*)

## 1. INTRODUÇÃO

Varistor, acrônimo com origem na expressão em língua inglesa *variable resistor*, é o nome dado a um dispositivo cerâmico semiconductor bipolar caracterizado por apresentar uma relação fortemente não-linear entre a tensão aplicada (U) aos seus terminais e a corrente elétrica (I) produzida; sendo também conhecido como resistor não-linear (ou não-ohmico), resistor dependente da tensão elétrica (do inglês, *voltage dependent resistor*, VDR), supressor de surtos elétricos, limitador de sobretensões, entre outros sinônimos.

O comportamento elétrico  $I \times U$  não-linear do varistor é utilizado como base de dispositivos de segurança para suprimir ou limitar picos de tensão elétrica (sobretensões) comumente introduzidos em linhas de alimentação, transmissão e distribuição de energia elétrica durante as operações de ligamento e desligamento de aparelhos eletro-eletrônicos, ocorrência de descargas atmosféricas, manobras do sistema elétrico, acionamento de termostatos, derretimento de fusíveis, entre outras situações onde seja importante limitar transitórios (perturbações transitórias) de tensões elétricas de diferentes magnitudes. Assim, varistores são dispositivos cuja função é restringir surtos de tensão elétrica e, ainda que fazendo isto repetidamente, não sejam destruídos.

Sob condições normais de operação, num circuito ou rede elétrica, o varistor atua essencialmente como um isolante. Porém, se uma sobretensão incidir sobre o sistema, ultrapassando a tensão de ruptura dielétrica (que é a tensão necessária para provocar a quebra do isolamento; também conhecida pelos termos "tensão de chaveamento" e "tensão não-linear") do varistor, este passa a se comportar como um condutor (sua resistência elétrica decresce súbita e rapidamente), dando vazão à corrente elétrica excessiva, que é então desviada, usualmente para o solo, de forma a não danificar os equipamentos ou circuitos a jusante. Quando, após o surto, a tensão retornar ao seu patamar normal de operação, o varistor volta a se comportar como um isolante. Esta alternância de comportamento elétrico ocorre, em geral, com pequena histerese e num intervalo de tempo extremamente curto, tipicamente da ordem de 5 a 20 ns [1], dependendo do grau de degradação do varistor. Assim, um varistor é um resistor que apresenta uma elevada impedância em baixas tensões e uma baixa impedância em altas tensões.

Fenômenos transitórios de alta tensão são de ocorrência freqüente na maioria dos sistemas de suprimento e distribuição de energia elétrica, tornando a proteção

dos circuitos e redes elétricas um procedimento fundamental. Com o contínuo desenvolvimento dos sistemas elétricos e de telecomunicações, eles se tornam cada vez mais eficientes e complexos. Contudo, paralelamente ao aumento em complexidade, ocorre o incremento na fragilidade ou susceptibilidade destes sistemas frente aos fenômenos transitórios [2-4]. Transistores e circuitos integrados, componentes fundamentais da tecnologia eletrônica, são particularmente susceptíveis a danos causados por sobretensões [3]. Dada a crescente importância dos sistemas eletro-eletrônicos e de transmissão e distribuição de energia elétrica no mundo contemporâneo, torna-se óbvia a importância de se proteger estes sistemas contra fenômenos transitórios como as sobretensões, as quais podem afetar o desempenho ou mesmo danificar diversos componentes dos sistemas supracitados, ocasionando, por exemplo, interrupções no fornecimento de energia elétrica que podem resultar em elevados prejuízos sócio-econômicos.

Ao longo do período que vai do início da década de 1970 até o momento atual os varistores têm se constituído numa importante opção tecnológica frente aos distúrbios de tensão elétrica nas mais variadas faixas de aplicações, que vão da indústria de semicondutores eletrônicos até as grandes redes de transmissão e distribuição de energia elétrica. Em 1992 contabilizou-se a produção de um bilhão de varistores [5]. Tais dispositivos cerâmicos representam aproximadamente 6% do mercado mundial de cerâmicas eletrônicas e seu desenvolvimento está longe de ter chegado ao fim [5-8].

Paralelamente à importância tecnológica, os varistores têm se revelado bastante profícuos em gerar conhecimentos (e novos problemas) acerca dos processos físico-químicos que neles ocorrem (a despeito do fato de que os mecanismos de transporte de carga e de massa que dão origem às propriedades varistoras, e estão igualmente relacionados à degradação das mesmas, permanecem problemas em aberto), bem como aqueles relativos às diferentes etapas do processamento de materiais cerâmicos que têm que ser levadas em consideração quando se visa a produção destes dispositivos com as almejadas características elétricas não-lineares.

Na verdade, conforme o paradigma central da Ciência e Engenharia de Materiais (CEM), estes dois aspectos estão intimamente relacionados; uma vez que as propriedades relevantes dos materiais (no caso dos varistores, suas características elétricas não-lineares) emergem de uma microestrutura (aquela do dispositivo consolidado) que, por sua vez, é o resultado material que se obtém mediante a aplicação de uma série de técnicas e etapas de processamento sobre uma determinada composição

química de partida (ou seja, uma formulação cerâmica). Nesse sentido, não é de se estranhar que o contínuo desenvolvimento destes dispositivos eletrônicos (verdadeiramente, um artefato cerâmico) esteja intimamente relacionado à crescente importância que a CEM tem conquistado nos cenários científico e tecnológico desde meados do século XX, particularmente ao desenvolvimento da área de cerâmicas avançadas, na qual as cerâmicas varistoras se inserem.

Nesse sentido, desde a proposição do tipo de varistor mais utilizado, cerâmicas à base de óxido de zinco (ZnO), há cerca de trinta e cinco anos [9, 10], as pesquisas relativas às diferentes etapas do processamento cerâmico – indo dos métodos de síntese e condicionamento de pós e misturas de pós cerâmicos (incluindo estudos de estabilidade e reologia de suspensões cerâmicas, diversas técnicas de moagem, granulação, secagem e calcinação), passando-se pelos mais diferentes processos de conformação de materiais cerâmicos, especialmente as técnicas de conformação por prensagem, chegando-se aos estudos acerca dos processos de sinterização destes materiais –, têm, por um lado, se nutrido dos desenvolvimentos da Física do Estado Sólido acerca dos processos eletrônicos que ocorrem em semicondutores elementares ou cerâmicos (mono ou policristalinos), e, por outro lado, têm influenciado significativamente estes mesmos desenvolvimentos, contribuindo sobremaneira para a compreensão dos diversos fenômenos que ocorrem em cerâmicas varistoras, possibilitando assim o aperfeiçoamento destes dispositivos, inclusive com reflexos sobre o entendimento das propriedades de outros dispositivos e materiais de estado sólido, como termistores, capacitores, materiais piezoelétricos e condutores iônicos, entre outros [7, 11, 12].

Sem prejuízo da importância das demais etapas do processamento cerâmico, a etapa de sinterização é de valor essencial, uma vez que é nesta etapa que o compacto resultante da conformação dos pós (o corpo a verde) é exposto à máxima temperatura, ocorrendo então os processos de densificação (redução de porosidade) e crescimento de grão do material, os quais resultarão na formação da microestrutura da peça cerâmica. No caso dos varistores, são os mecanismos de transferência de massa que controlam tanto a densificação quanto o crescimento de grão, que, ocorrendo sob condições específicas (mediante o controle apurado dos parâmetros de sinterização: temperatura, tempo, atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento), proporcionarão o estabelecimento de condições físico-químicas (incluindo as estruturas eletrônica e de defeitos químicos) diferentes no cerne dos grãos e na região de contornos de grão. E é

justamente essa diferença de propriedades entre as duas regiões da microestrutura, que dá origem ao comportamento elétrico micro e macroscópico do dispositivo e, em última instância, condiciona os processos degradativos que limitam o desempenho e a vida útil das cerâmicas varistoras.

O processo de sinterização pode ocorrer em presença ou ausência de uma fase líquida. No primeiro caso, tem-se o processo conhecido como "sinterização em presença de fase líquida", SPFL, (também comumente referido como "sinterização por fase líquida") e no segundo caso, tem-se o processo denominado "sinterização em fase sólida", SFS (também conhecido como "sinterização por fase sólida").

Os varistores à base de ZnO são geralmente divididos em duas categorias principais, os baseados no sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aqueles que têm por base o sistema ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, onde o segundo componente destes sistemas (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, conforme o caso) são os agentes promotores da sinterização em presença de fase líquida, através da formação de eutéticos de baixa temperatura de fusão, que dá origem a estes dispositivos cerâmicos [13, 14]. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está normalmente associado ao sistema binário ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o objetivo de controlar o crescimento de grão que, em sua ausência, torna-se bastante exagerado [10, 14]. O sistema ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> é, por outro lado, menos sensível ao crescimento anormal de grão; entretanto, um controle mais apurado pode ser obtido através do emprego de dopantes específicos tais como Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre outros [15, 41, 42].

Os varistores à base de ZnO dopados com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> possuem uma microestrutura apresentando duas fases, consistindo de grãos de ZnO e uma fase rica em Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> segregada, principalmente, nos pontos nodais e nos contornos de grãos [15-18], ao passo que aqueles dopados com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem uma complexa estrutura polifásica, envolvendo espinélios eletricamente isolantes (do tipo Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), os quais não participam do processo de condução elétrica, fase pirocloro (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>) metaestável, além de diversas fases ricas em bismuto, originadas de reações em fase sólida que têm lugar neste sistema [10, 14].

Como o comportamento elétrico não-linear das cerâmicas varistoras tem origem nos contornos de grãos da estrutura policristalina destes materiais, a ausência de partículas de espinélio (bem como de qualquer outro tipo de fase terciária) no varistor à base de ZnO dopado com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> aumenta a área ativa de contornos de grão, através da qual a corrente elétrica deve passar. Tal fato faz com que este dispositivo possa ser miniaturizado, principalmente para aplicações em baixas tensões e, em especial, para a

confeção de varistores em multicamadas, mas é também importante para aplicações convencionais em tensões elevadas envolvendo a proteção de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, uma vez que permite a produção de varistores com microestrutura mais uniforme e que, em geral, tendem a apresentar menores correntes de fuga e maior estabilidade eletrotérmica [16-18].

O comportamento elétrico (em níveis nano, micro e macroscópico) das cerâmicas varistoras tem origem em seus aspectos estruturais, mormente nas junções com propriedades elétricas  $I \times U$  não-lineares que se estabelecem nas regiões de contornos de grão destes materiais policristalinos, como um resultado da formação de uma dupla barreira de potencial (induzida pela separação de cargas elétricas devido tanto à presença de defeitos intrínsecos quanto à formação de defeitos extrínsecos por dopagem). Nos níveis nano e micrométricos as construções teóricas que partem de analogias com homo e heterojunções de semicondutores elementares [19, 66, 68] têm tentado explicar o comportamento elétrico destes materiais, com um grau de sucesso apenas relativo [13, 14, 20, 51, 67]. De fato, nestes níveis (principalmente no nanométrico e no micrométrico até por volta de 5-10  $\mu\text{m}$ ) tem-se que é relativamente simples associar o comportamento elétrico com estruturas bicristalinas e nítidos contornos de grãos considerados *de per se*. Contudo, quando se considera o dispositivo cerâmico como um todo (nível macroscópico, ou mesmo microscópico com dimensões superiores a 5-10  $\mu\text{m}$ ), a homogeneidade estrutural está longe de ser a regra. Passa-se então a contar com uma distribuição de tamanho de grão que, em geral, não é muito estreita; bem como com diferentes formas e disposições destes grãos, e formas e espessuras das camadas intergranulares presentes (inclusive com composição química não homogênea), resultando no estabelecimento de contornos de grão que exibem diversos tipos de comportamento elétrico e condições de estabilidade, os quais são reflexos de suas características físico-químicas desiguais, não uniformes, e podendo ser fortemente anisotrópicas [20]. Ou seja, o comportamento elétrico do dispositivo real é fortemente dependente desta heterogeneidade microestrutural e, neste sentido, não pode simplesmente ser considerado como o somatório dos comportamentos individuais apresentados pelas junções ideais que se estabelecem num bicristal ou na interface entre dois grãos isolados [13, 14].

Todavia, esta heterogeneidade microestrutural é o resultado final do processamento cerâmico e, principalmente, da elevada complexidade dos fenômenos que ocorrem ao longo do processo de sinterização destes materiais policristalinos. Como

a sinterização implica, essencialmente, nos processos de densificação e crescimento de grão (os quais dependem de muitos fatores e podem ser monitorados através de diversos parâmetros), os quais devem ser conduzidos de tal forma que se estabeleçam, ao final do processo, contornos de grão com características elétricas não-lineares relevantes e adequada estabilidade eletrotérmica, então, muita atenção deve ser dispensada ao entendimento dos fenômenos que ocorrem ao longo do processo de sinterização destes materiais.

Adicionalmente, a complexidade microestrutural dos varistores convencionais à base de ZnO, normalmente apresentando cinco ou mais aditivos e estrutura polifásica (incluindo diversas transições de fase), na qual muitos dopantes participam em mais de uma fase, dificultava o desenvolvimento de pesquisas sobre os processos de sinterização e a influência dos dopantes, principalmente quanto ao comportamento sinérgico [7, 13, 14]. O advento dos sistemas varistores à base de ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> ou SnO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, microestruturalmente mais simples, mas apresentando comportamentos elétricos equivalentes, tem possibilitado o desenvolvimento de estudos nesses sentidos [7, 8, 13].

## **1.1 Escopo e Estrutura da Tese**

O escopo desta tese compreende a caracterização elétrica e microestrutural de cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco dopadas com óxidos de terras-raras, produzidas segundo o método cerâmico convencional (mistura de óxidos), e tendo o monóxido de cobalto (CoO) como agente promotor de características elétricas varistoras (não-ôhmicas).

A presente tese é um estudo que visa contribuir para o entendimento acerca de sistemas cerâmicos varistores à base de ZnO dopados com óxidos de terras-raras, principalmente no que diz respeito ao processo de sinterização e a influência deste, e da composição química, sobre as características elétricas e microestruturais destes materiais. Descrevem-se e interpretam-se os resultados experimentais de sinterização e apresentam-se sugestões acerca dos mecanismos de sinterização envolvidos.

No desenvolvimento desta tese de doutorado foi efetuada uma revisão dos conceitos fundamentais relacionados aos varistores à base de ZnO, dando-se ênfase às relações entre microestrutura, em particular às características de contornos de grãos, e as propriedades elétricas dos varistores, tendo em vista a interpretação dos resultados de

medições elétricas e de caracterização microestrutural. Dessa forma a estrutura da tese pode ser esquematizada como se segue:

- O Capítulo 1 compreende a introdução geral da tese, incluindo uma primeira abordagem dos problemas e questões básicas que serão vistos e desenvolvidos adiante, bem como a definição acerca do escopo da tese, sua estrutura, seus objetivos, e o desenvolvimento acerca de seus pressupostos e hipóteses que serão testadas;
- O Capítulo 2 dedica-se ao desenvolvimento dos fundamentos teóricos e à execução de uma revisão da literatura com ênfase nos principais aspectos relacionados ao escopo da tese, ressaltando-se as explicações acerca das características físico-químicas, elétricas e microestruturais das cerâmicas varistoras, bem como os mecanismos de transporte de carga elétrica e os aspectos relacionados à degradação destes dispositivos cerâmicos; sendo que o núcleo do capítulo refere-se ao desenvolvimento microestrutural que tem lugar ao longo do processo de sinterização das cerâmicas varistoras;
- O Capítulo 3 apresenta os materiais, equipamentos e métodos experimentais envolvidos no desenvolvimento desta tese;
- O Capítulo 4, representando o núcleo da tese, dedica-se a apresentar, descrever, comentar e analisar os resultados experimentais obtidos; discutindo-se os principais aspectos à luz dos conhecimentos e conceitos apresentados no capítulo 2;
- O Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas a partir das análises efetuadas no capítulo 4;
- O Capítulo 6 limita-se a apresentar algumas sugestões que podem se mostrar profícuas no sentido de dar continuidade aos principais desenvolvimentos desta tese;
- O Capítulo 7 apresenta as referências bibliográficas que embasaram a elaboração da presente tese.

## 1.2 Objetivos e Hipóteses

Diferentes sistemas cerâmicos varistores à base de ZnO (p. ex. ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, ZnO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO-SiO<sub>2</sub>-PbO, ZnO-PbO-Cu<sub>2</sub>O, entre outros) são caracterizados pela sinterização em presença de fase líquida (SPFL). Contudo, diversos trabalhos [13, 21, 22] têm mostrado que, em geral, a quantidade de fase líquida gerada nestes sistemas é bastante pequena quando comparada a outros sistemas cerâmicos que sofrem SPFL, a qual é preponderante na indústria cerâmica. Neste sentido, torna-se razoável a consideração da hipótese de que nos processos de sinterização que têm lugar em cerâmicas varistoras à base de ZnO, podem ocorrer ambos os tipos de sinterização (SPFL e SFS), seja de forma simultânea ou subsequente.

Nesta tese foram realizados experimentos de sinterização à taxa de aquecimento constante, sinterização isotérmica, caracterização microestrutural e elétrica, para avaliar o comportamento e o desempenho de cerâmicas varistoras à base de ZnO.

Considerou-se a expressão "fenômenos de grão e de contornos de grão" (tomados em conjunto, uma vez que um grão cresce através da migração dos contornos de grão em direção aos centros de curvatura) como denotativa do estabelecimento de um tamanho médio de grão, de uma distribuição de tamanho de grão, de uma taxa de crescimento de grão, de uma mobilidade dos contornos de grão, de um grau de densificação (densidade final) da microestrutura e das energias de ativação associadas ao duplo processo de densificação e crescimento de grão, para cada composição química (formulação cerâmica) avaliada. Por outro lado, o desempenho das cerâmicas varistoras foi caracterizado, essencialmente, pela utilização de três parâmetros básicos: o coeficiente de não-linearidade (principal parâmetro para a caracterização de um varistor), a intensidade do campo elétrico de ruptura, e a densidade de corrente de fuga. Além disso, ao longo desta tese, parâmetros característicos da barreira de potencial e resultados de resistividade elétrica inferidos a partir de análises de espectroscopia de impedância também foram utilizados.

Os varistores à base de ZnO que utilizam óxidos de terras-raras como formadores da estrutura básica têm, quase que exclusivamente, empregado o óxido de praseodímio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) para este intento; não obstante alguns trabalhos tenham sugerido que o óxido de neodímio (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pode desempenhar um papel análogo ao do Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> [18, 41, 42]. Contudo, não há registro na literatura da utilização de misturas ou concentrados de óxidos de terras-raras. Este é um aspecto que pode se revelar

importante, do ponto de vista industrial, uma vez que o Brasil possui grandes reservas de terras-raras e, do ponto de vista tecnológico, o principal problema associado ao processamento destes materiais é justamente a separação das frações (óxidos puros) constituintes [5, 141]. Nesse sentido, uma outra hipótese testada ao longo desta tese foi a adequação da utilização de concentrados de óxidos de terras-raras para a produção de cerâmicas varistoras à base de ZnO.

Assim, e estritamente relacionados às hipóteses supracitadas, tem-se que os objetivos da presente tese podem ser enunciados como se segue:

- (1) O objetivo principal consiste em estudar o comportamento durante a sinterização (densificação e crescimento de grão) de sistemas cerâmicos varistores à base de ZnO e dopados com óxidos de terras-raras, tentando-se relacionar alguns dos aspectos considerados com as características elétricas e o desempenho do dispositivo produzido;
- (2) Adicionalmente, esta tese também procura contribuir, através da apresentação de resultados originais e análises pertinentes, para o desenvolvimento tecnológico e industrial de novas formulações básicas para cerâmicas varistoras à base de ZnO; não se procura, evidentemente, estabelecer uma formulação otimizada (a qual, em virtude do estreito espectro de reagentes utilizados, foge ao escopo da presente tese), mas sim, delinear uma possível formulação básica e caracterizá-la sob os pontos de vista microestrutural e elétrico.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cerâmicas Varistoras à Base de Óxido de Zinco

As primeiras cerâmicas varistoras foram desenvolvidas no início da década de 1930 pela empresa americana *Bell System*, com o objetivo de substituir os retificadores à base de selênio utilizados na proteção de sistemas de telefonia contra sobretensões. Tratava-se de dispositivos cerâmicos constituídos principalmente por partículas de carbeto de silício (SiC) parcialmente sinterizadas [23, 24]. Durante as quatro décadas que se seguiram vários aperfeiçoamentos foram propostos, principalmente relativos ao processamento destes materiais com o objetivo de se obter melhores propriedades, uma vez que o SiC é um material cerâmico com acentuado caráter covalente (ou seja, ligação química de elevado conteúdo energético e fortemente direcional), tradicionalmente obtido através da redução carbotérmica de aluminossilicatos, e apresenta expressivos problemas de densificação por sinterização que resultam, em geral, em varistores com acentuada porosidade, grande variabilidade das características elétricas e reduzido grau de eficiência [23-25]. Ainda assim, varistores à base de SiC foram e ainda são largamente utilizados em redes de alta tensão (em pára-raios de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica) em diversos países, e existem pesquisas focadas no uso de auxiliares de sinterização e técnicas de sinterização, objetivando o aperfeiçoamento das propriedades varistoras do SiC [25]. Contudo, são, em geral, técnicas onerosas e os resultados alcançados ainda são limitados [26, 27].

Entre os anos de 1957 e 1963 diversos estudos realizados na então União Soviética evidenciaram que alguns sistemas binários onde o óxido de zinco (ZnO) era o componente principal (notadamente os sistemas ZnO-TiO<sub>2</sub>, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentavam características varistoras, isto é, relação I x U não-linear; embora com baixo grau de não-linearidade [28].

A partir do início da década de 1960, pesquisas realizadas no Japão, na esteira do intenso desenvolvimento que o setor de cerâmicas avançadas apresentou neste país, culminaram na proposição, por Matsuoka [9-10] em 1968, de um novo tipo de cerâmica varistora. Tratava-se de uma formulação cerâmica multicomponente, apresentada na Tabela 1, na qual o ZnO era o componente majoritário. O grau de não-linearidade e o intervalo de tensão e corrente no qual o comportamento não-linear se verificava eram substancialmente maiores que os apresentados por qualquer outro tipo de varistor até

então conhecido. Já em 1970 estas cerâmicas varistoras começaram a ser comercializadas [7]. Ao longo da primeira década após sua invenção, vários aditivos foram utilizados para incrementar o desempenho destes dispositivos como supressores de sobretensões. Ainda hoje a maioria dos varistores comerciais, nas mais diferentes faixas de aplicação, são baseados na clássica formulação proposta por Matsuoka ou dela diferem apenas ligeiramente [7, 29-31], a despeito dos avanços em ciência e engenharia de materiais que têm possibilitado, ao menos em tese (ou seja, excluindo-se análises de viabilidade técnico-econômica em nível industrial), a produção de novas cerâmicas varistoras que apresentariam elevada eficiência (acentuado grau de não-linearidade e maior nível de proteção) e, principalmente, maior estabilidade eletrotérmica [13, 18, 32-34]. Com efeito, as questões relacionadas ao comportamento da corrente de fuga e aos problemas de absorção de energia e dissipação de calor, conjuntamente referidas como *estabilidade eletrotérmica*, constituem-se no *Calcanhar-de-Aquiles* da tecnologia de varistores [7, 14, 31, 35].

**Tabela 1** - Composição química proposta por Matsuoka para cerâmicas varistoras à base de ZnO e tipicamente usada na maioria dos varistores comerciais.

<b>Componente</b>		<b>% molar</b>
<u>Nome</u>	<u>Fórmula</u>	
óxido de zinco	ZnO	96,5
óxido de bismuto III	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
óxido de antimônio III	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
óxido de cobalto II	CoO	1,0
óxido de manganês II	MnO	0,5
óxido de cromo III	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5

Fontes: [9, 10]

Atualmente existem inúmeras formulações para varistores à base de ZnO, muitas das quais são variações em torno daquela sugerida por Matsuoka. Como mencionado anteriormente, uma linha alternativa de formulações para varistores de ZnO propõe a substituição do óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por óxidos de terras-raras, notadamente, o óxido de praseodímio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), como formadores da estrutura básica do varistor (através da promoção de sinterização em presença de fase líquida), com o objetivo de se obter um corpo cerâmico com uma microestrutura mais homogênea, que irá resultar em

melhores propriedades varistoras [15-18, 37-40]. Doravante, nesta tese de doutorado, a designação *varistores convencionais* será utilizada para os varistores de ZnO baseados no sistema ternário ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de forma a distinguí-los dos varistores de ZnO que têm por base o sistema ZnO-Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde Me é um elemento de terra-rara, essencialmente o praseodímio (Pr); embora alguns trabalhos recentes tenham aludido à possibilidade da utilização do neodímio (Nd) em sua substituição, alcançando-se resultados semelhantes (ligeiramente inferiores) em termos das propriedades varistoras [41, 42].

A partir do final da década de 1970 teve início o intenso estudo das propriedades microestruturais e de contornos de grãos dos sistemas varistores baseados no ZnO. Concomitantemente, diversas aplicações destes dispositivos foram rapidamente sendo encontradas na proteção de equipamentos, circuitos e componentes eletro-eletrônicos, em diversas faixas de tensão e corrente elétrica, desde em transistores e circuitos integrados até em subestações e redes de distribuição e transmissão de energia elétrica. Em meados da década de 1980, praticamente a totalidade dos pára-raios produzidos no Japão eram constituídos por varistores à base de ZnO [7], os quais, em todo o mundo, vêm substituindo os pára-raios baseados em varistores de SiC, em virtude das vantagens que proporcionam, em termos de maior simplicidade de construção, maior confiabilidade e menores custos [7, 43-46].

Varistores à base de ZnO são fabricados industrialmente pela mistura do pó de ZnO com os pós de outros óxidos (tais como aqueles apresentados na Tabela 1, por exemplo), e submetendo-se a mistura ao processamento e técnicas de conformação e sinterização convencionais dos materiais cerâmicos. Deste modo, o processamento de varistores à base de ZnO não é diferente daquele empregado na produção de qualquer artefato cerâmico multicomponente. Ao final da sinterização, o produto obtido é uma cerâmica policristalina com uma singular propriedade de contorno de grão, na qual tem origem a conhecida característica  $I \times U$  não-linear do dispositivo.

Atualmente, existe um consenso de que o comportamento elétrico de um varistor tem origem em fenômenos de contornos de grãos que ocorrem em semicondutores cerâmicos policristalinos [11, 13, 47] e, embora muitos destes fenômenos ainda permaneçam obscuros, considerável progresso tem sido feito no estudo das propriedades de contornos de grãos (e não apenas no caso de varistores, mas sim, em

materiais cerâmicos de um modo geral, em particular, das cerâmicas eletrônicas<sup>†</sup>), de tal forma que, atualmente, fala-se até em *Engenharia de Contorno de Grão*, para enfatizar a extrema importância destes fenômenos e a possibilidade de se obter materiais de elevado desempenho através de modificações induzidas na região de contorno de grão por meio do controle apurado dos parâmetros de processamento dos materiais cerâmicos [13, 48, 49]. De fato, esta tendência em direção ao controle das características de contorno de grão em materiais cerâmicos, apesar das dificuldades analíticas e fenomenológicas inerentes, tem contribuído muito para o entendimento e modelagem do comportamento de varistores [13, 14, 47, 50-56].

Interfaces (incluindo contornos de grão) em cerâmicas eletrônicas exibem uma grande variedade de defeitos químico-estruturais, os quais influenciam significativamente a estrutura eletrônica de bandas energéticas e os fenômenos de transporte de carga e de massa nestes materiais [57-59]. Os tipos e concentrações destes defeitos, por sua vez, dependem da estrutura eletrônica intrínseca destes materiais, da natureza e concentração dos dopantes (quando existentes), e dos parâmetros de processamento (ou seja da história pregressa destes materiais). Em cerâmicas policristalinas à base de óxidos metálicos, o equilíbrio (ou a distância dele) entre os defeitos pontuais existentes nos grãos e nos contornos de grão e a taxa na qual este equilíbrio é alcançado (ou, durante a ocorrência de fenômenos transitórios, a taxa segundo a qual se distancia dele), determinam os tipos, perfis e concentrações dos defeitos formados durante o processamento. Conseqüentemente, interfaces em óxidos cerâmicos semicondutores exibem características especiais, distintas daquelas apresentadas por semicondutores não-óxidos, tais como o silício (Si) e o arseneto de gálio (GaAs), por exemplo, embora muitas das características elétricas macroscópicas sejam semelhantes.

Assim, os contornos de grão em cerâmicas policristalinas à base de óxidos metálicos com funções eletrônicas, apresentam características bastante diferentes daquelas apresentadas pelos contornos de grão em materiais não-óxidos, incluindo, principalmente, uma elevada sensibilidade a gases, tanto durante o processo de

---

<sup>†</sup> Entende-se por cerâmicas eletrônicas, os materiais cerâmicos obtidos a partir de pós precursores de elevada pureza e adequadas características morfológicas, sob rigorosas condições de processamento, apresentando propriedades eletromagnéticas relevantes e um elevado desempenho em diversas aplicações na área eletro-eletrônica. Estas incluem, além dos varistores, materiais piezoeletrônicos, piroelétricos, dielétricos para capacitores, substratos e cápsulas cerâmicas para aplicações eletrônicas, semicondutores, condutores iônicos, cerâmicas fotônicas, materiais magnéticos e supercondutores.

fabricação quanto durante a operação dos dispositivos; os quais podem ser condicionados através do controle dos parâmetros de processamento destes materiais.

Um contorno de grão em semicondutores policristalinos torna-se eletricamente ativo em consequência do "aprisionamento" de cargas por estados eletrônicos vazios localizados na interface entre grãos adjacentes. Tais estados interfaciais podem ser criados por impurezas, deslocamentos e defeitos interfaciais e se manifestarão através do aparecimento da dupla barreira do tipo Schottky.

Diferentemente dos metais, poucas são as cerâmicas que são processadas mediante a fusão do material; uma vez que as temperaturas de fusão são, em geral, muito elevadas. Assim, normalmente, materiais cerâmicos são produzidos via sinterização de um corpo a verde resultante da conformação de pós cerâmicos, resultando em corpos sinterizados que apresentam contornos de grão com diversas orientações cristalográficas, em função das composições químicas empregadas e dos métodos de fabricação. Deste modo, em virtude da crescente importância que as cerâmicas eletrônicas vêm apresentando nos cenários científico e tecnológicos atuais, muita atenção tem sido dispensada aos fenômenos interfaciais, de forma a se compreender os mecanismos responsáveis pelo comportamento elétrico destes materiais. Entretanto, a grande maioria dos modelos ou construções teóricas desenvolvidas têm sido geradas a partir de adaptações nos modelos que explicam o comportamento dos semicondutores elementares, principalmente o Si, apesar das diferenças supracitadas.

Atualmente, utiliza-se até a expressão *Engenharia de Contornos de Grão*, de forma a enfatizar a extraordinária importância que este tipo de interface têm desempenhado na Ciência e Engenharia de Materiais como um todo e, em particular, na área de cerâmicas eletrônicas.

À medida que se reduz o tamanho de grão dos materiais policristalinos (e esta é uma tendência com forte apelo tecnológico, haja vista a crescente importância da nanotecnologia) tem-se uma significativa fração de seus átomos ou íons localizada nas regiões dos contornos de grão, onde eles ocupam posições relaxadas (com maior grau de liberdade) em relação às posições dos sítios normais do reticulado cristalino. Para contornos de grão convencionais, apresentando altos ângulos, estas relaxações (ligação menos intensa ou mais débil) se estendem por cerca de dois planos atômicos sobre cada lado do contorno (fronteira) de grão, com o máximo da relaxação ocorrendo no primeiro plano atômico [60]. Para um grão médio com diâmetro na faixa de 5 a 10 nm (ainda

distante das aplicações usuais, mas com perspectivas factíveis), o qual tem sido o foco de grande parte das pesquisas em nanomateriais, a percentagem de átomos que estão na região de contornos de grão é de cerca de 15 a 50% [61]. Uma vez que uma fração tão elevada dos seus átomos reside nas proximidades dos contornos de grão, então, torna-se evidente que estas estruturas interfaciais podem desempenhar um significativo papel, afetando consideravelmente as propriedades destes materiais [62].

Paralelamente à crescente compreensão dos fenômenos de contorno de grão que explicam o comportamento do varistor, tem-se procurado produzir varistores que possuam uma microestrutura com elevado grau de uniformidade físico-química, de forma a maximizar o desempenho elétrico do dispositivo, através da geração, no corpo cerâmico, de uma maior área ativa de contornos de grãos disponíveis para o estabelecimento das barreiras de potencial elétrico responsáveis pelo fenômeno varistor, aumentando-se assim a confiabilidade e resistência à degradação do dispositivo. Diversas linhas de pesquisa têm-se desenvolvido, tais como: estudos acerca dos métodos de preparação dos pós cerâmicos precursores, mediante diferentes métodos de síntese química para obtenção destes pós; otimização das formulações para varistores de ZnO, utilizando-se dopantes tais como os óxidos de terras-raras e técnicas de modelagem por redes neurais, por exemplo; adição de ligantes e/ou dispersantes nas etapas de dispersão e conformação dos pós; e o estudo dos efeitos das condições de sinterização sobre as propriedades dos dispositivos cerâmicos obtidos.

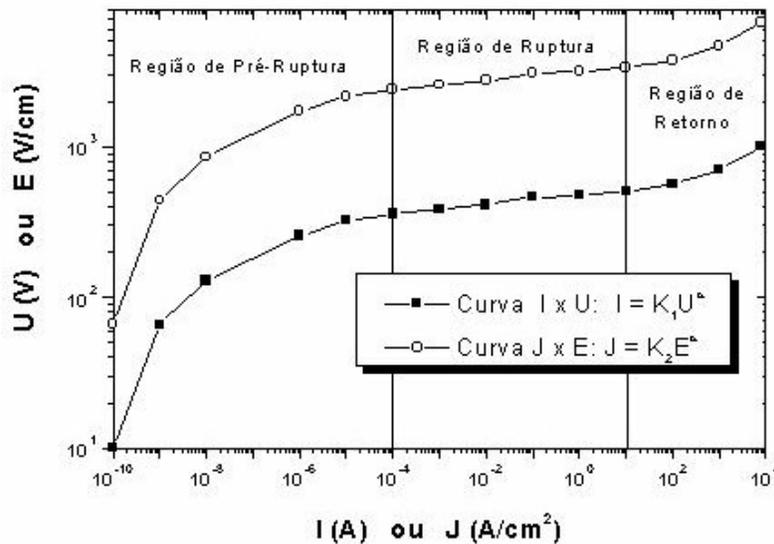
O processo de fabricação dos varistores atua sobre os três principais parâmetros que definem as características elétricas de um varistor. Para uma composição química fixa (ou seja, uma certa formulação cerâmica), (i) a espessura da peça cerâmica e o tamanho médio de grão (verdadeiramente, a distribuição de tamanho de grão) controlam a tensão de ruptura do dispositivo; (ii) a área superficial do eletrodo (área de seção reta do corpo cerâmico) controla a corrente de surto que o varistor pode suportar; e (iii) o volume da peça cerâmica e seu grau de homogeneidade controlam a capacidade que o varistor possui de resistir à energia do pulso transiente sem entrar em colapso térmico.

Assim, varistores à base de ZnO têm se tornado de particular importância para a moderna proteção contra surtos elétricos, pelo fato de que suas características elétricas não-lineares, as faixas de tensão (de cerca de 5V até dezenas de kV) e corrente elétrica (de  $\mu\text{A}$  até kA, em circuitos de corrente contínua ou alternada) sob as quais o dispositivo pode ser usado, além de sua capacidade de absorver energia (desde poucos Joules à milhares de Joules) do pulso transitório, são bastante superiores àquelas dos

varistores baseados no SiC [43, 63]. O desempenho dos varistores à base de ZnO é resultante da evolução de diversos dispositivos utilizados na proteção de circuitos e sistemas elétricos, sendo considerado uma conjugação das melhores características dos diodos Zener e dos varistores de SiC. De fato, a característica  $I \times U$  de um varistor à base de ZnO é similar àquela apresentada por um diodo Zener. Mas diferentemente de um diodo, os varistores podem limitar igualmente sobretensões em ambas polaridades, apresentando deste modo, uma característica  $I \times U$  que é funcionalmente análoga a de dois diodos conectados dorso-a-dorso.

## 2.2 Caracterização Elétrica e Parâmetros de Desempenho

A característica elétrica mais importante de um varistor é sua relação não linear entre corrente elétrica ( $I$ ) e tensão elétrica ( $U$ ), tal como ilustrado pela curva  $I \times U$  da Figura 1.



**Figura 1** - Comportamento Elétrico de um Varistor, mostrando as curvas  $I \times U$ ,  $J \times E$ , e suas três regiões: pré-ruptura, ruptura (não-linear), e pós-ruptura.

A parte intermediária da curva  $I \times U$  (região de ruptura) pode ser representada pela relação

$$I = \left( \frac{U}{H} \right)^\alpha = K_1 U^\alpha \quad (1),$$

onde  $K_1$  (que é igual a  $H^{-\alpha}$ ) é uma constante cujo recíproco ( $1/K_1 \equiv H^\alpha$ ) corresponde a uma *resistência elétrica não-linear*, e depende da geometria e do processo de fabricação do varistor; e  $\alpha$  é o coeficiente de não-linearidade do dispositivo, constituindo-se num parâmetro bastante complexo, o qual sofre a influência da composição química, do tempo e da temperatura de sinterização (fatores básicos que controlam o tamanho de grão do material cerâmico), do tempo e das taxas de resfriamento após a sinterização, e mesmo, de tratamentos térmicos pós-sinterização (recozimento). Em geral, numericamente, a razão  $U/H$  encontra-se na faixa de 0,87 a 1,2 para correntes entre 1 mA e 10 kA; sendo que, usualmente,  $K_1$  é inferior a  $10^{-100}$  [64]. A maioria dos varistores comerciais apresenta valores de  $\alpha$  entre 25 e 60 [13, 14, 64].

Funcionalmente um varistor atua como um isolante (resistor) antes de ser alcançada sua tensão de ruptura ( $U_R$ ), atuando como um condutor a partir de então. As características elétricas básicas que tornam o varistor à base de ZnO atraente para aplicações em proteção de circuitos e equipamentos eletro-eletrônicos contra sobretensões são o comportamento  $I \times U$  não-linear (ou não-ohmico) no modo condutivo (baixa impedância) e a baixa corrente de fuga (também chamada de corrente de dispersão) no modo resistivo (elevada impedância), quando então o varistor está submetido à tensão normal de operação (tensão nominal) do circuito ou rede elétrica considerada.

Uma forma mais apropriada de representar os dados de corrente elétrica contra tensão aplicada para varistores, e que também está indicada na Figura 1, é levar em consideração a geometria do varistor, normalizando assim os dados em função da área do eletrodo (área de seção reta do varistor,  $A_0$  (cm<sup>2</sup>)) e da espessura do dispositivo,  $h$  (cm). Neste caso, os dados são então apresentados na forma de densidade de corrente elétrica,  $J$  (A/cm<sup>2</sup>), *versus* intensidade do campo elétrico aplicado,  $E$  (V/cm), resultando na curva  $J \times E$  da Figura 1. Assim a Equação (1) toma a forma

$$J = K_2 E^\alpha \quad (2),$$

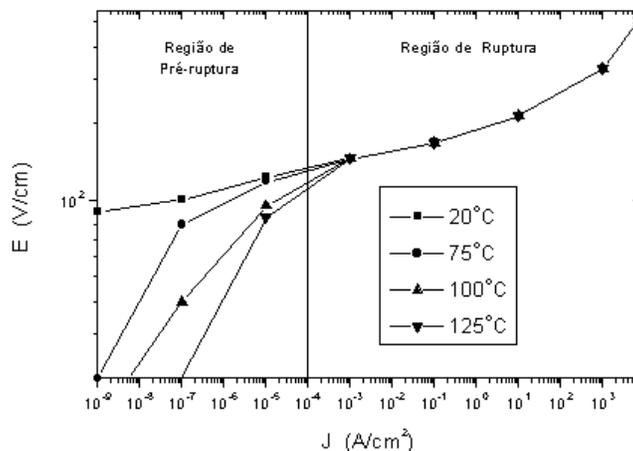
onde  $J = I/A_0$  e  $E = U/h$ . A constante  $K_2$  da Equação (2) tem um papel análogo ao da constante  $K_1$  da Equação (1); contudo, elas são diferentes ( $K_1 \neq K_2$ ). Mas o parâmetro  $\alpha$

é o mesmo em ambas as equações, podendo ser obtido tanto a partir da curva  $U \times I$  quanto da  $J \times E$ .

As características elétricas básicas dos varistores podem ser realçadas pela análise das três regiões das curvas apresentadas na Figura 1:

a) Região Linear de baixa densidade de corrente:

A característica  $I \times U$  é ôhmica (linear) nesta região também conhecida como região de pré-ruptura (ou região de fuga), correspondendo à atuação do varistor na ausência de sobretensões, estando então submetido à tensão normal de operação do sistema considerado (tensão nominal). O dispositivo atua essencialmente como um resistor ordinário (e assim, nesta região pode-se obter informações sobre a resistividade global do material) e através dele passa apenas uma pequena corrente de fuga ( $I_F$ , da ordem de alguns  $\mu A$ ; sendo que para a maior parte dos varistores comerciais  $J_F$ , a razão entre  $I_F$  e  $A_0$ , encontra-se na faixa de 60 a 90  $\mu A/cm^2$  [64, 65]) que aumenta com a temperatura e, quanto maior esta corrente, pior o desempenho eletrotérmico do varistor. De fato, a corrente de fuga está diretamente ligada aos mecanismos de degradação dos varistores, como será visto adiante. Os mecanismos condutivos predominantes nesta região são os de emissão termoiônica (emissão tipo Schottky e emissão tipo Poole-Frenkel) [13, 14, 66-68], e são fortemente dependentes da temperatura. Esta dependência pode ser visualizada pela análise da Figura 2. Ainda nesta região, a corrente alternada (CA) é cerca de duas ordens de grandeza maior que a corrente contínua (CC) para uma dada tensão de operação. Esta diferença pode ser atribuída à contribuição da perda dielétrica sob aplicação de uma tensão alternada. A corrente alternada total é composta de uma corrente capacitiva e de uma corrente resistiva, sendo determinada pela impedância da região de contornos de grãos [13, 69].



**Figura 2** - Curvas características  $J \times E$  de um varistor à base de ZnO, evidenciando a maior dependência da corrente elétrica, na região de pré-ruptura, em relação à temperatura, (Adaptado da Ref. [7]).

b) Região Não-Linear Intermediária:

A região não-linear, de densidade de corrente intermediária, corresponde à essência da ação do varistor, sendo também conhecida como região de ruptura. Apresenta como característica marcante o fato de que o dispositivo conduz, de modo crescente, grande quantidade de corrente elétrica para um pequeno incremento na tensão (ou seja, existe acentuada não-linearidade entre  $U$  e  $I$ ). Esta região pode se estender sobre 6 a 7 ordens de magnitude de corrente. De fato, é esta elevada não-linearidade sob uma faixa de corrente tão ampla que faz dos varistores à base de ZnO claramente diferentes de qualquer outro tipo de resistor não-linear, tornando-os aptos para uma grande variedade de aplicações. O grau de não-linearidade é evidenciado pelo achatamento da curva  $I \times U$  (ou da  $J \times E$ ), na região de ruptura, num gráfico log-log tal como o da Figura 1. Quanto maior este achatamento (maior é o  $\alpha$ ), melhor é o dispositivo. As relações entre tensão e corrente, ou entre intensidade do campo elétrico e densidade de corrente são dadas, respectivamente, nesta região, pelas Equações (1) e (2).

O comportamento do varistor nesta região está fundamentalmente ligado à eficiência da barreira de potencial. À medida que a tensão vai aumentando, pode haver tunelamento de elétrons através da barreira de potencial e/ou elétrons atravessando barreiras não efetivas, fenômeno este que dá origem à corrente de fuga na região de pré-ruptura e a mantém nas proximidades da região de ruptura. Dessa forma, um bom

varistor (ou um varistor ideal) deve possuir barreiras de potencial que impeçam a passagem dos elétrons entre os grãos até ser atingida a tensão de ruptura, quando então as barreiras de potencial serão vencidas (tuneladas) por *todos* os elétrons. O processo de condução não-linear deve-se então a uma perda temporária de eficiência da barreira de potencial, fazendo com que os elétrons encontrem uma baixa impedância na região de contorno de grão, possibilitando assim a condução entre os grãos. Nessas condições o material apresenta uma alta condutividade elétrica (em comparação com a apresentada na região de pré-ruptura). Um aspecto fundamental é que essa perda de eficiência da barreira de potencial é reversível (embora possa haver degradação se o dispositivo for mantido por muito tempo em tensões próximas à tensão de ruptura, em virtude da ocorrência dos problemas relacionados ao aquecimento por efeito Joule e à difusão iônica); ou seja, quando a tensão é reduzida abaixo de  $U_R$  o varistor retorna ao seu estado inicial de elevada impedância, recuperando suas características originais.

Os parâmetros de fabricação que influenciam esta importante região, a qual é pouco afetada pela temperatura, são apenas qualitativamente conhecidos. Sabe-se que a adição de um agente promotor da sinterização em presença de fase líquida (também chamada sinterização por fase líquida),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no caso dos varistores convencionais, ou, alternativamente, óxidos de terras-raras (como o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), resultando na formação de uma camada intergranular e a segregação de íons volumosos (de maior raio iônico) para a região de contornos de grão, tem sido mostrada como essencial para a formação do comportamento não-ôhmico [13, 14, 70]. Diversos estudos [38-40, 71-74] têm mostrado que as características de molhamento da fase líquida sobre os grãos de ZnO, durante o processamento, têm influência decisiva sobre as propriedades elétricas da cerâmica varistora resultante. A adição de óxidos de metais de transição (particularmente óxidos de cobalto e manganês) também intensifica a não-linearidade. Dopagem múltipla e aumento da concentração de certos dopantes (até um ponto ótimo) conduzem a elevados valores de  $\alpha$ ; entretanto, o sinergismo existente entre os diversos dopantes ainda não foi estabelecido.

#### c) Região Linear de alta densidade de corrente:

Na região de alta densidade de corrente (em geral,  $J > 10^3 \text{ A/cm}^2$ ), também conhecida como região de retorno ou de pós-ruptura, a característica  $I \times U$  é novamente linear, similar àquela da região de pré-ruptura, mas com a tensão aumentando mais rapidamente com a corrente que na região não-linear. As características elétricas desta

região são controladas pela impedância dos grãos de ZnO da microestrutura do varistor. Deste modo, os dopantes conhecidos como controladores da resistividade elétrica dos grãos de ZnO (tais como Al e Ga, por exemplo) exercem grande influência sobre o comportamento elétrico nesta região [13, 14]. Novamente, essa região é altamente afetada pela temperatura.

Para caracterizar adequadamente um varistor à base de ZnO é desejável a determinação da curva  $I \times U$  englobando as três regiões anteriormente consideradas. Entretanto, em virtude da ampla faixa de corrente elétrica envolvida, não é possível o uso das mesmas técnicas de medição para as três regiões. Usualmente as características  $I \times U$  abaixo de  $100 \text{ mA/cm}^2$  são obtidas em corrente contínua ou em corrente alternada com frequência igual a 60 Hz; e aquelas acima de  $1 \text{ A/cm}^2$  são determinadas usando-se uma corrente de impulso com uma forma de onda resultante de um tempo de ascensão até o pico de  $8 \mu\text{s}$  e um tempo de decaimento, até a metade do valor do pico, de  $20 \mu\text{s}$ , conhecida como onda  $8 \times 20 \mu\text{s}$  [43].

Tendo por objetivo a utilização de um varistor numa dada aplicação, além da curva  $I \times U$  é necessário a determinação de alguns parâmetros que estão associados com as regiões da referida curva e desempenham diversas funções no projeto e operação destes protetores contra sobretensões. De um modo geral, e em particular no âmbito desta tese, os parâmetros que se seguem serão considerados como os "parâmetros que denotam o desempenho de um varistor", doravante referidos como *parâmetros de desempenho* de um varistor, dentre os quais alguns serão utilizados para a caracterização das cerâmicas varistoras produzidas e avaliadas nesta tese.

Um varistor ideal deve possuir um elevado *coeficiente de não-linearidade*, uma faixa de tensão normal de operação satisfatória, uma *tensão de ruptura* adequada à aplicação que se destina, um baixo valor da *corrente de fuga*, uma vida útil longa, uma alta capacidade de absorver energia, além de um tempo de resposta extremamente pequeno. Na prática, freqüentemente, trabalha-se com um certo grau de compromisso entre estes vários requisitos. Segue-se uma descrição mais detalhada destes parâmetros e suas funções.

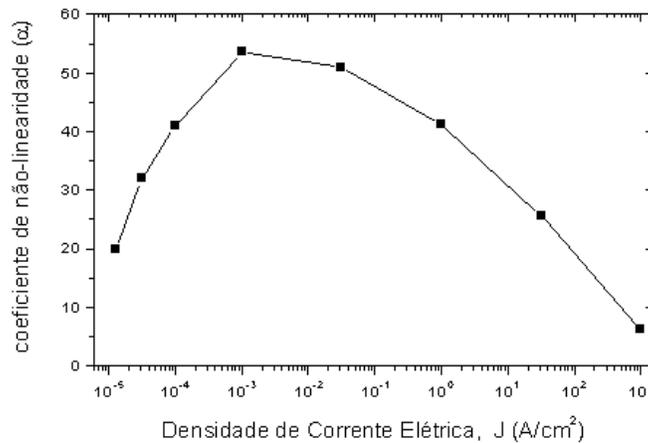
#### a) Coeficiente de não-linearidade

O parâmetro mais significativo (porquanto denota o próprio caráter não-linear do processo condutivo que tem lugar na estrutura deste dispositivo e, como se verá adiante, está intrinsecamente relacionado ao nível de proteção que um varistor pode oferecer) de

um varistor é o seu coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ), o qual é o recíproco da inclinação da curva I x U (ou da J x E), na região não-linear, sendo dado por

$$\alpha = \frac{d[\log(I)]}{d[\log(U)]} \quad (3).$$

Quanto maior o valor de  $\alpha$  melhor será o varistor. Contudo, a Figura 3 mostra que  $\alpha$  também é dependente da faixa de corrente elétrica considerada. Deste modo, é importante sua determinação com referência explícita a uma faixa de corrente, sobre a qual visa-se empregar o varistor.



**Figura 3** - Dependência do coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em relação à densidade de corrente elétrica (J), (Adaptado da Ref. [7]).

Na prática, o valor de  $\alpha$  é estimado entre dois valores de intensidade de corrente e suas respectivas tensões (ou seja, entre dois pontos da curva I x U da Figura 1), por

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{U_2}{U_1}\right)} = \frac{\log(I_2) - \log(I_1)}{\log(U_2) - \log(U_1)} \quad (4),$$

onde  $U_1$  e  $U_2$  são as tensões elétricas associadas às correntes  $I_1$  e  $I_2$ , respectivamente ( $I_2 > I_1$ ). Assim,  $\alpha$  pode ser obtido a partir de medições puramente elétricas pelo uso da

Equação (4). A faixa mais comumente usada na literatura é entre 1 e 10 mA; mas ela deve ser cuidadosamente escolhida, tendo em vista a aplicação à qual o varistor se destina. Outra forma de se obter o coeficiente  $\alpha$  é através da regressão linear dos dados, da região de ruptura, da curva  $\log(I) \times \log(U)$ , pois neste caso, tem-se que

$$\log(I) = \log(K_1) + \alpha[\log(U)] \quad (5),$$

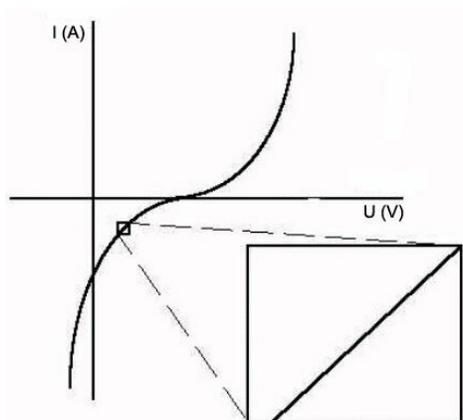
e assim  $\alpha$  é obtido como o coeficiente angular da reta dada pela Equação (5).

Como evidenciado na Figura 4, pode-se aproximar a curva não-linear  $I \times U$  por uma sucessão de segmentos lineares (ôhmicos). Assim, o coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) pode ser definido como a razão entre uma resistência elétrica ( $R$ ), suficientemente pequena, de forma que possa ser considerada linear (ôhmica) e uma resistência elétrica  $R_D$  real (mensurável) não-linear (não-ôhmica); segundo a equação

$$\alpha \equiv \frac{R}{R_D} \quad (6);$$

e portanto,  $\alpha$  é uma medida do grau de afastamento da resistência elétrica do varistor (ou, de modo mais fundamental, de sua resistividade elétrica) em relação a uma resistência elétrica ôhmica (ideal). Para esta resistência ideal ( $R$ ) vale a Lei de Ohm,

$$U = R \cdot I \quad (7).$$



**Figura 4** - Representação mostrando a curva  $I \times U$  não-linear (não-ôhmica) de um varistor como uma sucessão de segmentos lineares infinitesimais (ôhmicos).

Do ponto de vista infinitesimal (considerando algo como um "microvaristor", ou seja, uma pequena região da interface entre dois grãos, tal como representado na Figura 5), pode-se considerar válida a Lei de Ohm para um elemento diferencial de resistência do varistor [75-77], assim, pode-se escrever

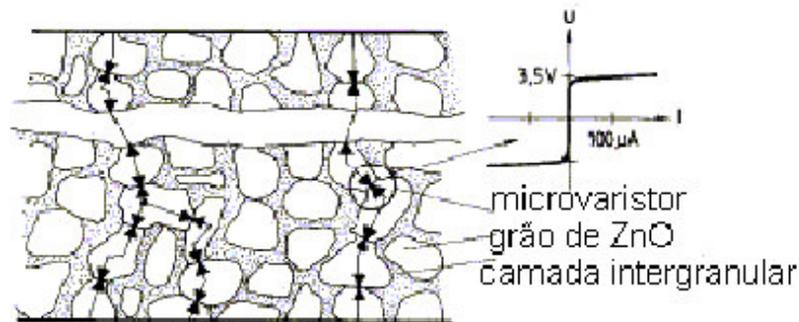
$$dU = R_D \cdot dI \quad (8).$$

Substituindo-se as equações (7) e (8) na definição de  $\alpha$ , Equação (6), obtém-se

$$\alpha = \frac{U/I}{dU/dI} = \frac{U}{I} \cdot \frac{dI}{dU} = \frac{dI}{I} \cdot \frac{U}{dU} \quad (9).$$

Logo,

$$\frac{dI}{I} = \alpha \frac{dU}{U} \quad (10).$$



**Figura 5** - Representação esquemática da microestrutura de uma cerâmica varistora evidenciando que a junção entre dois grãos de ZnO, ou seja, a região de contorno de grão, atua como um "microvaristor", possuindo uma característica elétrica  $I \times U$  não-linear (não-ôhmica), e sugerindo que o comportamento elétrico macroscópico é o resultado do somatório (em série e em paralelo) de muitas destas junções.

Supondo-se uma pequena faixa de corrente de tal forma que se possa considerar  $\alpha$  constante (na verdade, como visto anteriormente na Figura 3,  $\alpha$  é um valor médio); da integração da Equação (10) resulta

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha \cdot \ln\left(\frac{U}{U_0}\right) \quad (11).$$

Então,

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \left(\frac{U}{U_0}\right)^\alpha \quad (12),$$

onde  $I_0$  e  $U_0$  são constantes, sendo que  $U_0$  é a tensão acima da qual espera-se que o varistor entre em ação, cumprindo sua função de proteger circuitos ou equipamentos contra sobretensões, e  $I_0$  é a corrente elétrica correspondente a  $U_0$ . Pode-se agrupar as constantes e se reescrever a Equação (12) da seguinte forma:

$$I = \left(\frac{I_0}{U_0^\alpha}\right) U^\alpha \quad (13).$$

Definindo-se a constante  $K_1$ , que aparece na Equação (1), por

$$K_1 \equiv \left(\frac{I_0}{U_0^\alpha}\right) \quad (14).$$

A Equação (13), finalmente, toma a forma:

$$I = K_1 U^\alpha \quad (15),$$

a qual é a própria Equação (1), que descreve o comportamento do varistor ao longo da região de ruptura. Dessa forma, vê-se que a equação que representa o comportamento

elétrico do varistor decorre da própria definição do coeficiente de não-linearidade. Além disso, por analogia com a Lei de Ohm, o recíproco do parâmetro  $K_1$  corresponde, de fato, a uma *resistência elétrica não-linear*.

O coeficiente não-linear é um parâmetro muito importante para a proteção de equipamentos contra sobretensões. A importância dos varistores à base de ZnO resulta do fato de que eles excedem, em termos do valor de  $\alpha$ , a outros tipos de resistores não-lineares. Assim, enquanto um resistor ôhmico tem  $\alpha = 1$ , um retificador de selênio tem  $\alpha$  compreendido entre 5 e 8, os varistores baseados no SiC têm  $\alpha$  entre 5 e 10, os varistores à base de ZnO apresentam  $\alpha$  na faixa de 20 a 100; sendo que para a maioria das aplicações comerciais  $\alpha$  está na faixa de 25 a 60. Ademais, o valor de  $\alpha$  é afetado pelas condições de temperatura e pressão sob as quais o dispositivo está submetido durante o uso. Com o incremento de ambos, pressão e temperatura, o valor de  $\alpha$  diminui, indicando a necessidade da correta especificação dos varistores em função das condições ambientais sob as quais estes dispositivos serão utilizados. Isto é particularmente importante, no caso dos pára-raios, os quais estão, em geral, submetidos às condições mais severas. Neste caso, a questão da umidade (adsorção de água sobre os discos varistores que compõem o pára-raios, caso o invólucro protetor não seja adequado ou apresente falhas) também se torna decisiva, podendo inclusive levar à destruição do pára-raios [45, 46]. Mesmo as condições geográficas e climáticas devem ser levadas em consideração [78].

Desde o início das pesquisas em cerâmicas varistoras foi notado que o valor de  $\alpha$  decresce com o aumento da densidade de corrente. Isto sempre deve ser levado em consideração para aplicações que envolvam descargas com elevadas densidades de corrente, como é o caso dos pára-raios utilizados na proteção contra descargas atmosféricas. Uma vez que a extensão da região não-linear é determinada pela impedância diferencial entre os contornos de grãos e os grãos de ZnO, uma forma de aumentar esta extensão (diminuindo a amplitude da região de retorno) é, efetivamente, promover a diminuição da resistividade elétrica dos grãos de ZnO mediante uma dopagem seletiva com elementos doadores, tais como Al, Ga ou In. Contudo, estes elementos também provocam uma certa redução do valor de  $\alpha$ ; sendo então necessário um certo grau de compromisso entre o valor de  $\alpha$  e a extensão de ação do varistor [79-81].

### b) Tensão de Ruptura

Todo varistor é caracterizado por uma tensão que marca a transição da região de pré-ruptura para a região de ruptura, conhecida como tensão de ruptura dielétrica ( $U_R$ ), ou tensão de chaveamento. Contudo, devido à falta de severidade desta transição (a qual, num varistor ideal, seria pontual; ou seja, um ponto de inflexão) na curva  $I \times U$  (na prática, a transição é gradual), é muitas vezes, difícil a sua determinação exata. Apesar disto, a partir da Equação (12), especificando-se  $I_0 = 1 \text{ mA}$  e fazendo  $U_R = U_0$ , pode-se obter a tensão de ruptura pelo uso da seguinte equação:

$$U_R = \frac{U}{(1000 \cdot I)^{1/\alpha}} \quad (16),$$

onde  $I$  (em ampères, A) e  $U$  (em volts, V) são, respectivamente, a corrente elétrica e a tensão em qualquer ponto da região não-linear da curva  $I \times U$ , e  $\alpha$  o coeficiente de não-linearidade.

Usando-se a Equação (16) está implícita a escolha da intensidade de corrente elétrica igual a 1 mA para a determinação de  $V_R$ . De fato, esta é a escolha usualmente adotada na literatura e em muitos catálogos de fabricantes. Entretanto, o uso de  $U_R$  não leva em conta o efeito da geometria do dispositivo. Este problema pode ser evitado pelo uso de valores normalizados para tensão e corrente elétrica. Comumente, define-se a intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ , em V/cm) medido numa densidade de corrente ( $J_0$ , em mA/cm<sup>2</sup>) igual a 1 mA/cm<sup>2</sup>; e desta forma, passa-se a trabalhar com dados de  $J \times E$ , como anteriormente mostrado na Figura 1.

Os parâmetros que afetam o valor de  $U_R$  são, principalmente, o tamanho de grão e a espessura do dispositivo. Uma estimativa de  $U_R$  pode ser obtida por

$$U_R = \frac{U_{CG} \cdot h}{d_G} \quad (17),$$

onde  $U_{CG}$  é a tensão média por contorno de grão, apresentando um valor entre 3 e 4 para a maioria dos varistores à base de ZnO [13, 14],  $h$  e  $d_G$  são, respectivamente, a espessura e o tamanho médio de grão do dispositivo. A Equação (17) mostra que  $U_R$  é uma propriedade volumétrica do varistor, e para aumentar o valor de  $U_R$  deve-se

aumentar o tamanho do dispositivo (para um dado tamanho de grão) ou diminuir o tamanho de grão (para um certo tamanho do varistor). Visto que, para uma certa composição química, o tamanho de grão é controlado pelos parâmetros de sinterização (temperatura, tempo, atmosfera) e o tamanho do dispositivo é uma característica de projeto, em geral ditada por fatores externos, e em muitas aplicações tendendo à miniaturização,  $U_R$  pode ser adequadamente controlada através do processamento cerâmico. O aumento do tempo e/ou temperatura de sinterização implica em aumento de  $d_G$ , e portanto, decréscimo em  $U_R$ , ocasionando abaixamento da curva  $I \times U$ . Já o uso de inibidores de crescimento de grão torna possível a produção de cerâmicas varistoras à base de ZnO para as mais diversas faixas de aplicação.

### c) Corrente de Fuga

Os aspectos concernentes à corrente de fuga ( $I_F$ ) em varistores à base de ZnO são de fundamental importância para o projeto e operação desses dispositivos pois estão diretamente relacionados aos problemas de transferência (absorção e dissipação) de calor que neles ocorrem, contribuindo fortemente, em última instância, para a determinação da vida útil do varistor.

Primeiramente, a corrente de fuga determina a quantidade de potência dissipada que o varistor irá apresentar quando permanentemente submetido à tensão normal de operação (tensão nominal) do circuito no qual ele está inserido. Se  $U_n$  for esta tensão nominal e  $I_F$  a corrente de fuga nesta tensão, então a potência dissipada pelo varistor,  $P_D$ , será dada por:

$$P_D = R_v I_F^2 = R_v K_1^2 U_n^{2\alpha} \quad (18),$$

onde  $R_v$  é a resistência elétrica do varistor, nesta tensão  $U_n$ . Além disso, a corrente de fuga irá limitar a magnitude da tensão nominal a que o dispositivo pode ser submetido sem a geração de uma excessiva quantidade de calor devido ao fluxo de  $I_F$ . A necessidade de balancear os valores de  $U_n$  e  $I_F$  é conseqüência, por um lado do desejo de se ter um valor fixo de  $U_n$  estreitamente relacionado com  $U_R$  (na verdade,  $U_R$  deve ser ligeiramente maior que  $U_n$ ), de modo a maximizar a ação protetora do dispositivo, e por outro lado, para manter o varistor distante da condição de descontrolado térmico devido ao

aquecimento excessivo. Para a maioria das aplicações,  $U_n$  é medida entre 70 e 80% do valor de  $U_R$ .

Para aplicações em corrente alternada, a corrente de fuga total ( $I_F$ ), na região de pré-ruptura, é composta por uma corrente resistiva ( $I_R$ ) e uma corrente capacitiva ( $I_C$ ), correspondendo, do ponto de vista fenomenológico, respectivamente, aos aspectos resistivos e capacitivos da região de contorno de grão. Embora a ordem de grandeza destas correntes possa variar muito caso a caso, a componente capacitiva é, em geral, muitas vezes maior que a componente resistiva. Contudo, na região de ruptura, a corrente de fuga é predominantemente resistiva; sendo responsável pelo aquecimento do dispositivo, mediante o Efeito Joule. Os parâmetros que influenciam o valor de  $I_R$  são: composição química do varistor, tensão aplicada, temperatura ambiente e tempo de duração da tensão aplicada.

Na maioria das formulações comerciais para varistores de ZnO o valor de  $I_R$  é elevado e, principalmente em aplicações em altas tensões, a vida útil do dispositivo é limitada pela eficiência (ou a falta dela) com os mecanismos de dissipação de calor atuam. Aliás, este é atualmente um dos principais objetivos da pesquisa em cerâmicas varistoras: reduzir a corrente de fuga e/ou compatibilizá-la com os processos de dissipação de calor em materiais cerâmicos [7, 13, 14, 18, 32, 33]. Quanto à composição química, em geral, dopantes receptores (aceitadores) reduzem a corrente de fuga, ao passo que dopantes doadores conduzem ao aumento de  $I_F$ . Os efeitos da temperatura e tensão sobre  $I_F$ ,  $I_C$  e  $I_R$  são parecidos, com  $I_R$  crescendo mais rapidamente. O efeito do tempo sobre estas correntes (numa dada tensão) é análogo ao efeito da temperatura. Sob elevadas tensões (numa dada temperatura),  $I_F$ ,  $I_C$  e  $I_R$  aumentam com o tempo de aplicação da tensão; contudo, o incremento sobre  $I_R$  é bem mais pronunciado, levando ao aumento da temperatura, de tal forma que, após prolongados períodos de operação sob tais condições pode ocorrer um eventual descontrole térmico do dispositivo. A dependência com o tempo de  $I_R$  é assim o parâmetro mais significativo na determinação da vida útil do varistor [13, 14, 32].

#### d) Vida Útil

A vida útil do varistor está intimamente relacionada com a corrente de fuga. Uma vez que, inexistindo falhas mecânicas e sob condições usuais, a vida útil do varistor será determinada, preponderantemente, pelo valor da componente resistiva da corrente de fuga ( $I_R$ ) e seu comportamento com respeito ao tempo, temperatura e tensão,

conforme visto anteriormente. Com o aumento de  $I_R$  e a conseqüente produção de calor, se este não for adequadamente dissipado, a temperatura do dispositivo irá elevar-se rapidamente. Permanecendo nestas condições, o varistor irá alcançar um estado de descontrole térmico, levando ao colapso térmico do material e ao fim de sua vida útil [82]. Segundo um modelo proposto por Carlson *et al.* [83] um varistor está no fim de sua vida útil quando ele alcança uma densidade limite de potência ( $P_L$ ), definida como o ponto onde a potência gerada ( $P_G$ ) excede a potência dissipada ( $P_E$ ), onde  $P_G$  e  $P_E$  são dadas, respectivamente, por

$$P_G = \frac{1}{2} A_0 h (x E_R) J_R \quad (19),$$

e

$$P_E = \lambda S (T_c - T_c^\infty) = R_T^{-1} (T_c - T_c^\infty) \quad (20);$$

onde  $x E_R = U_n$  é a tensão nominal a que o varistor está submetido,  $J_R$  é a densidade da componente resistiva da corrente de fuga,  $A_0$  e  $h$  são respectivamente, a área de seção reta e a espessura do dispositivo,  $\lambda$  é o coeficiente médio de dissipação de calor do material do varistor,  $R_T$  é a resistência térmica do dispositivo,  $S$  é a área superficial total da peça cerâmica, e  $T_c$  e  $T_c^\infty$  são respectivamente, as temperaturas do varistor e do ambiente externo.  $P_G$  e  $P_E$  são dadas em watts, com  $P_G$  apresentando um crescimento exponencial e  $P_E$  uma dependência linear com a temperatura [82, 83].

Utilizando estas considerações, os referidos autores [83] concluíram que o tempo de vida útil do varistor pode ser estimado por

$$t_v = \left[ \frac{\left( \frac{2P_L A_0}{x E_R} \right) - I_{R0}}{K_T} \right]^2 \quad (21),$$

onde  $I_{R0}$  é o valor inicial da componente resistiva da corrente de fuga, e  $K_T$  um parâmetro complexo que pode ser determinado plotando-se  $I_R$  contra  $\sqrt{t_v}$ , em temperaturas elevadas.

Reciprocamente, a tensão nominal para um varistor com um dado tempo de vida útil pode ser estimada por

$$x = \frac{U_n}{E_R} = \frac{2P_L A_0}{E_R (I_{R0} + K_T \sqrt{t_v})} \quad (22),$$

a qual é útil, por exemplo, na avaliação de pára-raios instalados em linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica.

O aspecto mais significativo deste modelo é que a vida útil do varistor é determinada por um conjunto de parâmetros que se influenciam mutuamente, uns relacionados ao projeto do dispositivo (como  $P_L$  e  $x$ ), enquanto outros estão relacionados com as propriedades do material e ao processamento cerâmico ( $E_R$ ,  $I_{R0}$ ,  $K_T$ ).

#### e) Absorção de Energia

Um varistor pode ser submetido a vários surtos elétricos com diferentes valores de pico, duração e forma de onda. Assim, o varistor não somente deve ser termicamente estável sob condições normais de operação (quando submetido à tensão nominal do sistema), mas também, deve ser capaz de absorver a energia do pulso transitório (quando da incidência de sobretensões) sem provocar uma excessiva elevação da temperatura e de forma compatível com os processos de dissipação de calor reinantes, de modo a prevenir o colapso térmico do dispositivo. Por isso, ao lado do coeficiente de não-linearidade, a capacidade de Absorver Energia ( $F$ , Joule/cm<sup>3</sup>) é de extrema importância para o desempenho do varistor, sendo dada por

$$F = \int_0^t \zeta U_P J dt \quad (23),$$

onde  $\zeta$  é um parâmetro que depende da forma de onda do pico de tensão,  $U_P$  é a magnitude do pico de tensão,  $J$  a densidade de corrente elétrica, e  $t$  o tempo de duração da sobretensão. O fator  $F$  também pode ser visto como

$$F = \frac{[\text{energia absorvida}]}{A_0 \cdot h} \quad (24).$$

Então, a vantagem de um varistor com alta capacidade de absorção de energia torna-se óbvia: o tamanho do dispositivo pode ser bastante reduzido (o que muitas vezes é uma exigência de projeto) quando sua capacidade de absorver energia for aumentada.

A partir de considerações sobre transferência de calor em varistores à base de ZnO, Gupta [14] mostrou que a capacidade de absorver energia pode ser obtida por

$$F = \frac{\rho_r C_p k_B T_1 T_2}{E_{AF}} \cdot \ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (25),$$

onde  $F$  dá a quantidade de energia do pulso transitório que o varistor é capaz de absorver enquanto sua temperatura varia de  $T_1$  a  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), correspondendo a uma variação da corrente de fuga de  $I_1$  a  $I_2$  ( $I_2 > I_1$ ), sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\rho_r$  a densidade média do dispositivo,  $C_p$  é o calor específico médio do dispositivo, e  $E_{AF}$  é a energia de ativação para o aumento da corrente de fuga em função da temperatura.

O trabalho de Lawless *et al.* [84, 85] mostrou que a capacidade do varistor de absorver energia depende de vários parâmetros, tais como densidade, homogeneidade, tamanho de grão, porosidade, e a química de defeitos existente na camada de depleção. Assim, quando se tem um elevado grau de homogeneidade na mistura de pós original, alta uniformidade estrutural, elevada densificação (baixa porosidade), estreita distribuição de tamanho de grão, e uma desejável química de defeitos na camada de depleção (um aspecto apenas qualitativamente conhecido), então as junções grão de ZnO-contorno de grão-grão de ZnO permanecem estáveis mesmo em situações extremas de uso, por um tempo considerável [85].

Por outro lado, condições de processamento inadequadas irão resultar em varistores que apresentarão distribuições de temperatura que variam localmente, de ponto a ponto, no interior do dispositivo. Esta não uniformidade na distribuição de temperaturas provoca flutuações pontuais na densidade de corrente elétrica, resultando num fluxo elevado de corrente através das regiões de menor resistência, isto é, nas regiões que estão em temperaturas elevadas [86], o que poderá levar ao descontrole térmico do dispositivo. Quando este processo se repete várias vezes ao longo de muitos surtos, a estrutura sofre contínua degradação, reduzindo a vida útil e o desempenho do varistor. Este é o reflexo macroscópico resultante da degradação das junções existentes

na região de contornos de grãos em um varistor instável, que tem sido atribuída à existência de componentes metaestáveis (espécies iônicas) influenciando a barreira de potencial. Este processo de degradação é simétrico sob condições de polarização em campos alternados, em ambas as polaridades. Contudo, sob condições de polarização em campos contínuos este tipo de degradação é assimétrica, com a tensão inversa causando maior instabilidade que a tensão direta [13, 14].

#### f) Nível de Proteção

É comum avaliar a eficiência com que um varistor pode restringir sobretensões através de um parâmetro conhecido como Nível de Proteção (NP), que é definido por

$$NP \equiv \frac{U_E}{U_n} \quad (26),$$

onde  $U_E$  é a tensão elétrica associada a uma dada corrente de descarga ( $I_E$ ), caracterizando a sobretensão incidente sobre o varistor, e  $U_n$  é a tensão nominal à qual o varistor está permanentemente submetido (quando não há incidência de surtos), que portanto está associada a corrente de fuga ( $I_F$ ) que flui através do varistor nestas condições. Para relacionar o NP ao coeficiente de não-linearidade pode-se utilizar a Equação (4), fazendo-se  $U_E = U_2$ ,  $U_n = U_1$ ,  $I_E = I_2$  e  $I_F = I_1$ , o que resulta em

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_E}{I_F}\right)}{\log\left(\frac{U_E}{U_n}\right)} \quad (27).$$

Substituindo-se a Equação (26) na Equação (27) e explicitando-se NP obtém-se:

$$NP = \left(\frac{I_E}{I_F}\right)^{1/\alpha} \quad (28).$$

Assim, para um valor fixo de  $\alpha$ , quanto menor for a corrente de fuga do varistor, maior será seu nível de proteção para uma corrente de surto específica. A Equação (28) tem assim grande importância prática.

### g) Fator de Dissipação de Calor

Diretamente relacionado aos problemas de transferência de calor no interior dos varistores que têm-se considerado desde o estudo da corrente de fuga, e constituindo-se num método simples e de fácil execução para avaliação de varistores, propõe-se a análise do fator de dissipação de calor ( $D_c$ ).

Como todo material dielétrico, o corpo cerâmico do varistor (localizado entre os eletrodos), possui a característica de dissipar alguma energia quando sob ação de campos elétricos oscilatórios, como aqueles impostos por correntes alternadas. Estas perdas dielétricas são encontradas na literatura com diferentes nomenclaturas, tais como fator de perdas, fator de dissipação de calor ou simplesmente perdas. Embora diferentes nos fundamentos, estas grandezas se referem, em geral, às mesmas perdas. O campo elétrico aplicado ao varistor irá provocar uma corrente de condução (resistiva), através do corpo do mesmo, e polarizará o material na direção do campo, em sentidos reversíveis, com a frequência do campo aplicado. Esta corrente resistiva irá provocar um aquecimento do material, que será adicionado à dissipação de energia provocada pela periódica reversão do campo elétrico. Além desta corrente resistiva ( $I_R$ ) o material também será percorrido por uma corrente de deslocamento (corrente capacitiva,  $I_C$ ) devido a carga e descarga do mesmo. Num dielétrico ideal esta é a única corrente existente, e não produz aquecimento, mas nos materiais dielétricos reais, como os varistores, sempre haverá alguma dissipação de calor. Estas correntes são as componentes da corrente de fuga ( $I_F$ ), conforme visto anteriormente.

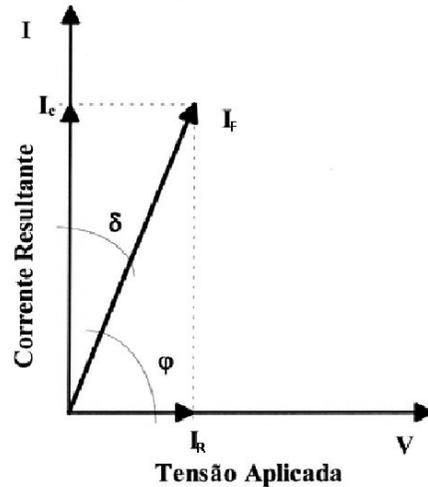
O fator de dissipação de calor ( $D_c$ ) é definido como a razão entre estas duas correntes, conforme a equação

$$D_c \equiv \frac{I_R}{I_C} = \tan(\delta) \quad (29),$$

sendo numericamente igual a tangente do ângulo  $\delta$  (normalmente referido como *ângulo de perdas*) mostrado na Figura 6. Quanto maior o fator de dissipação de calor, maiores serão as perdas dielétricas devido à corrente resistiva, provocando o aquecimento do dispositivo e, como tem sido visto, reduzindo sua eficiência. Em manuais de fabricantes é comum encontrar o fator de dissipação de calor expresso como Fator de Qualidade (FQ) segundo a equação

$$FQ = \frac{1}{D_C} = \frac{I_C}{I_R} \quad (30).$$

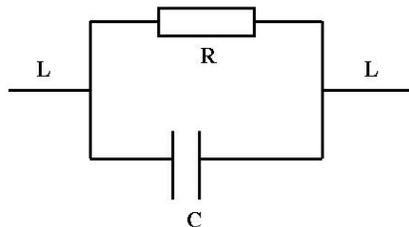
Assim, quanto maior for  $I_R$ , menores serão a qualidade e a confiabilidade do dispositivo.



**Figura 6** - Diagrama mostrando as componentes resistiva e capacitiva da corrente de fuga num varistor e o ângulo de perdas ( $\delta$ ).

#### h) Tempo de Resposta

Certas limitações no desempenho de um varistor são consequência de suas propriedades secundárias, resultantes da forma como ele é utilizado. Existe uma capacitância ( $C$ ) associada aos eletrodos, uma indutância ( $L$ ) devido ao comprimento de seus fios condutores e à área de seus eletrodos. Assim, um varistor, como um todo, equivale ao circuito mostrado na Figura 7.



**Figura 7** - Circuito equivalente a um varistor, associando uma resistência ( $R$ ), a uma capacitância ( $C$ ) e aos efeitos indutivos ( $L$ ) devido ao comprimento dos conectores.

A eficiência com que um varistor absorve o transitório de tensão, que pode ocorrer acidentalmente, em uma estação de suprimento ou distribuição de energia, por exemplo, depende da sua velocidade de resposta, sendo determinada pelo tempo de resposta ( $t_r$ ) do varistor. Este tempo de resposta, para materiais sensíveis à tensão, é geralmente adequado, tipicamente na faixa de 5 a 20 ns [1]. A capacitância em paralelo com o varistor irá parcialmente absorver o transitório e retardar o pico de tensão, mas isto não produzirá um efeito significativo na proteção do equipamento ou circuito a jusante. A indutância pode ter um efeito importante, pois o tempo de desenvolvimento do transitório resulta na presença de componentes de tensão de alta frequência, de maneira que a impedância devida à uma pequena indutância em série com o varistor torna-se significativa, atuando no sentido de aumentar o tempo de resposta do varistor. Assim, esta indutância deve ser limitada; o que implica no fato de que o comprimento dos fios condutores conectados ao varistor deve ser o menor possível, de modo que a indutância não limite o tempo de resposta [69, 87].

### **2.3 Características Físico-Químicas e Mecanismos de Transporte**

O óxido de zinco (ZnO) é um material conhecido desde a Idade do Bronze [88]; sendo encontrado na natureza como o mineral zincita (óxido de zinco de ocorrência natural, geralmente associado ao berílio, cálcio, manganês, e ao ferro) que foi altamente explorado para obtenção do ZnO [89], antes do início da sua obtenção industrial mediante o conhecido *Processo Francês*, o qual consiste na vaporização do zinco metálico dentro de uma câmara apropriada, através de aquecimento externo; sendo que o vapor obtido passa por um forno onde é oxidado, produzindo o fino pó de ZnO; este é coletado por filtração, selecionado e empacotado [90]. O ZnO encontra emprego em diversos setores, tais como a produção de cosméticos e fármacos, a indústria cerâmica tradicional, e principalmente, na indústria de tintas e pigmentos, além da fabricação de varistores [90].

Atualmente, tem-se plena consciência de que o óxido de zinco é um composto não estequiométrico. Contudo, o reconhecimento desta característica que, de resto, é muito comum em substâncias inorgânicas, faz parte de um dos mais controvertidos capítulos da história da Química Moderna; aquele que estabeleceu as bases para o conceito de "não estequiometria" e substâncias e compostos não estequiométricos, influenciando sobremaneira as teorias de ligação química em substâncias de caráter iônico predominante e as concepções e desenvolvimentos acerca do papel dos defeitos químico-estruturais sobre a estrutura e propriedades dos materiais [91, 92]. Concepções estas que têm apresentado seus maiores desenvolvimentos, e encontrado diversas aplicações tecnológicas, nos últimos sessenta anos [93, 94].

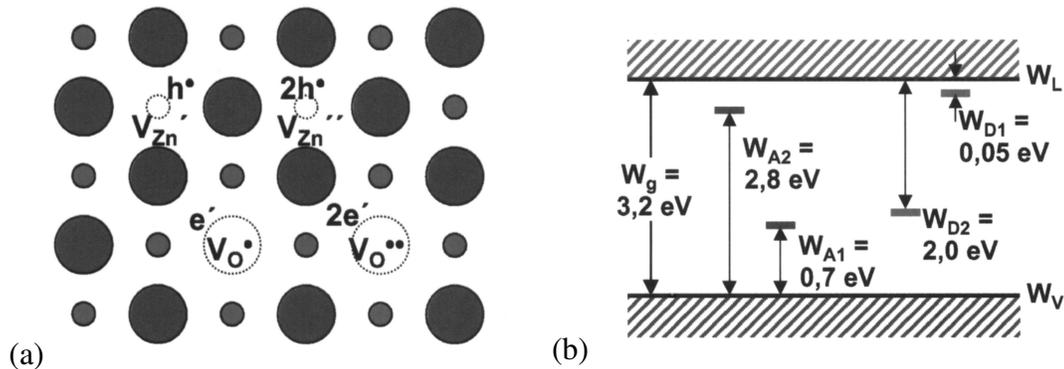
De fato, no início do século XIX, o óxido de zinco estava no centro de uma controvérsia envolvendo os químicos franceses Claude Berthollet e Joseph Proust [91, 95]. Berthollet afirmava que o ZnO poderia ser produzido apresentando várias relações zinco/oxigênio (e não apenas a relação estequiométrica de 1 mol de Zn para 1 mol de O), dependendo das quantidades relativas usadas destes elementos (em outras palavras, Berthollet assegurava que o óxido de zinco é um composto não estequiométrico, ou, na linguagem da época, uma "substância de estequiometria variável"), ao passo que Proust mostrou que não havia diferenças detectáveis na composição química do ZnO, mesmo que tivessem sido preparados de diferentes maneiras. Na época, a posição de Proust prevaleceu, uma vez que, segundo as palavras de Greenwood [95], "estava essencialmente firmada sobre uma fé inabalável na aplicação geral das Leis de Dalton acerca das combinações químicas e numa exagerada devoção ao conceito de molécula, como algo estático e imutável"; tornando-se assim uma das grandes conquistas da aplicação da teoria atômica de John Dalton, que se baseava firmemente na lei da composição definida.

Entretanto, o que não foi levado em consideração na época, é que os estudos que resultaram no estabelecimento da teoria atômica de Dalton e no conceito de molécula, baseavam-se somente em experiências envolvendo gases simples, os quais sempre se combinavam em proporções fixas. Verificou-se depois que isto não ocorria com muitos sólidos inorgânicos. Mas, o subsequente e extraordinário sucesso da química orgânica (e de seu sustentáculo teórico, a Teoria da Valência), com seus compostos moleculares nos quais o carbono apresenta uma valência constante e igual a quatro, praticamente levou as "concepções não estequiométricas" ao ostracismo.

Ironicamente, hoje sabe-se que Berthollet estava correto ao sustentar que, de fato, o óxido de zinco podia ser preparado com composições variando desde ZnO (1 mol de zinco : 1 mol de oxigênio) até  $Zn_{1,0003}O_{1,0000}$  (1,0003 mol de zinco : 1,0000 mol de oxigênio); além disso, variações entre estes extremos são sempre encontradas no material ZnO. Além da "oposição implacável", as técnicas analíticas da época é que eram incapazes de detectar uma quantidade extra de 0,03 por cento de zinco atômico no ZnO rico em zinco. Com efeito, hoje se reconhece que a variabilidade da valência de um átomo é uma situação muito mais comum que a sua constância.

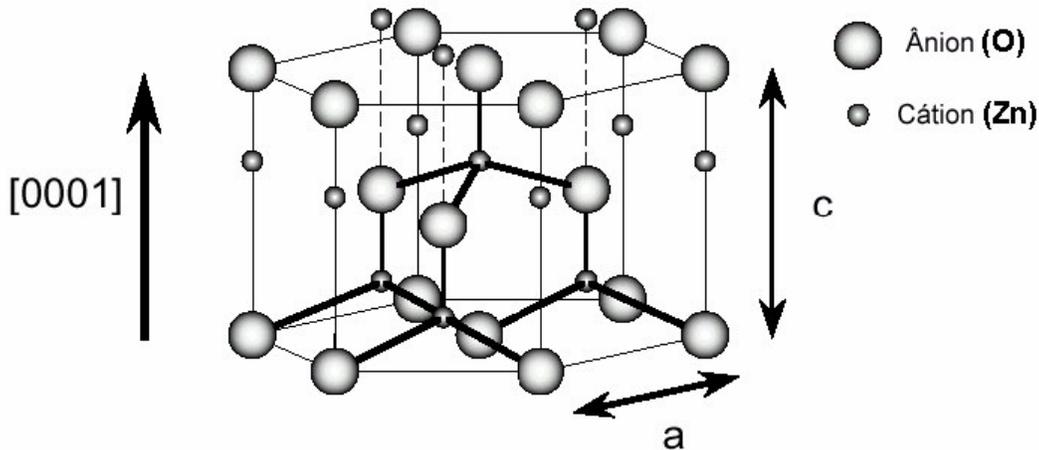
Paradoxalmente, a utilização do ZnO como base dos varistores de maior uso na atualidade provém justamente da sua não estequiometria. Hoje se diz que o ZnO é um composto não estequiométrico com excesso de zinco (ou, com deficiência de oxigênio). Neste óxido, os átomos extras de zinco podem estar preenchendo alguns dos interstícios do reticulado cristalino do ZnO, e isto altera significativamente as propriedades do composto:  $Zn_{1,0000}O_{1,0000}$  é branco e eletricamente isolante, enquanto que o  $Zn_{1,0003}O_{1,0000}$  é de cor laranja e um material semiconductor. A semicondutividade provém do fato de que alguns átomos intersticiais de zinco perdem um ou dois elétrons, através de processos de ionização termicamente estimulada, os quais se tornam deslocalizados, afetando a estrutura de bandas de energia do composto, reduzindo o intervalo de energia proibida entre o topo da banda de valência e o início da banda de condução. O efeito da não estequiometria é assim, introduzir níveis doadores abaixo da banda de condução, tornando o material um semiconductor do tipo n (os portadores de carga majoritários são elétrons) [95-98]. Ou seja, a simples existência dos defeitos intrínsecos ao ZnO (vacâncias de oxigênio e espécies de zinco intersticiais) é suficiente para produzir um nível de dopagem do tipo n a cerca de 0,01-0,05 eV abaixo da banda de condução [95]. As propriedades eletrônicas, fotoluminescentes, fotocondutivas e de absorção refletem o efeito dos defeitos nativos (intrínsecos) sobre a estrutura de bandas de energia do ZnO e podem ser modificadas ou aperfeiçoadas através da dopagem (introdução controlada de impurezas), a qual resulta na formação de defeitos pontuais extrínsecos (induzidos) [95, 97, 99]. A Figura 8(a) apresenta, de forma esquemática, a estrutura do ZnO, evidenciando as vacâncias de zinco e de oxigênio, bem como os elétrons e lacunas (buracos eletrônicos) que ocorrem nesta estrutura como um resultado da existência dos defeitos intrínsecos e que pode ser incrementada mediante a dopagem do ZnO (produzindo defeitos extrínsecos). Adicionalmente, mostra-se, na Figura 8(b), a ação destes defeitos (intrínsecos ou extrínsecos) sobre a estrutura de bandas energéticas do

ZnO, possibilitando o controle do caráter semiconductor conforme a aplicação que se destina.



**Figura 8** - (a) Representação esquemática da estrutura do ZnO, evidenciando as vacâncias de zinco e de oxigênio e os elétrons e lacunas (os círculos maiores representam os íons  $O^{2-}$  e os menores os íons  $Zn^{2+}$ ); (b) representação acerca da influência dos defeitos (intrínsecos e extrínsecos) sobre a estrutura de bandas energéticas do ZnO ( $W$  designa um nível energético;  $W_V$  e  $W_L$  são, respectivamente, os níveis energéticos das bandas de valência e de condução).

O ZnO apresenta uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita, que não possui um grau de empacotamento muito elevado; compreendendo os íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) e zinco ( $Zn^{2+}$ ) tetraedricamente coordenados, conforme mostrado na Figura 9, consistindo de tetraedros de  $ZnO_4$  mono-orientados. Nesta estrutura, os elétrons d do Zn estão hibridizados com os elétrons p do O e camadas ocupadas pelos átomos de Zn alternam-se com camadas ocupadas por átomos de O [95-97]. Os seus tetraedros se arranjam na estrutura hexagonal deixando aproximadamente 66% do volume do reticulado cristalino vazio (a metade dos interstícios tetraédricos e todos os interstícios octaédricos estão vazios, na estrutura do ZnO) [97]. A estrutura tipo wurtzita é bastante comum, sendo encontrada em muitos outros materiais inorgânicos, como AgI, BeO, MgTe, CuBr, entre outros. A Tabela 2 resume as principais propriedades físico-químicas e cristalográficas características do ZnO.



**Figura 9** - Estrutura do ZnO, mostrando os ânions ( $O^{2-}$ ) e os cátions ( $Zn^{2+}$ ); evidenciando ainda, a coordenação tetraédrica entre estes íons e os espaços vazios do reticulado cristalino.

Devido à grande diferença entre os tamanhos dos íons  $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$ , os cristais de ZnO apresentam espaços abertos relativamente grandes. Estes espaços vazios desempenham um papel importante, senão central, no estabelecimento de muitas propriedades físico-químicas do ZnO; em especial, estes espaços comportam diversos tipos de átomos em solução sólida, impurezas, contaminantes ou dopantes, o que proporciona considerável incremento na geração de defeitos e propicia a difusão de espécies atômicas e iônicas pelos interstícios da rede cristalina. Mesmo os processos de migração de átomos do próprio ZnO (intrínsecos) através dos interstícios do reticulado cristalino são capazes de gerar defeitos, denominados *defeitos nativos* ou *intrínsecos*.

Como visto anteriormente, a presença de defeitos nativos na estrutura cristalina do ZnO caracteriza-o como um semicondutor não estequiométrico do tipo n com excesso de zinco (um semicondutor composto pertencente à família II-VI). A não estequiometria do ZnO é devida tanto à perda de oxigênio com formação da respectiva vacância, como ao posicionamento de zinco nos interstícios do reticulado deixando em seu lugar vacâncias de zinco. Contudo, não existe um consenso na literatura acerca de qual destes defeitos é predominante. Estudos de difusão iônica propõem a predominância do zinco metálico intersticial, ao passo que estudos de cinética de reação sugerem a preponderância das vacâncias de oxigênio [99-101].

Embora as ligações químicas entre os átomos de zinco e de oxigênio apresentem um caráter iônico predominante (segundo o critério de Pauling a ligação Zn–O é 54,6% iônica), o seu caráter covalente parcial não pode ser negligenciado (45,4%) pois é significativo e fundamental para explicar a semicondutividade e o comportamento piezoelétrico dos cristais de ZnO [97, 102].

**Tabela 2** - Principais Características Físico-Químicas e Cristalográficas do ZnO.

Zinco (Zn): [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	Intervalo de Banda Proibida: 3,2 eV
Oxigênio (O): [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	Índice de Refração: 2,008
Raio iônico do cátion Zn <sup>2+</sup> : 0,074 nm	Constante dielétrica estática: 8,656
Raio iônico do ânion O <sup>2-</sup> : 0,140 nm	Condutividade Térmica: 0,6 - 1,2 W/m K
Peso Molecular (ZnO): 81,376 g/gmol	Sistema Cristalino: Hexagonal
Temperatura de Fusão: (1975 ± 25)°C	Grupo Espacial: P6 <sub>3</sub> mc
Densidade Teórica (média): 5,61 g/cm <sup>3</sup>	Parâmetros da Rede Cristalina a 300 K
Módulo de Young: 124 GPa	a = 0,32495 nm
Dureza Vickers: (2,3 ± 1,0) GPa	c = 0,52069 nm
Razão a/c = 1,602 (uma estrutura hexagonal ideal apresenta a/c = 1,633)	

Fontes: [8, 92, 95, 102]

A partir de estudos acerca da influência da temperatura, pressão parcial de oxigênio e dopagem com óxidos de metais com valência diferente daquela apresentada pelo zinco no ZnO, chegou-se a conclusão de que as propriedades semicondutoras do ZnO são dependentes dos tipos de defeitos presentes em sua microestrutura [102-104]. De fato, os processos básicos para a difusão em sólidos iônicos requerem a presença de defeitos (ou imperfeições, no sentido cristalográfico) pontuais na estrutura cristalina do material. A condutividade (ou seu recíproco, a resistividade) está portanto, estritamente relacionada com a existência destes defeitos, os quais são de quatro tipos básicos: vacâncias catiônicas ou aniônicas, cátions ou ânions intersticiais [14, 104]. A nomenclatura para defeitos, segundo Kröger e Vink [103, 105] é mostrada na Tabela 3, e será utilizada adiante nesta tese, além de constar da lista de símbolos apresentada no início da presente tese.

**Tabela 3** - Nomenclatura para defeitos cristalinos segundo Kröger e Vink.

Símbolo	Definição <sup>†</sup>	Ex. <sup>o</sup>
$M_M^x$	Cátion num sítio regular do reticulado cristalino	$Zn_{Zn}^x$
$X_X^x$	Ânion num sítio regular do reticulado cristalino	$O_O^x$
$V_M^x$	Vacância Catiônica	$V_{Zn}^x$
$V_M'$	Vacância Catiônica monoionizada	$V_{Zn}'$
$V_M''$	Vacância Catiônica duplamente ionizada	$V_{Zn}''$
$M_i^x$	Cátion num sítio intersticial (posição intersticial)	$Zn_i^x$
$M_i^{\bullet\bullet}$	Cátion intersticial duplamente ionizado	$Zn_i^{\bullet\bullet}$
$X_i^x$	Ânion num sítio intersticial (posição intersticial)	$O_i^x$
$X_i''$	Ânion intersticial duplamente ionizado	$O_i''$
$V_X^x$	Vacância Aniônica	$V_O^x$
$V_X^{\bullet}$	Vacância Aniônica monoionizada	$V_O^{\bullet}$
$V_X^{\bullet\bullet}$	Vacância Aniônica duplamente ionizada	$V_O^{\bullet\bullet}$

Fonte: [103, 105].

† - definidas para reticulados do tipo MO.

o - exemplo para o óxido de zinco (ZnO).

Como dito anteriormente, ZnO puro é um semicondutor não estequiométrico do tipo n, com um comportamento elétrico  $I \times U$  praticamente linear (ZnO puro altamente densificado ou o contato grão-grão já apresenta um  $\alpha$  ligeiramente maior que a unidade, provavelmente em razão do perfil de defeitos intrínsecos) [95, 99]. A dopagem com diversos óxidos aditivos é utilizada para torná-lo não-linear e incrementar as propriedades desejáveis para um varistor. A incorporação destes óxidos produz defeitos químico-estruturais, que se formam tanto nos grãos de ZnO quanto nos contornos de grãos, com defeitos doadores dominando a camada de depleção e defeitos receptores predominando na interface dos contornos de grãos. Selin *et al.* [106] foram os primeiros a desenvolver um modelo de defeitos para varistores convencionais à base de ZnO, o qual considera o papel do oxigênio no desenvolvimento do comportamento não-linear do ZnO. Os tipos relevantes de defeitos, segundo o referido trabalho, são:  $V_{Zn}'$ ,  $V_{Zn}''$ ,  $V_O^{\bullet}$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $Zn_i^{\bullet}$ ,  $Zn_i^{\bullet\bullet}$ ,  $D_{Zn}^{\bullet}$  e  $D_i'$ , onde os dois últimos símbolos representam, respectivamente, todos os átomos doadores e receptores incorporados mediante dopagem.

A partir de um estudo de equilíbrio de defeitos no ZnO, Einzinger [107] demonstrou que uma barreira de potencial induzida por defeitos pode ser formada em

conseqüência da migração desproporcional de defeitos em direção aos contornos de grãos, sem a exigência de uma camada intergranular separando fisicamente os grãos de ZnO, em acordo com o tipo de barreira de potencial que havia sido proposto por Matsuoka [108], já visto na seção sobre mecanismos de condução elétrica. Neste trabalho foi mostrado que com uma substancial dopagem doadora ( $D_{Zn}^{\bullet} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) os contornos de grãos tornam-se ricos em vacâncias de zinco ( $V_{Zn}^x$ , de caráter receptor) e pobre em vacâncias de oxigênio ( $V_O^x$ , de caráter doador) durante o resfriamento a partir das elevadas temperaturas de sinterização no processo de fabricação dos varistores. Este tipo de dopagem resulta num excesso de  $V_{Zn}^x$  e um déficit de  $V_O^x$  nos contornos de grãos, causando o aparecimento de uma barreira de potencial com cerca de 0,8 eV de altura na camada de depleção e, efetivamente, elimina a necessidade da existência de uma camada intergranular isolando os grãos de ZnO. O efeito de uma dopagem doadora sobre  $V_{Zn}^x$  e  $V_O^x$  foi também investigado por Schwing *et al.* [109] e Sukkar *et al.* [110]. A partir destes estudos, a química de varistores à base de ZnO pode ser resumida como se segue: (1) que existe uma separação de cargas (polarização) nos contornos de grãos, em conseqüência do resfriamento a partir da temperatura de sinterização; (2) que as concentrações de defeitos doadores intrínsecos ( $V_O^{\bullet}$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $Zn_i^{\bullet}$ ,  $Zn_i^{\bullet\bullet}$ ) e de receptores ( $V_{Zn}'$ ,  $V_{Zn}''$ ) sofrem, respectivamente, decréscimo e aumento, na região de contornos de grãos, na presença de doadores externos de alta eficiência ( $D_{Zn}^{\bullet}$ ); (3) e que as regiões próximas aos contornos de grãos são significativamente exauridas de elétrons móveis, quando comparadas com o cerne dos grãos de ZnO, onde a concentração eletrônica é maior. Estas conclusões, quando combinadas com estudos sobre o fenômeno da instabilidade físico-química dos varistores à base de ZnO, têm conduzido ao aperfeiçoamento dos modelos de defeitos químicos para estes varistores, com aplicações, especialmente, no que diz respeito à explicação dos mecanismos de transporte de carga e de massa que ocorrem nestes dispositivos e na degradação destes varistores, proporcionando inclusive meios de atenuá-la, como será visto adiante.

As questões relativas aos mecanismos de condução elétrica existentes em varistores à base de ZnO (e em outros materiais policristalinos) constituem um problema físico de extrema complexidade, e em muitos aspectos este permanece um problema em aberto. Hoje, há um consenso na literatura de que o comportamento elétrico de um varistor tem origem em fenômenos que ocorrem nos contornos de grão

destes semicondutores cerâmicos policristalinos [13, 14, 47]. Mais especificamente, trata-se da existência de barreiras de potencial elétrico que se formam na região de contornos de grãos. Esta é uma região extremamente rica em defeitos químicos e estruturais; e estes defeitos alteram significativamente os estados eletrônicos, níveis e faixas de energia nesta região dos materiais semicondutores, como é o caso do ZnO. Em consequência, o contorno de grão possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos, e portanto uma densidade de estados eletrônicos também diferente daquela existente nos grãos. Estabelecem-se assim gradientes de energia e de potencial eletrostático (resultante da micro-polarização de cargas) entre elementos infinitesimais da região de contornos de grãos, que dão origem à barreira de potencial elétrico e influenciam a mobilidade dos portadores de carga nestes materiais [111, 112]. Deste modo, a base para o entendimento do comportamento varistor é o fato de que o movimento dos portadores de carga majoritários (elétrons, no caso do ZnO) através dos contornos de grãos eletricamente carregados é dependente da tensão elétrica (das barreiras de potencial elétrico naquelas regiões).

Desde o início do desenvolvimento dos varistores à base de ZnO diversos modelos têm sido propostos para explicar o mecanismo de condução elétrica que dá origem ao comportamento macroscópico destes dispositivos. Em geral, estes modelos envolvem emissão termoiônica, tunelamento, emissão de campo e limite de carga espacial, e são oriundos da modelagem de fenômenos eletro-quânticos em semicondutores elementares de elevada pureza, tais como o silício (Si) e o germânio (Ge). Isto é, o fenômeno de junção observado nestes semicondutores monocristalinos foi estendido para tentar explicar o mecanismo condutivo em varistores. Contudo, em contraste com aqueles semicondutores elementares, os quais apresentando pureza elevada, são relativamente livres de defeitos, os varistores de ZnO não apresentam planos cristalográficos bem definidos, mas sim, exibem alta variabilidade e elevado grau de desordem microestrutural, tanto intrínseca quanto induzida por impurezas, característica típica de contornos de grão em sólidos policristalinos, além de apresentarem altas concentrações de defeitos e considerável anisotropia entre as direções radial e axial do reticulado cristalino [95, 97]. A situação torna-se ainda mais complicada pois as propriedades elétricas do ZnO puro são sensíveis à presença dos defeitos intrínsecos, especialmente vacâncias de oxigênio e espécies de zinco intersticiais, bem como concentrações mínimas de certos dopantes, tais como o alumínio, por exemplo [13, 14, 113].

Em virtude dessas considerações, os modelos de faixas energéticas têm apresentado dificuldades em correlacionar a física dos varistores (levando em conta aspectos microestruturais, composição química e processamento) com o comportamento elétrico macroscópico do dispositivo, limitando a capacidade de previsão destes modelos com respeito à melhoria das propriedades varistoras; o que tem sido conduzido de forma empírica, e mais recentemente, pelo desenvolvimento de modelos de defeitos químico-estruturais para a região de contornos de grão. Não obstante suas limitações, os modelos de faixa de energia possibilitaram um aumento considerável do conhecimento acerca da física dos varistores. Assim, se estabeleceu que o Modelo da Dupla Barreira do tipo Schottky (MDBS) é adequado para explicar o comportamento do varistor na região de pré-ruptura e sua dependência com a temperatura, bem como algumas características da região de retorno. Entretanto, este modelo, baseado somente no transporte eletrônico através da barreira de potencial, não explica muitos aspectos relacionados à elevada não-linearidade dos varistores, nem a questão da degradação dos mesmos.

Diversos aperfeiçoamentos [67, 114-117] no MDBS tentaram dar conta dessas características cruciais dos varistores, sendo que o trabalho de Pike *et al.* [118, 119] mostrou-se mais promissor. Este estudo evidenciou que na região de contorno de grão, quando submetida a campos elétricos elevados, outro fenômeno (além do transporte eletrônico) parece ocorrer, a saber, a geração de portadores minoritários (lacunas) devido à ação de elétrons excitados na região de depleção. Este processo de não-equilíbrio pode ser assim resumido: sob a influência de campos elétricos muito elevados alguns elétrons que atravessam a barreira de potencial adquirem energia cinética suficientemente alta para provocar a criação de portadores minoritários pela ionização por impacto sobre íons receptores de estados de valência múltipla no interior da camada de depleção (a maioria dos elétrons que atravessa a barreira de potencial não participa deste processo, pois através de um processo térmico, emitem fônons óticos, dissipando calor que pode ser visualizado por espectroscopia na região do infravermelho). Os portadores minoritários assim gerados sofrem retrodifusão na região de contorno de grão, sob a influência do campo elétrico, e compensam em parte as cargas negativas (elétrons) aprisionadas. Desta forma então a altura da barreira de potencial sofre redução por meio do próprio fluxo de elétrons através dela. Este processo retroalimentado de ionização por impacto resulta num alto grau de não-linearidade no transporte de cargas elétricas através dos contornos de grãos,

provocando elevação do coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ). Em essência, este processo é um *efeito de avalanche*, embora o mecanismo específico não seja idêntico àquele existente em diodos [120-122]. Este modelo prevê que existe uma densidade crítica de dopagem, da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , acima da qual a intensidade do campo elétrico (local) excede o valor de 0,3-0,4 MV/cm, o que é necessário para que o transporte de cargas se torne influenciado pela ação do campo e o efeito de avalanche ocorra. Embora esta seja uma previsão teórica, o valor crítico de dopagem está em concordância com a densidade eletrônica existente em varistores comerciais [13, 14]. Em níveis inferiores de dopagem, a intensidade do campo elétrico nos contornos de grão não é suficiente para provocar ionização por impacto, o que tem sido comprovado por técnicas de eletroluminescência [119].

Uma limitação dos modelos derivados do MDBS é que ele está relacionado apenas com a descrição do transporte eletrônico através de um contorno de grão individual. Contudo, varistores são materiais policristalinos contendo um imenso número de contornos de grãos individuais, cada qual podendo apresentar diferentes características. Este fato conduz, necessariamente, a um fluxo percolativo de corrente elétrica no interior dos varistores. Ademais, pelo fato de que varistores apresentam comportamento elétrico não-linear, a diferença de potencial eletrostático através de um único contorno de grão não é linearmente dependente da tensão aplicada ao dispositivo como um todo; ainda mais que as cargas elétricas efetivas dos defeitos localizados no contornos de grãos contribuem para deformar o campo elétrico local. Estes efeitos de população (múltiplos grãos) e a contribuição dos defeitos limitam o sucesso do MDBS e seus congêneres, favorecendo o aparecimento e evolução dos modelos baseados em defeitos químicos, os quais têm importante papel no entendimento das questões relativas à estabilidade e degradação dos varistores. Na verdade, no trabalho de modelagem dos fenômenos elétricos que ocorrem nas cerâmicas policristalinas utiliza-se uma superposição de modelos, de forma a tirar proveito das melhores características de cada um, e somar esforços com o objetivo de melhor compreender o comportamento destes materiais.

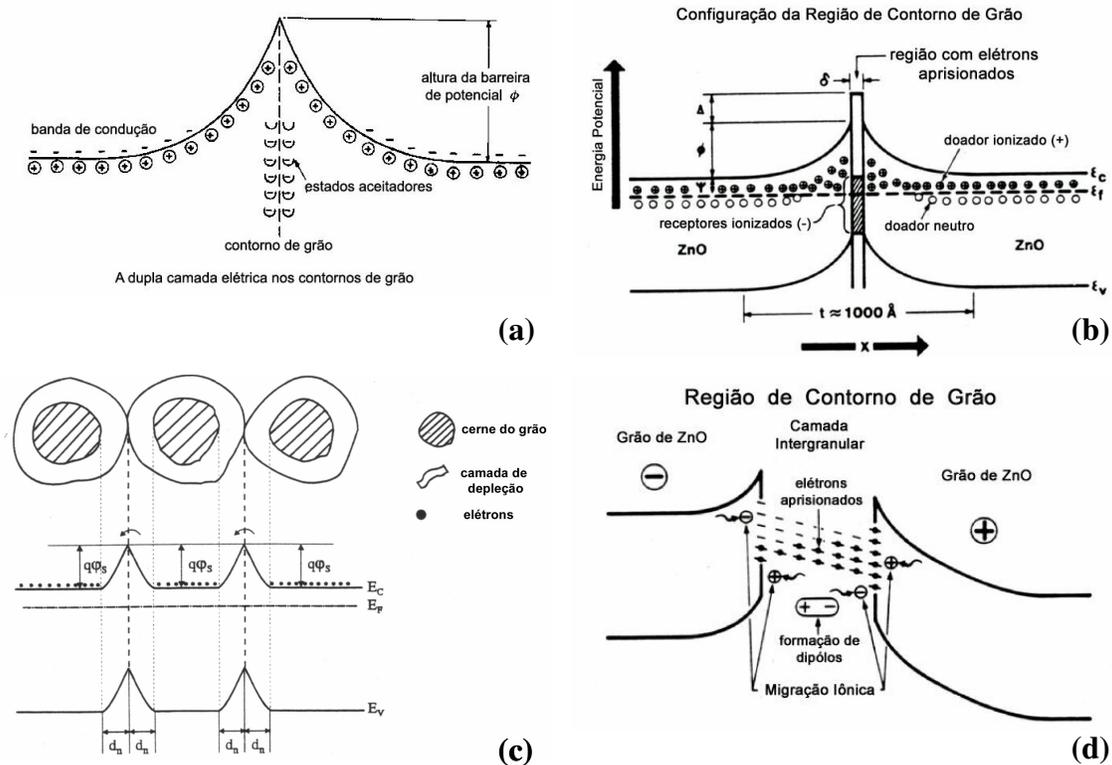
Como resultado dos progressos obtidos, é agora reconhecido que a não-linearidade dos varistores é um fenômeno de contorno de grão, onde uma barreira de potencial elétrico para os portadores de carga é formada na camada de depleção dos grãos adjacentes. Como visto anteriormente, a barreira Schottky tem sido considerada como o tipo de barreira de potencial existente na região de contorno de grão em

varistores à base de ZnO. Inicialmente acreditava-se que a condução fosse governada por uma camada intergranular altamente resistiva, formada nos contornos dos grãos (que no caso dos varistores convencionais, é composta pelo óxido de bismuto que, durante a sinterização, forma uma rede tridimensional contínua isolando os grãos de ZnO uns dos outros; papel que nos varistores de ZnO que não possuem o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é executado pelos óxidos de terras-raras) [7, 9, 10, 123, 124]. No entanto, estudos das propriedades desta fase isolada foram inconclusivos [117, 125]. De fato, estudos posteriores [126-130] mostraram que para a formação da barreira de potencial não é necessário a existência de uma separação física (ou seja, de uma camada intergranular eletricamente isolante) entre os grãos de ZnO. Ademais, estudos sobre a evolução da capacitância em campos elétricos de baixa intensidade [131-134] mostraram que a altura média da barreira de potencial está entre 0,5 e 1,2 eV. Com base nestas observações, o diagrama de faixas de energia, no equilíbrio, para os contatos entre os grãos de ZnO foi associado a um modelo constituído por uma dupla barreira do tipo Schottky com uma camada de depleção de determinada largura. Por outro lado, a condição de neutralidade elétrica do material impõe a existência de cargas de sinal negativo na interface dos contornos de grãos (elétrons aprisionados) compensando as cargas positivas na camada de depleção, nos grãos, em ambos os lados da interface. Esta polarização provoca uma diferença de potencial elétrico de contato, dando origem à barreira de potencial.

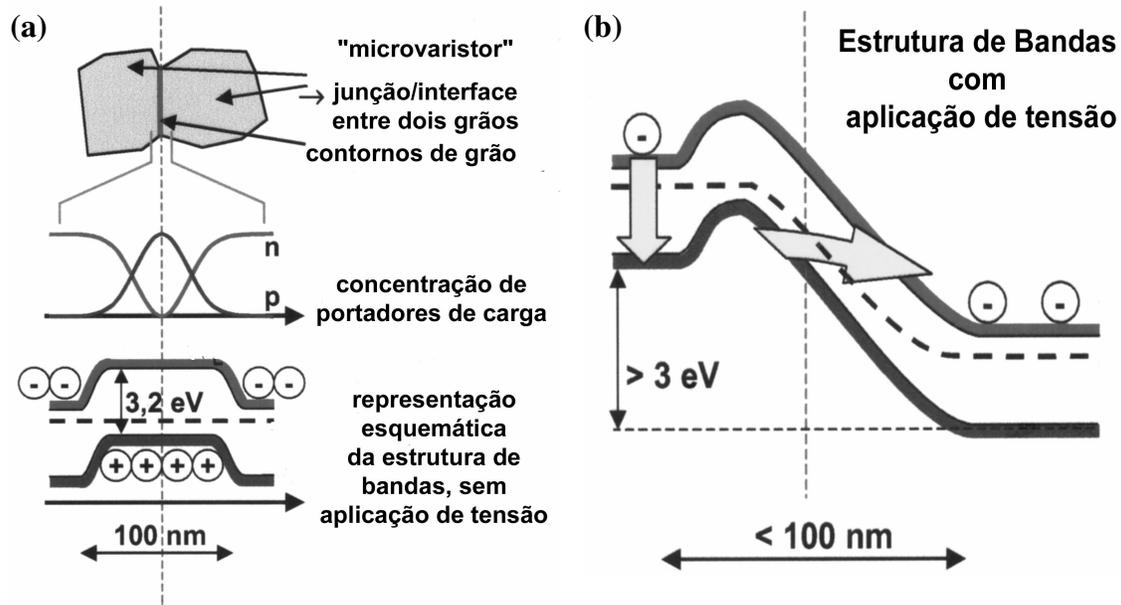
A formação de barreiras de potencial nos contatos intergranulares é, desta forma, atribuída a três fatores essenciais: (1) à ruptura das ligações nos contornos de grãos, ocasionando uma interrupção da periodicidade da rede cristalina (descontinuidades); (2) à existência de gradientes de defeitos químico-estruturais nos grãos de ZnO e nos contornos de grãos induzido pelo resfriamento em condições de não-equilíbrio ou à reações de óxido-redução; (3) à segregação ou formação de solução sólida de aditivos (particularmente aqueles de maior raio iônico) nos contornos de grãos.

A condução elétrica porém é governada por diferentes mecanismos, dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado se ela está acima ou abaixo da intensidade do campo elétrico de ruptura do material. Emissão termoiônica e tunelamento são reconhecidos como os mecanismos predominantes de transporte de cargas elétricas através da barreira de potencial [14, 112, 124, 131]. Existe ainda, como visto anteriormente, evidência da participação de portadores de carga minoritários [118, 119]. A Figura 10 apresenta modelos esquemáticos para a barreira de potencial e as camadas

de depleção que se estabelecem nas vizinhanças dos contornos de grão em cerâmicas varistoras, e a Figura 11 representa, pictoricamente, o que ocorre na barreira de potencial existente em varistores nas situações onde não há polarização (elevada impedância) e sob efeito de polarização (baixa impedância), ocorrendo, então, transporte de carga elétrica através e/ou sobre a barreira de potencial.



**Figura 10** - Representações esquemáticas da barreira de potencial eletrostático existente em cerâmicas varistoras: (a) e (b) separação de cargas que dá origem à camada de depleção e ao estabelecimento da barreira de potencial, mostrando que se trata de uma dupla camada elétrica nas vizinhanças dos contornos de grão; (c) ilustração mostrando três grãos de ZnO e evidenciando a existência de características diferentes no cerne do grão e nas vizinhanças dos contornos de grão, onde se estabelece a camada de depleção, resultando na formação da barreira de potencial entre os grãos; (d) representação da região de contornos de grão mostrando que a micropolarização de cargas que resulta na formação da camada de depleção estabelece uma condição desfavorável ao movimento dos portadores de carga elétrica (elétrons), como se estes estivessem *aprisionados*, resultando na elevada condição de impedância característica dessa região.



**Figura 11** - Ilustração esquemática da barreira de potencial eletrostático em cerâmicas varistoras: (a) sob a condição de não polarização tem-se o estabelecimento das camadas de depleção em cada grão de ZnO e, na junção entre grãos, da dupla camada elétrica caracterizada por uma elevada impedância que restringe o movimento dos portadores de carga; (b) quando da aplicação de tensão próxima a tensão de ruptura do dispositivo, os elétrons tornam-se capazes de *tunelar* a barreira ("passar através dela").

O processo de condução na região de pré-ruptura ( $E < E_R$ ) pode ser emissão termoiônica do tipo Schottky ou do tipo Poole-Frenkel. A emissão do tipo Schottky supõe a formação de uma barreira de potencial na interface grão-contorno de grão. Daí, elétrons são emitidos por ação da temperatura e do campo elétrico aplicado que distorce o diagrama de bandas de energia próximo à interface. Esta distorção modifica a barreira de potencial, favorecendo a emissão termoelétrica acima desta. A equação que descreve a dependência da densidade de corrente ( $J$ ) com o campo elétrico ( $E$ ) e a temperatura absoluta ( $T$ ) para a interface governada por emissão do tipo Schottky é dada por:

$$J = A_R T^2 \exp \left[ - \frac{(\phi - \eta \sqrt{E})}{k_B T} \right] \quad (31),$$

em que, por analogia com a formulação de Schottky para contatos metal-semicondutor [135],  $A_R$  é a constante efetiva de Richardson,  $\varphi$  é a altura da barreira de potencial,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $\eta$  um parâmetro dado por,

$$\eta = \left[ \frac{q^3}{4\pi N v \epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} \quad (32),$$

onde  $N$  é o número de grãos por unidade de comprimento,  $v$  é a largura da camada de depleção, considerada como sendo a largura da própria barreira de potencial,  $q$  é a carga elétrica elementar (carga elétrica do elétron),  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_r$  são respectivamente, a permissividade elétrica do vácuo e do material. Tendo em vista estas considerações, este modelo permite estimar o valor de  $\alpha$  pelo uso da seguinte equação:

$$\alpha = \frac{E_0}{2k_B T} \quad (33),$$

onde  $E_0$  é a energia no topo da barreira de potencial. Embora este modelo consiga alguma concordância com resultados experimentais quando se trabalha próximo da temperatura ambiente, ele falha à medida que se afasta desta condição.

A emissão do tipo Poole-Frenkel supõe a formação de centros coulombianos na região da interface. Este modelo considera que os elétrons são emitidos das posições onde estão aprisionados para a faixa de condução devido à ação da temperatura. Tal efeito é intensificado pela ação do campo elétrico externo que distorce o poço de potencial. A influência da temperatura e do campo elétrico sobre a densidade de corrente é dada por:

$$J = \Gamma_m E \exp \left[ - \frac{(\varphi - 2\eta\sqrt{E})}{k_B T} \right] \quad (34),$$

onde  $\Gamma_m$  é a uma constante característica do material, e  $\eta$  é o mesmo dado pela Equação (32). Pode-se observar que a Equação (34) é semelhante à Equação (31) para a emissão do tipo Schottky; contudo, a emissão do tipo Poole-Frenkel é mais influenciada

pelo campo elétrico externo, ao passo que a emissão do tipo Schottky o é pela temperatura.

Quando o campo elétrico aplicado é maior que o campo elétrico de ruptura do varistor ( $E_R$ ), a condução elétrica torna-se altamente não-linear. A emissão termoiônica não consegue explicar os altos valores do coeficiente de não-linearidade observados [80, 82]. Além disso, foi verificado que nesta região o processo condutivo é substancialmente independente da temperatura [69, 131]. Por isso, pode-se considerar o efeito de tunelamento para explicar a condução elétrica sob influência de campos elétricos elevados. Este mecanismo é baseado no tunelamento (Fowler-Nordheim) de elétrons sobre as barreiras de potencial formadas nos contornos de grãos [14, 131, 133] resultando num considerável aumento da densidade de corrente, segundo a equação:

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{\xi}{E}\right] \quad (35),$$

onde  $J_0$  é uma constante,  $E$  é o campo elétrico aplicado, e  $\xi$  é dado por,

$$\xi = \frac{4\sqrt{2m_e}(q\varphi_0)^{3/2}}{3q\eta} \quad (36),$$

onde  $m_e$  é a massa em repouso de elétron,  $\eta$  a constante de Planck normalizada e  $\varphi_0$  a altura da barreira de potencial quando o campo elétrico é nulo. Baseado neste modelo, o coeficiente de não-linearidade pode ser estimado por:

$$\alpha = \frac{4\sqrt{m_e\epsilon_g}}{3\eta} \frac{1}{\sqrt{N_D}} \frac{U}{\left(1 + \frac{U}{\varphi}\right)^{3/2}} \quad (37),$$

onde  $\epsilon_g$  é a permissividade elétrica dos grãos de ZnO,  $N_D$  é a concentração de espécies doadoras, e  $U$  é a tensão aplicada.

Trabalhos recentes [136-138] têm enfatizado a importância da contribuição piezoelétrica para o entendimento do comportamento elétrico dos varistores à base de

ZnO. De fato, o ZnO é um material piezoelétrico, apresentando considerável anisotropia em condições de expansão térmica, a qual para uma cerâmica policristalina, resulta na existência de tensões mecânicas internas, fortemente dependentes das condições de resfriamento a partir da temperatura de sinterização. Uma contribuição adicional para o comportamento piezoelétrico dos varistores de ZnO é consequência da expansão térmica diferencial entre o ZnO e outras fases presentes no corpo cerâmico. Levando-se em consideração o efeito piezoelétrico, Verghese *et al.* [136] concluíram que o principal efeito de distribuições de tensões mecânicas residuais sobre o comportamento dos varistores de ZnO está no incremento do caráter não-linear do dispositivo.

## 2.4 Sinterização e o Desenvolvimento Microestrutural

O termo *microestrutura* designa "o número e identidade de fases, incluindo porosidade, as quantidades relativas dessas fases, e as características de tamanho, forma, orientação e distribuição destas fases, em conjunto com as estruturas de defeitos existentes, num material" [95, 139]; sendo utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos). As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes, e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos, para cada fase existente. É da interação entre a microestrutura e as condições ambientais que emergem as propriedades físicas e químicas dos materiais (no caso, dos varistores), as quais manifestando-se, determinarão o desempenho dos materiais quando em uso (no caso, enquanto dispositivo destinado à restringir sobretensões). Por sua vez, a microestrutura é resultado do processo de fabricação do material considerado; e portanto, todas as variáveis de processamento irão influenciar a microestrutura do material.

As propriedades específicas desejáveis em um varistor a base de ZnO, como em geral em qualquer peça cerâmica, normalmente dependem das características intrínsecas dos precursores utilizados, sendo essas características fortemente influenciadas pelas técnicas de obtenção desses precursores [140, 141]. Assim, as propriedades elétricas dos varistores estão intimamente relacionadas com a homogeneidade do tamanho de grão, da distribuição das barreiras de potencial e das características de volume, isto é, da

distribuição homogênea dos aditivos. Nesse sentido, a etapa de preparação dos pós precursores da peça cerâmica é de fundamental importância.

No processamento cerâmico, as características físicas e químicas dos precursores influenciam fortemente seu comportamento na etapa de conformação e na microestrutura resultante do corpo a verde, isto é, no corpo cerâmico compacto após a conformação. A microestrutura do corpo a verde influencia, por sua vez, o comportamento na sinterização (consolidação do material) [142, 143].

Segundo Boschi [144], as partículas primárias de um pó cerâmico podem ser monocristais, policristais monofásicos ou policristais multifásicos vítreos. Quanto ao tamanho, há um consenso geral de que partículas menores conduzem a uma taxa de densificação mais rápida [145]. A energia livre superficial das partículas é inversamente proporcional ao tamanho, isto é, partículas pequenas possuem alta energia superficial e, portanto, uma alta reatividade. A redução do excesso dessa energia superficial é responsável pela ativação do processo de sinterização. Dessa forma, pós finamente particulados podem ser sinterizados mais facilmente, em menores tempos, e temperaturas mais baixas. O principal problema da tecnologia das partículas muito finas é, no entanto, a maior tendência destas se aglomerarem espontaneamente devido às forças atrativas de Van der Waals [146].

Segundo Yan [147], é razoável esperar que a distribuição de tamanho de grão no estágio final da sinterização seja proporcional à distribuição de tamanho de partícula do pó inicial. Uma distribuição de tamanho de partícula estreita permite obter alta densificação na sinterização; contudo, esta distribuição não deve ser demasiado estreita, pois uma pequena variação em torno de um valor médio de tamanho de partícula baixo, possibilita uma melhor operação de conformação, resultando num compactado a verde uniforme e com alto grau de empacotamento, e portanto com menor contração durante a sinterização.

Quanto à forma, um pó cerâmico de características ideais deve ser constituído por partículas primárias esféricas [148]. Entretanto, como em termos práticos é impossível se obter partículas completamente esféricas, é desejável que um pó seja constituído de partículas de forma o mais regular possível, com grãos equiaxiais, isto é, sem orientações preferenciais. Tais partículas conferem ao pó boas propriedades de fluência e de manuseio, permitindo uma boa compactação e, conseqüentemente, a produção de compactos a verde densos e uniformes. Além disso, partículas de formas

regulares têm maior número de pontos de contato entre si, resultando em menor volume de poros e favorecendo a velocidade de sinterização [149, 150].

De acordo com Rhodes *et al.* [151], a pureza de um pó cerâmico é, provavelmente, o fator mais importante em cerâmicas avançadas. A presença de impurezas ou contaminantes, originados no processo de obtenção, pode prejudicar o produto final, principalmente sob o ponto de vista da sinterização. Verifica-se que a sinterização de pós impuros não é homogênea, podendo ocorrer a formação de segundas fases com densidades geralmente menores do que a da matriz. Em conseqüência, as regiões de maior densidade sofrerão menor retração do que as regiões menos densas, favorecendo o surgimento de tensões mecânicas internas e a propagação de defeitos na peça cerâmica. De um modo geral, as impurezas afetam o comportamento na densificação e as propriedades finais da peça cerâmica, tais como, resistência mecânica, resistência química, comportamento elétrico e magnético, transmitância óptica, condutividade térmica, dentre outras.

Varistores de ZnO contém aproximadamente 90% em peso de ZnO, sendo o restante composto de outros óxidos selecionados entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO, MgO, CaO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , MnO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , BaO,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , dentre outros.

Os varistores à base de ZnO são industrialmente produzidos por processamento cerâmico convencional. Uma mistura de pós, úmida e homogeneizada por moagem é submetida a granulação através de secagem por atomização (*spray-drying*). Após preencherem as matrizes com diferentes formatos requeridos pelo mercado de varistores, os grânulos são compactados, em geral, uniaxialmente a frio.

Os blocos, pastilhas ou tubos (dependendo da forma do compactado) são transferidos por esteiras transportadoras para um forno elétrico tipo túnel, onde passarão por um tratamento de secagem, eliminação de aditivos orgânicos introduzidos para melhorar a eficiência da etapa de conformação, e finalmente, serão sinterizados em temperaturas que variam de 1100 a 1350°C em atmosfera normal de ar.

Os corpos cerâmicos sinterizados são conduzidos para a deposição de eletrodos, testes elétricos e, quando for o caso, soldagem de conexões condutoras e encapsulamento com resina ou porcelana.

Os eletrodos são aplicados ao corpo cerâmico através de processos de metalização que variam de acordo com a aplicação: impressão de tinta de prata (processo econômico mas necessita de tratamento térmico entre 600-800°C) para

aplicações de média e baixa tensão e deposição de alumínio por aspensão térmica (equipamento caro, mas o processo não requer tratamento térmico que acarreta difusão do oxigênio do varistor) para aplicações em altas tensões.

Todos os materiais de partida (óxidos) são pós, de 0,5 a 20,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Uma rota típica de processamento é constituída pelas seguintes etapas:

1. Pesagem dos pós;
2. Moagem dos aditivos, em moinhos de bolas;
3. Calcinação dos aditivos para pré-reagir os óxidos;
4. Moagem, em moinhos de bolas, do produto calcinado para promover a homogeneização da mistura e reduzir o tamanho de partícula;
5. Mistura do material calcinado e moído com a quantidade requerida de ZnO;
6. Secagem por atomização e condicionamento da suspensão de pós e aditivos, para adequá-la à etapa de conformação;
7. Conformação, usualmente por prensagem;
8. Secagem e eliminação de orgânicos;
9. Sinterização;
10. Polimento das faces do varistor;
11. Aplicação dos eletrodos;
12. Aplicação e cura do colarinho isolante;
13. Testes elétricos e seleção.

Em virtude da grande quantidade de aditivos possíveis, várias formulações foram propostas, entre elas, uma que é bastante utilizada pelos fabricantes de varistores, é a descrita por Matsuoka [9, 10], como já mostrado na Tabela 1. Ainda segundo Matsuoka [10], os vários tipos de aditivos, podem ser agrupados em três classes de acordo com as funções que possuem, como mostrado na Tabela 4.

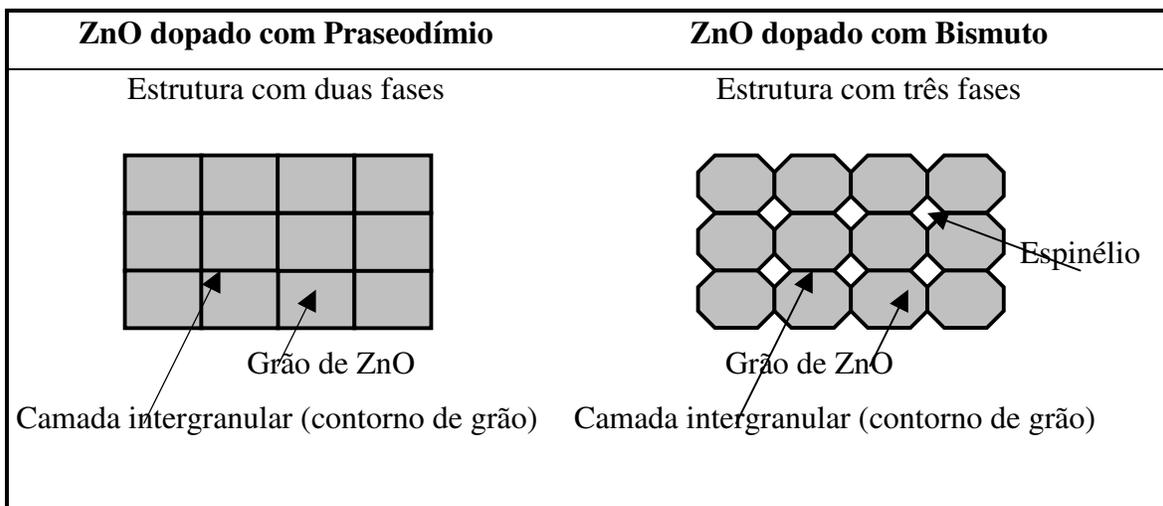
**Tabela 4** - Funções dos aditivos sobre as propriedades dos varistores de ZnO.

Aditivos	Funções
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , BaO, SrO, ...	Formação da estrutura básica
CoO, MnO, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ...	Propriedades não ôhmicas
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , NiO, CaO, MgO, ...	Estabilidade

Fonte: [10]

A maioria das formulações descritas na literatura e utilizadas comercialmente possuem como aditivo formador da microestrutura básica o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (varistores convencionais). Este aditivo é caracterizado por proporcionar sinterização em presença de fase líquida, que resulta na formação da camada intergranular. Uma classe de aditivos que desempenha papel semelhante é formada pelos óxidos de terras-raras, em especial o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

Como visto anteriormente, uma vantagem [13] que o varistor formado por ZnO dopado com  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  possui sobre o dopado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é que o primeiro dá origem a uma microestrutura com duas fases, consistindo de grãos de ZnO e contornos de grãos, conforme ilustrado na Figura 12. Já o varistor dopado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  possui uma terceira fase; que consiste em um espinélio isolante ( $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ) e que não possui nenhuma participação no processo de condução elétrica.



**Figura 12** - Modelo esquemático da microestrutura de varistores de ZnO com óxido de praseodímio e com óxido de bismuto (varistores convencionais).

Como a não-linearidade dos varistores tem origem no contorno de grãos da estrutura policristalina, a ausência de partículas de espinélio no varistor de ZnO dopado com  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , aumenta a área ativa de contorno de grão, através da qual a corrente elétrica deve passar. Esta melhoria faz com que este dispositivo possa ser miniaturizado para aplicações não apenas em baixas tensões, mas também para estações de geração de energia de alta tensão. Uma outra desvantagem do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é que este não é um aditivo

apropriado para compor varistores na forma de *chips* multicamadas, porque este óxido reage facilmente com o paládio, presente nos eletrodos [152].

Além dos dois óxidos descritos acima, utilizados como promotores de uma microestrutura ideal para compor um varistor, alguns outros óxidos têm sido empregados com esta finalidade, com um variado grau de sucesso. Fan *et al.* [153] descreveram a utilização de BaO como dopante e concluíram que o sistema ZnO-BaO forma uma microestrutura adequada para um varistor e, através de medidas elétricas, obtiveram um valor de  $\alpha$  (o coeficiente de não linearidade) comparável ao do sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contudo, um aspecto que deve ser levado em consideração é a susceptibilidade de ataque pela umidade da fase rica em Ba no sistema ZnO-BaO. Quando esta cerâmica é estocada ao ar, a camada intergranular é atacada, danificando a peça. Este comportamento pode ser explicado pela grande solubilidade em água do BaO. Assim, este sistema, tem limitado valor comercial.

Pode-se dividir os métodos de preparação dos pós cerâmicos precursores em duas classes: o método cerâmico convencional (mistura de óxidos e reação em estado sólido a elevadas temperaturas) e os métodos de síntese química.

O método cerâmico tem como vantagens o custo e a simplicidade, contudo, o elevado tempo de moagem pode introduzir impurezas resultantes do desgaste do revestimento e dos corpos moedores dos moinhos.

Por outro lado, os métodos químicos promovem uma melhor dispersão dos aditivos, resultando numa homogeneidade composicional, um alto grau de pureza e um bom controle da distribuição de tamanhos dos pós obtidos. Além disso, o processo de sinterização da peça cerâmica pode ser realizado em menores temperaturas e menores tempos, minimizando o crescimento de grão, e levando à formação de uma microestrutura policristalina refinada, homogênea e densa, que dá origem a varistores com melhores características elétricas.

Segundo Segal [149], a técnica de precipitação de soluções homogêneas é a mais comumente utilizada para produção de partículas uniformes de compostos inorgânicos. A rota adotada é baseada no controle da cinética de geração de espécies do soluto que, eventualmente, supersaturam e precipitam-se, ocorrendo uma nucleação; esses núcleos vão crescendo uniformemente, resultando em partículas de estreita distribuição de tamanho. Utilizando-se equipamentos de laboratório relativamente simples, essa técnica produz pós quimicamente homogêneos e de estequiometria controlada. Normalmente são constituídos de partículas finas e se caracterizam pela excelente sinterabilidade. A

precipitação é particularmente importante para obtenção de partículas coloidais monodispersas. Dentre as variáveis do processo que influenciam as propriedades do pó, incluem-se a concentração dos reagentes, o pH e a temperatura de reação.

A coprecipitação química é um método de precipitação convencional onde vários íons presentes em solução são precipitados simultaneamente pela adição de um adequado agente precipitante. A gelificação de soluções contendo os precipitados na forma coloidal tem também sido apontada como um meio de obtenção de pós cerâmicos (*sol-gel*).

Ferreira [154] estudou métodos de coprecipitação química para obtenção de pós precursores para fabricação de varistores convencionais, concluindo que este procedimento permite a formação de microestruturas mais finas, homogêneas e com maior grau de densificação que as obtidas por meio do processamento cerâmico convencional via mistura de óxidos comerciais.

Recentemente Duarte [41] efetuou um estudo sistemático sobre a influência do método de preparação de pós precursores para varistores à base de ZnO dopados com terras-raras, concluindo que o método de precipitação utilizando ácido oxálico como agente precipitante permite obter misturas cerâmicas que resultam em varistores com melhores propriedades elétricas. Além disto, este autor verificou que a adição de óxido de bismuto à formulações baseadas em terras-raras é prejudicial para as propriedades varistoras; concluindo ainda que, com base nos parâmetros elétricos obtidos para os varistores de ZnO dopados com terras-raras, estes apresentam maior viabilidade para a miniaturização quando comparados aos varistores obtidos por meio do processamento cerâmico tradicional.

Uma forma alternativa de obtenção de misturas precursoras para varistores de ZnO, que consiste na utilização de moagem intensa dos constituintes (*mechanical attrition*) para “sintetizar” a formulação requerida, foi estudada por Brankovic *et al.* [155]. Segundo este trabalho, foi possível obter varistores convencionais com reduzido tamanho de grão e excelente desempenho elétrico, comparável aos obtidos a partir de pós quimicamente sintetizados.

Embora os métodos de síntese química tenham conquistado espaço no processo de fabricação de varistores, especialmente o método sol-gel [156], a maioria dos fabricantes ainda utiliza o método cerâmico tradicional a partir de pós comerciais, na produção de varistores à base de ZnO. Ademais, não obstante o desenvolvimento de varistores de ZnO dopados com terras-raras, a grande maioria das formulações

utilizadas comercialmente permanece baseada no sistema binário ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Talvez devido aos conhecimentos de processos já adquiridos com estas práticas, ou por apresentarem menores custos. Deve-se ressaltar também que, embora estudos acadêmicos persigam muitas vezes o objetivo de se obter parâmetros elétricos ( $\alpha$ ,  $V_R$ , etc.) cada vez melhores, na prática comercial valores intermediários destes parâmetros são os mais comuns, sendo que o interesse maior está na possibilidade de se aumentar a vida útil dos varistores à base de ZnO, o que sem dúvida passa por uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem no processo de degradação destes dispositivos.

Seguindo as formulações iniciais propostas por Matsuoka [9, 10], a maioria dos varistores baseados no sistema binário ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são produzidas por sinterização em presença de fase líquida da mistura homogeneizada dos pós de ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e outros aditivos, como anteriormente visto. E no caso dos varistores de ZnO dopados com terras-raras, a dupla Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sistema convencional é substituída por um óxido de terra-rara (principalmente o Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>).

Conforme enfatizado na introdução desta tese, o entendimento da cinética da etapa de sinterização é de grande importância, uma vez que é nesta etapa que o corpo a verde é levado à máxima temperatura, ocorrendo então os processos de densificação e crescimento de grão, os quais resultarão na formação da microestrutura da peça cerâmica, notadamente na criação de junções, idealmente estáveis, nos contornos de grão, nas quais têm origem as características varistoras do dispositivo cerâmico.

Sinterização é "um processo termicamente ativado através do qual um compacto cerâmico (resultante de um processo de conformação) é transformado em um corpo cerâmico denso e consolidado" [102].

Na definição alternativa dada por Hering [157], a "sinterização é entendida como o conjunto das modificações que ocorrem na forma e tamanho das partículas que compõem um agregado de certa composição química, quando este sistema é levado à temperaturas elevadas".

Na prática, de uma forma geral, a sinterização de materiais cerâmicos é um processo bastante complexo, envolvendo a evolução microestrutural através da ação de diversos mecanismos diferentes, os quais podem, inclusive, estar em competição. Diversas investigações [149, 158-160], tendo por objeto materiais cerâmicos simples (em geral óxidos puros), têm enfatizado a estreita ligação entre a cinética de sinterização destes materiais e as características das microestruturas resultantes.

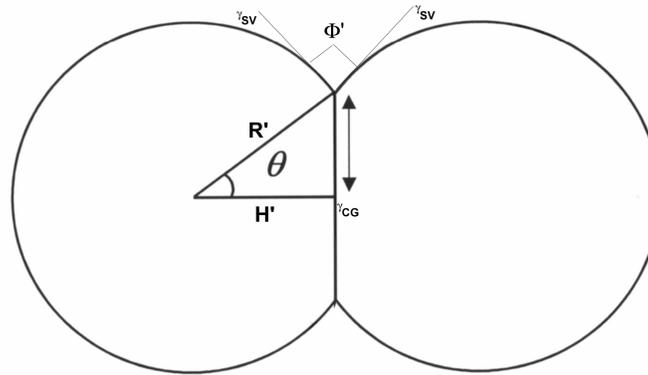
De uma forma geral, a sinterização pode ocorrer em presença ou ausência de uma fase líquida. No primeiro caso, tem-se o processo conhecido como "sinterização em presença de fase líquida", SPFL, (também comumente referido como "sinterização por fase líquida") e no segundo caso, tem-se o processo denominado "sinterização em fase sólida", SFS.

A força motriz responsável pelo processo de sinterização é a redução do excesso de energia livre associado com as superfícies (interfaces) das partículas. Esta redução pode ocorrer devido à (i) redução da área superficial total do conjunto das partículas, mediante o aumento do tamanho médio das partículas, resultando num engrossamento da estrutura, e/ou à (ii) eliminação das interfaces sólido/vapor e a criação de contornos de grão, seguido de crescimento dos grãos, resultando em densificação. Estes dois mecanismos estão, usualmente, em competição.

Uma condição necessária para que ocorra a sinterização é que a energia associada aos contornos de grão ( $\gamma_{CG}$ ) seja cerca de duas vezes menor que a energia superficial (interfacial) associada à interface entre as fases sólida e vapor ( $\gamma_{SV}$ ), ou seja:

$$\gamma_{CG} \approx 2\gamma_{SV} \cos(\Phi'/2) \quad (38),$$

conforme o esquema apresentado na Figura 13; o que implica em que o ângulo diedral de equilíbrio ( $\Phi'$ ) seja menor que  $180^\circ$  para que a densificação possa ocorrer. Para muitos sistemas cerâmicos  $\Phi'$  é da ordem de  $120^\circ$ ; ou seja, a razão entre  $\gamma_{CG}$  e  $\gamma_{SV}$  é praticamente igual a unidade; o que está em forte contraste com o que ocorre em sistemas metálicos (metais puros e suas ligas) nos quais esta razão apresenta um valor entre 0,25 e 0,50 [161, 162]. Dessa forma, evidencia-se a razão pela qual a densificação de muitos materiais cerâmicos é bastante complicada. De fato, muitos destes materiais, quando puros, não sofrem densificação em níveis elevados, mediante a operação de sinterização. Sendo, muitas vezes, necessário o emprego de auxiliares de sinterização, os quais, desafortunadamente, podem comprometer outras propriedades (principalmente elétricas ou eletrônicas) dos materiais em questão.

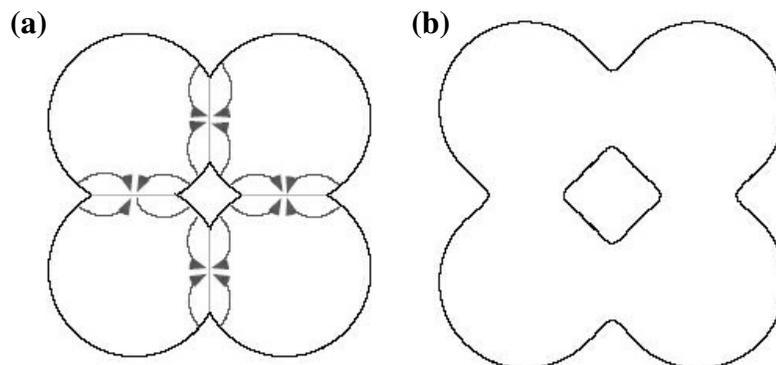


**Figura 13** - Representação simplificada do modelo de duas partículas esféricas em contato, ocorrendo densificação e resultando na formação do contorno de grão.

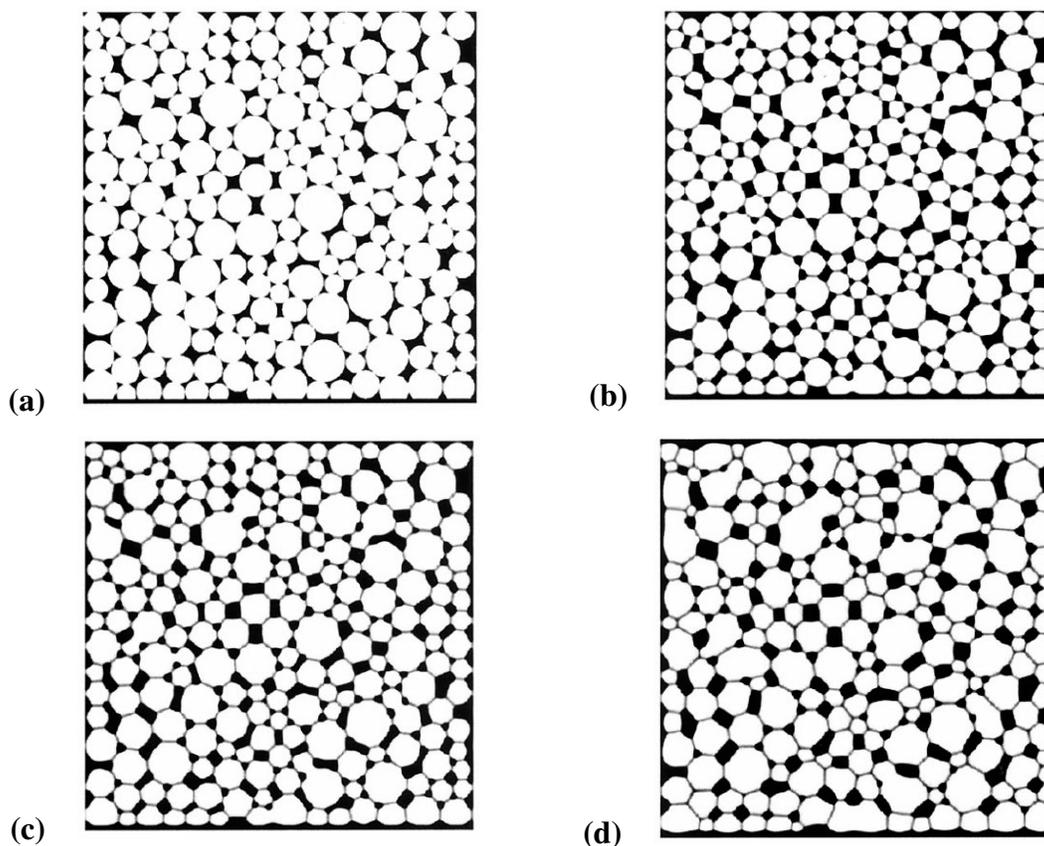
Se um compacto cerâmico sofre encolhimento ou retração, sua densidade irá aumentar com o tempo. Então, densificação ou grau de densificação (em geral relacionado à densidade teórica do material em maior proporção) é uma medida deste aumento da densidade do corpo cerâmico com o tempo e a temperatura (uma vez que se está sob condições de um tratamento térmico, a sinterização). Em contraste, se o compacto de pós cerâmicos sofre um engrossamento da estrutura, então não ocorre a retração, impedindo a obtenção de densificação adequada, uma vez que é grande a probabilidade da formação de poros termodinamicamente estáveis (quando isto ocorre, a força motriz que sustenta o processo de densificação torna-se nula) e de tamanhos consideráveis. Dessa forma, elevada densificação só ocorre quando os processos atômicos associados ao engrossamento da estrutura são suprimidos, enquanto àqueles associados à densificação são incrementados. A Figura 14 apresenta esquematicamente os resultados dos processos de engrossamento e densificação de uma microestrutura hipotética; e a Figura 15 mostra a típica evolução microestrutural que ocorre ao longo do processo de sinterização de materiais cerâmicos, levando um frágil agregado de partículas (o corpo a verde) à condição de um corpo cerâmico denso e consolidado, no qual se observa nitidamente o estabelecimento dos contornos de grão.

Em se tratando de cerâmicas varistoras (e, para cerâmicas eletrônicas de um modo geral), baixa densificação é um problema decisivo e que deve ser evitado a todo custo uma vez que implica num baixo desempenho destes dispositivos, visto que suas propriedades têm origem justamente nas junções grão-grão (ou seja, nos contornos de grão), e baixa densificação corresponde à existência de poros aprisionados nestas

regiões, tornando as junções instáveis, senão completamente inoperantes (ou seja, sem apresentar característica varistora alguma).



**Figura 14** - Representação esquemática dos processos que podem ocorrer durante a sinterização de um material poligranular: (a) densificação, e (b) engrossamento.



**Figura 15** - Representação esquemática da evolução microestrutural que ocorre ao longo do processo de sinterização de um material cerâmico típico: (a) agregado de partículas (corpo a verde); (b) início da formação dos pescoços; (c) densificação

(redução de porosidade); (d) crescimento de grão e estabelecimento dos contornos de grão.

Uma vez que a força motriz do processo de sinterização (a redução do excesso de energia livre superficial) é, em geral, bastante pequena (da ordem de poucos joules por mol) quando comparada à energia envolvida em reações químicas (da ordem de kJ/mol), por exemplo, se o processo de sinterização não for cuidadosamente controlado, dificilmente se alcançará completa densificação. Por vezes, mesmo valores apenas adequados são de difícil obtenção.

Embora os materiais cerâmicos façam parte da vida humana desde os tempos pré-históricos, os conhecimentos científicos e a modelagem dos processos de sinterização dos metais é que se desenvolveram mais rapidamente, sobretudo a partir da Revolução Industrial; certamente por influência do crescente emprego dos metais e suas ligas nos mais diversos setores.

Dessa forma, quando as teorias de sinterização dos materiais cerâmicos começaram a ser desenvolvidas, por volta da década de 1930 [102, 163]; estas tomaram por base as concepções existentes para os metais e, em geral, consideraram negligenciável a influência da energia associada aos contornos de grão, frente à energia associada aos poros, sobre a densificação e o crescimento de grãos durante a sinterização. Assim, quando um sistema metálico é submetido a um tratamento térmico de sinterização, onde os átomos apresentam certa mobilidade, deve ocorrer a eliminação dos poros e a formação de contornos de grão, em outras palavras, densificação; conforme pode ser inferido a partir da equação:

$$dG = \gamma_P dA_P + \gamma_{CG} dA_{CG} \quad (39),$$

onde  $A_P$  é a área do poro,  $A_{CG}$  é a área do contorno de grão,  $\gamma_P$  é a energia interfacial associada ao poro e  $dG$  a energia livre de Gibbs, a qual deve ser minimizada. Como a variação da área do contorno de grão é positiva, para que o sistema seja termodinamicamente favorável é necessário que a energia interfacial associada ao poro seja maior que a associada ao contorno de grão. Esta é, em linhas gerais, a consideração energética proposta nos modelos tradicionais, acerca da sinterização de materiais metálicos (caracterizados pelo predomínio da ligação metálica, ou seja da estrutura

deslocalizada de elétrons); nos quais as ausências de direções preferenciais de ligação química (as quais são típicas da ligação covalente) ou de cargas elétricas pontuais ou parciais (por sua vez, típicas da ligação iônica), fazem com que, num metal, o átomo da superfície apresente um estado energético bastante desfavorável, uma vez que por um lado sua coordenação de equilíbrio não está satisfeita e, por outro lado, o átomo nas proximidades do contorno de grão se apresenta em uma situação energética muito mais favorável, já que sua coordenação pode estar muito próxima daquela de equilíbrio. Assim, não é necessário a existência de uma direção preferencial de ligação para o átomo presente nos contornos de grão. Todavia, o mesmo não pode ser considerado *de per si* para os materiais cerâmicos iônicos ou covalentes. De fato, a presença de cargas nos materiais iônicos e de uma direção preferencial de ligação em materiais covalentes pode fazer com que a energia associada aos contornos de grão se torne bastante elevada, contrariando um pressuposto dos modelos para a sinterização de metais. Ademais, a adsorção de gases e a segregação de íons provenientes de aditivos, contaminantes ou dopantes para a superfície dos poros podem modificar consideravelmente a sua energia, fazendo com que a diferença energética entre os contornos de grão e os poros se torne muito pequena [164]. Considerando-se que, durante a sinterização, todos estes fenômenos podem ocorrer simultaneamente, então a força motriz para a densificação pode ser enfraquecida e, assim, a densificação pode não ocorrer em condições habituais de sinterização, sendo necessário o recurso de outras fontes energéticas para se alcançar a densificação do sistema cerâmico, tais como temperaturas mais elevadas, sinterização auxiliada por pressão (ou prensagem a quente), controle da atmosfera, entre outros.

Deste modo, as teorias de sinterização de materiais cerâmicos normalmente dividem o processo de sinterização em três estágios básicos e distintos: inicial, intermediário e final [102]. O estágio inicial é definido como a parte do processo no qual ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoços ou de contornos entre as mesmas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento de grão e uma significativa redução na área superficial específica e na porosidade total. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros, ou seja até a condição na qual o ângulo diedral de equilíbrio é atingido.

No estágio intermediário (de transição) ocorre acentuado crescimento de grão e redução volumétrica dos poros, ou seja, densificação devido à ação energética das respectivas tensões interfaciais; podendo também ocorrer o engrossamento da estrutura,

quando esta for favorável. Já o estágio final é caracterizado pela eliminação dos poros remanescentes, com pouca ou nenhuma densificação, e crescimento de grãos.

Os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela sinterização (ilustrados na Figura 16) incluem: difusão via reticulado cristalino, difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluência plástica e viscosa, evaporação-condensação ou qualquer combinação entre dois ou mais destes mecanismos. Contudo, nem todos os mecanismos resultam em densificação. Mas, em todos os casos, a força motriz (de origem termodinâmica) responsável pela sinterização é a redução da energia livre total do sistema, da qual a maior parcela está associada à energia livre superficial (interfacial).

O processo difusional via reticulado cristalino é um mecanismo volumétrico no qual a difusão ocorre no interior da partícula e se dá através de vacâncias existentes na estrutura cristalina da partícula, levando material da superfície interna para a região de pescoço. Os átomos ou íons se difundem da região de menor concentração de vacâncias (maior concentração atômica ou iônica) para a região de maior concentração de vacâncias (menor concentração atômica ou iônica), e as vacâncias se movimentam em sentido contrário. Em geral, nos materiais reais, mais de um tipo de vacância está em jogo, mas é a espécie que se difunde mais lentamente que controla o processo.

Na difusão via contorno de grão o transporte difusional de massa se dá ao longo dos contornos de grão, ocorrendo radialmente, da área do contorno de grão para a superfície do pescoço. O contorno de grão equivale a um defeito estrutural de discordância em série. A amplitude da discordância depende do ângulo de contato formado entre os planos cristalinos das partículas envolvidas no contato. No contorno de grão existe uma grande concentração de irregularidades e de vacâncias geradas devido ao ângulo de contato (ou seja, tem-se uma situação fenomenologicamente complicada, "a existência de defeitos num defeito" [60, 97]). O gradiente de concentração de vacâncias entre a superfície do pescoço (menor concentração de vacâncias) e o contorno de grão (maior concentração de vacâncias) provoca a difusão. Novamente, dentre as espécies que se difundem, aquela que o faz mais lentamente controla o processo.

Na difusão superficial ocorre a movimentação dos átomos ou íons junto à superfície das partículas devido ao gradiente de potencial químico existente entre os diferentes sítios; o qual é gerado pela irregularidade da estrutura da superfície, tendo os

átomos de superfície um número de coordenação menor que os átomos do interior da partícula.

O mecanismo de evaporação-condensação está relacionado ao fato de ocorrer evaporação do material em superfícies de alta energia superficial livre (superfícies côncavas) e a condensação em superfícies de baixa energia superficial livre (superfícies convexas), normalmente, os pescoços formados entre duas ou mais partículas.

Em geral, apenas os mecanismos volumétricos e a difusão via contornos de grão são capazes de gerar densificação (redução de porosidade). Nestes, a eliminação dos poros ocorre através de diversas etapas, as quais têm em comum o fato de que os átomos difundem-se em direção aos poros, e as vacâncias são transportadas dos poros para os sorvedouros de vacâncias, os quais são os contornos de grão, deslocamentos ou superfícies externas do cristal. Assim, durante a densificação do material, assume-se que existe uma força motriz para o encolhimento dos poros. Contudo, esta suposição nem sempre é válida, uma vez que, sob determinadas condições, os poros podem se apresentar como termodinamicamente estáveis.

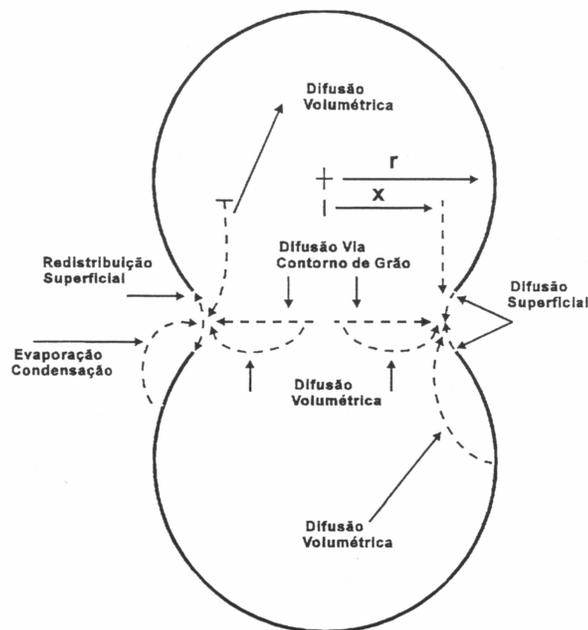
As transformações que ocorrem durante o processo de sinterização estão relacionadas às mudanças no tamanho e/ou na forma das partículas e no tamanho e/ou forma dos poros e dos grãos (a partir do momento em que estes se formam). Inicialmente as partículas cerâmicas apresentam formas irregulares e diversos tamanhos (em geral, reduzido). Com o tratamento térmico as partículas tornam-se facetadas e seu tamanho aumenta consideravelmente. Por sua vez, a porosidade inicial pode (e, em geral, deve) ser reduzida drasticamente. Os poros inicialmente presentes podem mudar sua forma, tornando-se canais cilíndricos ou esferas isoladas, sem necessariamente sofrer mudança de tamanho. No entanto, é desejável que as mudanças no tamanho e na forma dos poros ocorram simultaneamente, pois, de outra forma, torna-se grande a possibilidade da criação de poros estáveis, prejudicando a densificação. Assim, os poros devem se tornar mais esféricos e menores com o desenvolvimento do processo de sinterização.

As considerações acima permitem associar os estágios de sinterização às curvas de retração linear em função do tempo e da temperatura. Esta é a base dos estudos experimentais acerca da cinética dos processos de sinterização [102]. Contudo, devido a enorme complexidade e superposição de mecanismos densificantes ou não, característicos dos processos de sinterização de materiais cerâmicos, existe grande dificuldade na interpretação dos resultados experimentais. Perseguido este intento,

vários modelos têm sido propostos, baseados em aspectos termodinâmicos e/ou em considerações acerca dos mecanismos de transporte de massa.

Frenkel [165] foi o primeiro a propor um modelo para o estágio inicial do processo de sinterização de um material simples (essencialmente, partículas de vidro), caracterizado pelo predomínio do rearranjo das partículas por fluxo viscoso através da ação de tensões superficiais (interfaciais). Outros autores [158, 166] verificaram que a sinterização, em seus estágios iniciais, ocorre por meio de um processo de rearranjo estrutural das partículas, e que, devido à ação de forças capilares este rearranjo tem características de fluxo viscoso, corroborando assim os resultados sugeridos por Frenkel.

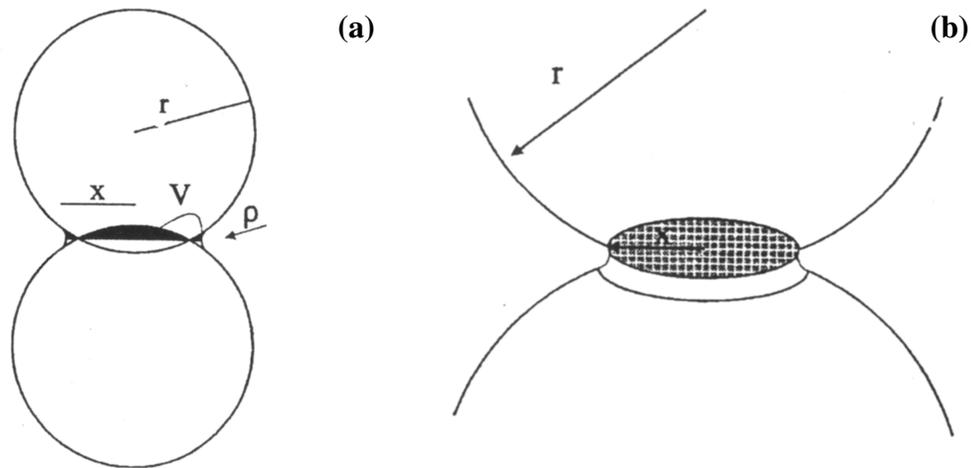
Kuczynski [167] desenvolveu pesquisas com materiais cristalinos (essencialmente, partículas de prata; ou seja materiais metálicos), estabelecendo que a sinterização destes é controlada por processos difusionais que podem ocorrer segundo diferentes mecanismos (através das superfícies, pelo volume, pelos contornos de grão), conforme o esquema simplificado mostrado na Figura 16. No aspecto global, estes processos conduzem a uma redução da área superficial (interfacial) livre e a um aumento da área total de contato entre as partículas.



**Figura 16** - Representação esquemática mostrando os mecanismos de transporte de massa durante a sinterização, levando ao crescimento de grão e/ou densificação. O fluxo material sempre tem origem na superfície, no interior da partícula ou nos contornos de grão; porém o destino é sempre o pescoço.

Tanto o modelo de Frenkel [165] quanto o de Kuczynski [167] são comumente utilizados para analisar os resultados obtidos na sinterização de materiais cerâmicos em fase inicial. Com base nestes modelos, muitos autores vêm propondo outros diferentes modelos cinéticos, para o estágio inicial de sinterização de partículas cerâmicas esféricas, com o intuito de melhor ajustar e explicar os resultados experimentais.

No entanto, foi do trabalho Coble [168-170], utilizando o clássico modelo simplificado de duas esferas em contato, que emergiu o tratamento fenomenológico que descreve a densificação em estágio inicial em função da retração linear. Apesar da simplicidade deste modelo, ele é muito utilizado na interpretação dos resultados experimentais e tem servido como ponto de partida para modelos mais sofisticados. A Figura 17 ilustra o modelo, dando ênfase para o que ocorre na região de contato entre as partículas, ou seja, o contorno de grão. O fluxo direcional de vacâncias ocorre devido ao gradiente de potencial químico resultante da mudança de curvatura na região do pescoço. A maior concentração de vacâncias é observada na superfície dos pescoços com forma aproximadamente cilíndrica (cf. Figura 17(b)), unindo as duas partículas esféricas.



**Figura 17** - (a) Modelo simplificado para a sinterização entre duas esferas, segundo o processo de difusão de vacâncias; (b) Modelo adotado por Coble [169] para a região de contorno de grão, segundo sua abordagem da sinterização em estágio inicial.

A forma da superfície exposta é de grande importância, uma vez que a concentração de vacâncias é dada pela curvatura típica da região do pescoço. De fato, Coble [169] mostrou que a concentração de vacâncias acima de uma superfície côncava

é maior que aquela acima de uma superfície plana, a qual, por sua vez, é maior que aquela acima de uma superfície convexa. Ou seja, o processo de criar uma vacância nas vizinhanças de uma superfície côncava é energeticamente mais favorável que a criação da mesma vacância nas proximidades da superfície convexa. Logo, os átomos ou íons têm a tendência de migrarem de uma área convexa (onde a pressão de vapor é maior e a concentração de vacâncias menor) para uma área côncava (onde a pressão de vapor é menor e a concentração de vacâncias é maior).

Com base nos trabalhos de Coble [168-170], Woolfrey e Bannister [171] desenvolveram um modelo cinético não-isotérmico, utilizando taxa de aquecimento constante (TAC), para o estágio inicial de sinterização de materiais cerâmicos, o qual pode ser representado pela equação

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{Q_s}{(n+1)R} Y \quad (40),$$

onde  $[T^2(dY/dt)]$  representa o valor da taxa de retração linear em função da temperatura  $T$ ,  $Q_s$  é a energia de ativação para o processo de sinterização,  $R$  a constante universal dos gases ideais,  $Y$  é a retração linear normalizada e  $n$  um parâmetro que está associado ao mecanismo de sinterização predominante neste estágio. Quando  $n = 0$  ocorre o predomínio do processo associado ao fluxo viscoso; quando  $n = 1$  o predomínio está associado ao mecanismo de difusão através do reticulado cristalino e, quando  $n = 2$  o processo difusional através dos contornos de grão é o predominante. Contudo, para a utilização da equação (40) é necessário um valor inicial (estimativa prévia) para  $Q_s$ , o que normalmente é feito com base na interpretação devida a Bacmann e Cizeron [172] do método de Dorn [171], segundo a equação

$$Q_s = \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \left( \frac{Y_1}{Y_2} \right) \quad (41),$$

onde o intervalo de temperatura  $\Delta T = T_2 - T_1$ , corresponde as retrações lineares normalizadas  $Y_2$  e  $Y_1$ .

Contudo, como dito anteriormente, a sinterização de materiais cerâmicos é um processo bastante complexo e, em todos os modelos supracitados, as equações cinéticas

envolvem muitos parâmetros, tanto intrínsecos aos materiais em questão quanto relacionados à energia térmica, e, o que é pior, muitas vezes, superposição e acoplamento destes parâmetros também ocorrem. Adicionalmente, a interpretação dos resultados com base em dados de retração linear é muitas vezes de grande dificuldade [102, 160, 170].

Foi somente com os trabalhos de Su e Johnson [173, 174] a partir dos desenvolvimentos de Hansen e colaboradores [175] que uma solução aproximada para estes problemas (acoplamento e superposição de parâmetros) foi encontrada, resultando no estabelecimento do modelo que ficou conhecido como *Curva Mestre de Sinterização*. Fazendo a conversão da taxa de retração linear normalizada em taxa de densificação (ou grau de densificação) normalizada, os autores supracitados obtiveram a seguinte expressão:

$$\Phi(\tilde{n}) = \Theta(t, T) \quad (42),$$

em que a função  $\Phi(\tilde{n})$  representa os parâmetros intrínsecos (materiais, microestruturais), sendo dada por:

$$\Phi(\tilde{n}) = \frac{k_B}{\gamma \Omega_0 D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d_G^n(\tilde{n})}{3\Gamma(\tilde{n})} d\tilde{n} \quad (43);$$

e a função  $\Theta(t, T)$  representa o conjunto de parâmetros cinéticos (temporais) e térmicos (energéticos), sendo definida por:

$$\Theta(t, T) = \int_{t=0}^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) dt \quad (44).$$

Nas equações acima,  $\rho$  é a densidade relativa,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\gamma$  é a energia superficial (ou interfacial),  $\Omega_0$  é o volume atômico,  $d_G$  é o tamanho médio de grão,  $n$  é um parâmetro que define a predominância de um certo mecanismo de transporte de massa,  $Q_s$  é a energia de ativação aparente para o processo de sinterização (para todo o processo de sinterização, e não apenas para os estágios iniciais),  $t$  é o tempo,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $D_0$  é o coeficiente de difusão, que pode assumir um

valor  $D_{V0}$  para difusão via reticulado cristalino ou  $D_{CG0}$  para difusão via contornos de grão.  $\Gamma$  é um parâmetro de escala que é função da densidade e dos mecanismos predominantes que resultam na densificação do material (também podendo assumir valores diferentes conforme a difusão seja predominantemente via reticulado cristalino ou via contornos de grão).

A abordagem devida a Su e Johnson [173, 174] e a Hansen [175] apresenta grande vantagem sobre os modelos que a precederam, pois possibilita a determinação da energia de ativação aparente de sinterização ( $Q_s$ ) independentemente dos mecanismos envolvidos no processo e durante todo o processo de sinterização.

A ligação entre os fatores geométricos e a densidade (ou grau de densificação) é obtida através da expressão [173, 175]:

$$\tilde{n}(t) = \frac{\left(1 + \frac{(L_f - L_i)}{L_i}\right) \left(1 + \frac{(d_f - d_i)}{d_i}\right)^2}{\left(1 + \frac{\Delta L(t)}{L_i}\right) \left(1 + \left[\frac{(d_f - d_i)L_i}{(L_f - L_i)d_i}\right] \frac{\Delta L(t)}{L_i}\right)^2} \tilde{n}_f \quad (45),$$

onde  $L_i$  e  $L_f$  são, respectivamente, o comprimento inicial e final das amostras;  $d_i$  e  $d_f$  são, respectivamente, o diâmetro inicial e final das amostras;  $\Delta L = L_f - L_i$ ; e  $\rho_f$  é a densidade relativa final da amostra considerada.

Com base nesta abordagem [173-175] pode-se então equacionar o problema da densificação dos materiais cerâmicos como se segue:

$$\frac{1}{\tilde{n}} \frac{d\tilde{n}}{dt} = \frac{3\Omega_0 \tilde{\alpha} D_0 \Gamma(\tilde{n})}{k_B d_G^n(\tilde{n})} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \quad (46),$$

$$\frac{1}{\tilde{n}} \frac{d\tilde{n}}{dt} = \tilde{n}_i = A_D F(\tilde{n}) G(T) \quad (47),$$

$$\frac{1}{\tilde{n}} \frac{d\tilde{n}}{dt} = A_D F(\tilde{n}) \frac{1}{r} \frac{\exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right)}{T} \quad (48),$$

$$\ln \left\{ \int_0^t \frac{1}{T} \exp \left( - \frac{Q_s}{RT} \right) dt \right\} = \ln \left\{ \int_0^T \frac{1}{r} \frac{1}{T} \exp \left( - \frac{Q_s}{RT} \right) dT \right\} \quad (49).$$

Onde  $A_D$  é um parâmetro que agrupa todas as constantes envolvidas no processo,  $\bar{\rho}_i$  é uma outra forma de representar a taxa normalizada de densificação,  $F$  e  $G$  são, respectivamente, funções que só dependem da densidade e da temperatura; e  $r$  é a taxa de aquecimento utilizada, mantida constante (daí ser uma sinterização a TAC) durante todo o processo. Evidentemente, as equações (46), (47) e (48) se equivalem e representam a taxa de densificação normalizada em função dos parâmetros do problema e indicam (47) a separação destes parâmetros no equacionamento ou modelagem da sinterização de materiais cerâmicos.

Através do ajuste dos dados experimentais às equações supracitadas, e que, por suposição, descrevem o processo de sinterização, pode-se calcular as energias de ativação que estão em jogo; e a última equação, (49), mostra que no processo global, a integração ao longo do tempo (modelo cinético) e ao longo da temperatura (modelo térmico ou energético) são equivalentes. De fato, a suposição fundamental por trás da teoria da sinterização a TAC, e da qual decorre a igualdade verificada na equação (49), é considerar que o gradiente da retração linear normalizada em relação ao tempo sob condições isotérmicas é o mesmo que se verifica sob condições não-isotérmicas (a TAC), ou seja,

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial t} \right)_{T=\text{const}} = \left( \frac{\partial Y}{\partial t} \right)_{r=\text{const}}_{\text{TAC}} \quad (50).$$

Esta suposição não é demonstrada com base no equacionamento disponível da teoria de sinterização a TAC, mas se sustenta a partir de resultados empíricos [160, 173-175].

Quanto à sinterização de varistores à base de ZnO, exclusivamente com base nos trabalhos acerca dos varistores convencionais, pode-se, teoricamente, distinguir quatro estágios básicos associados com o processo de sinterização que é a etapa crucial na fabricação de varistores cerâmicos [176-180]. No primeiro estágio ocorre a formação de fase líquida durante o aquecimento dos pós compactados (o corpo a verde). Este é tipicamente associado com a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, que no

caso do sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre a 735°C. Dependendo do tempo, temperatura e composição química, fases secundárias podem ser formadas (como é o caso das fases espinélio e pirocloro no caso dos varistores convencionais); mas o processo principal é a dissolução dos dopantes no interior da fase líquida, proporcionando uma distribuição uniforme destes dopantes pela microestrutura do material, que irá prosseguir ao longo do segundo estágio, a densificação por intermédio da fase líquida. Concomitantemente, ocorre o início do crescimento dos grãos de ZnO. A temperatura e o tempo de sinterização são escolhidos de modo a otimizar a uniformidade composicional, a densificação e o tamanho médio de grão (na verdade, a distribuição de tamanho de grão). No terceiro estágio, durante o resfriamento para temperaturas intermediárias, ocorrem processos que incluem a cristalização das fases secundárias (se houver) a partir da fase líquida rica em bismuto ou terras-raras, conforme o caso, e a retração desta fase líquida a partir dos contornos de grãos para os pontos triplos (nodais) da estrutura. Barreiras de potencial são formadas na região de contornos de grãos durante este estágio, mas o maior desenvolvimento de propriedades elétricas ocorre no quarto estágio, que consiste no resfriamento lento e ininterrupto do sistema a partir de temperaturas intermediárias, ou sob recozimento subsequente. Tratamento este que é crucial para a obtenção de varistores com propriedades adequadas, especialmente aqueles que se destinam à aplicações em altas tensões [14, 33, 85, 117].

As modificações microestruturais mais pronunciadas ocorrem durante o terceiro estágio, o resfriamento a partir da temperatura de sinterização. Estas modificações estão diretamente relacionadas com o comportamento de molhamento da fase líquida sobre os grãos de ZnO. Este fenômeno de molhamento é crucial para o desempenho elétrico posterior do dispositivo, e depende de parâmetros de fabricação. Se o material é esfriado rapidamente a partir da temperatura do eutético, a fase líquida rica em Bi ou terras-raras, conforme o caso, reveste as faces dos grãos de ZnO de uma forma tal que não resulta em um comportamento varistor apreciável. Contudo, se o processo de resfriamento é feito lentamente, como é a prática industrial, a fase líquida sofre retração a partir das junções grão-grão e localiza-se preferencialmente, nas junções entre três grãos (pontos triplos ou nodais). O ângulo de contato entre esta fase líquida e os grãos, no molhamento destes, aumenta com o decréscimo da temperatura [71], até uma condição tal que não favorece mais o molhamento dos grãos. Na retração a partir da região entre dois grãos, a fase líquida segrega uma camada contendo Bi (ou terras-raras, conforme o caso) e outros íons de raio iônico elevado. Análises por microscopia eletrônica de

transmissão [72, 125, 180], espectroscopia eletrônica Auger [74], espectroscopia iônica de varredura [180], e espectroscopia fotoeletrônica [181] indicam que o bismuto (para varistores convencionais) é segregado para os contornos de grãos após o fim do molhamento. Contudo, a forma de segregação e as espécies sob as quais o Bi pode ser encontrado nos contornos de grãos, dependem da composição química e das rotas de processamento utilizadas.

Desde o início dos estudos sobre varistores, intensos esforços têm sido feitos no sentido de correlacionar o comportamento elétrico dos varistores com suas características microestruturais. Embora muitos aspectos ainda permaneçam obscuros, progressos consideráveis já foram feitos. Primeiramente, e o mais importante, eles confirmaram que o comportamento varistor está relacionado com os contornos de grãos individuais e que estes exibem, em sua maioria, um nível energético associado à tensão de ruptura por contorno de grão de aproximadamente 3-4 eV. Contudo, sabe-se também que existe considerável variação das características  $I \times U$  de um contorno de grão para outro, em termos da tensão de ruptura, grau de não-linearidade e da transição entre o comportamento linear (ôhmico) e não-linear (não-ôhmico) ser abrupta ou suave, e da capacitância associada a estas regiões. Estes estudos conduziram a concepção de que os varistores estão longe de apresentarem características uniformes, mas sim, que eles são melhor compreendidos como uma rede de resistores, em série e em paralelo; sendo que alguns autores [182, 183] têm considerado que num varistor existem contornos de grãos que apresentam boas características varistoras, e outros que simplesmente não as possuem.

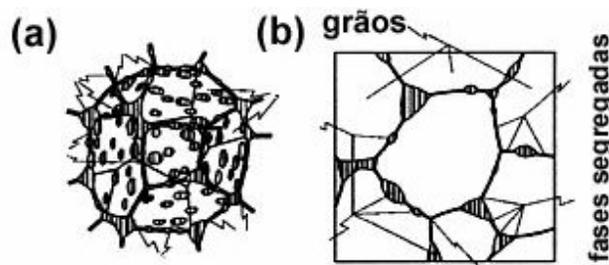
Têm-se ainda considerado que os dopantes afetam o crescimento de grão durante a sinterização, as características de molhamento e retração da fase líquida durante o resfriamento, e os tipos e estados de defeitos químicos pontuais presentes na região de contorno de grão, e que controlam, em última instância, o comportamento elétrico do varistor. Sabe-se que existe a necessidade de dois grupos básicos de dopantes, um para controlar a condutividade (ou resistividade) dos grãos de ZnO e outro que influi sobre a distribuição de densidades de cargas elétricas nos contornos de grãos. A situação é complicada, pois as próprias propriedades elétricas intrínsecas ao ZnO puro são sensíveis à presença de defeitos nativos, especialmente vacâncias de oxigênio e espécies de zinco intersticiais, bem como mínimas concentrações de outros dopantes.

As primeiras concepções acerca da sinterização em presença de fase líquida foram propostas por Kingery [184] e consideravam que a fase líquida dissolve

parcialmente a fase sólida (embora, ainda hoje, exista grande controvérsia acerca do grau no qual a fase sólida deve ser solúvel na fase líquida [102]) e assumiram que a fase líquida molhava completamente a fase sólida, resultando no estabelecimento de uma microestrutura na qual as partículas ou grãos da fase sólida estão totalmente revestidos pela fase líquida (ou, mais exatamente, pela fase sólida secundária cristalina ou amorfa remanescente da fase líquida transitória) ao findar-se o processo; sendo que a força motriz para este processo é, essencialmente, a redução da energia associada à interface líquido-vapor.

Assim, o modelo original [102, 184] identifica três estágios básicos: rearranjo das partículas (em função da pressão capilar e envolvendo processos de fluxo viscoso e plástico), solução-precipitação (processo essencialmente difusional que resulta em elevada densificação), e um processo de coalescência (fundamentalmente da mesma natureza que ocorre na SFS). Logo, se o molhamento não é completo (como é o usual nos sistemas reais), então existirão zonas microestruturais onde as partículas da fase sólida estarão em contato, possibilitando a ocorrência simultânea ou subsequente de mecanismos típicos da SFS. Ademais, em geral, todos os modelos de sinterização (baseados essencialmente em características geométricas) consideram que as energias interfaciais envolvidas são isotrópicas. Contudo, para a maioria das cerâmicas policristalinas esta é uma suposição que está longe da realidade [185], e isto afeta fortemente o entendimento do processo.

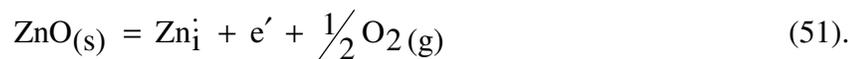
Assim, na prática, existem partículas que não foram completamente molhadas pela fase líquida, tal como esquematicamente mostrado na Figura 18, bem como fase líquida original que não foi distribuída uniformemente (através de processos de percolação) pela microestrutura do material, resultando em sistemas cerâmicos tais como aqueles ilustrados na Figura 19.



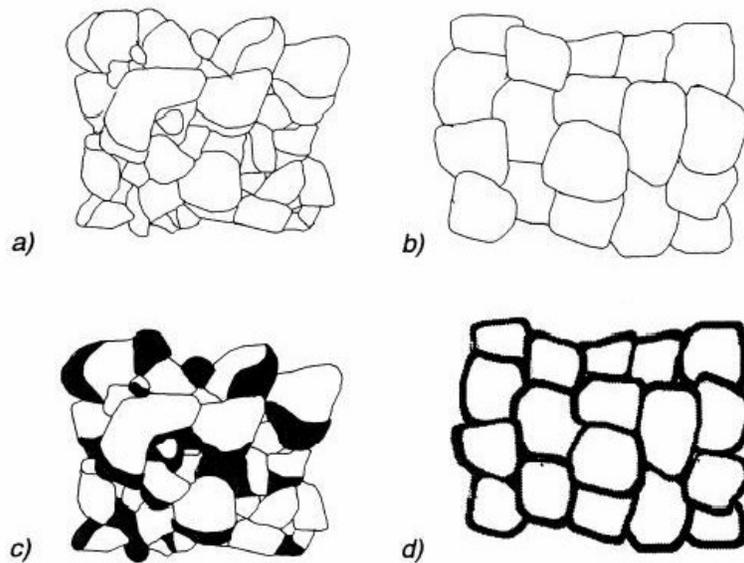
**Figura 18** - (a) Ilustração esquemática mostrando uma partícula da fase sólida sendo molhada de forma desigual (não uniforme) pela fase líquida; (b) Microestrutura

esquemática tipicamente resultante de processos de sinterização em presença de fase líquida, evidenciando as fases secundárias (remanescentes da fase líquida) segregadas nos pontos nodais e contornos de grão.

A sinterização do ZnO puro é dominada pela difusão superficial [186, 187], essencialmente relacionada com as características não-estequiométricas do ZnO, pelo fato de que as espécies de zinco intersticiais desempenham um papel importante através da reação:

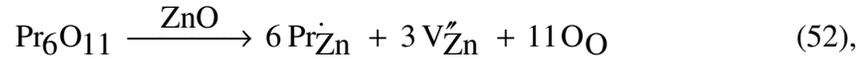


A facilidade com que as espécies de  $\text{Zn}_i$  se difundem pelo reticulado cristalino do ZnO implica em alcançar um bom nível de densificação mesmo para o ZnO puro, quando comparado a outros óxidos metálicos, tal como o  $\text{SnO}_2$  por exemplo.

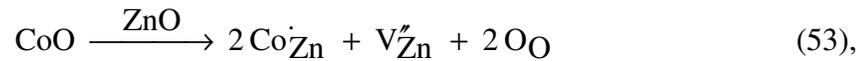


**Figura 19** - Representações esquemáticas acerca da microestrutura de materiais cerâmicos caracterizados pelos processos de densificação através de sinterização por fase sólida (a e b), e em presença de fase líquida (c e d): (a) "microestrutura real" de um material cerâmico obtido por SFS; (b) microestrutura idealizada de um material cerâmico obtido por SFS; (c) "microestrutura real" de um material cerâmico obtido por SPFL; (d) microestrutura idealizada de um material cerâmico obtido por SPFL.

Quando o ZnO é convenientemente dopado, o papel das vacâncias de zinco também torna-se relevante, como por exemplo, no âmbito desta tese, para os casos da adição de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e de  $\text{CoO}$ , através das reações:



e



uma vez que a situação da vacância de zinco duplamente ionizada é a mais favorável energeticamente [68, 186, 187].

Devido à estrutura cristalina do ZnO e a relação entre os raios iônicos das espécies envolvidas, os átomos da maioria dos metais de transição (com exceção do Co) e dos metais de transição interna (notadamente as terras-raras) encontram-se segregados nas regiões nodais ou de contornos de grão, influenciando significativamente o comportamento elétrico e microestrutural dos varistores e resultando na formação de uma camada intergranular, cuja natureza, para vários sistemas varistores à base de ZnO, ainda não está esclarecida [8].

Diretamente relacionado com a operação de sinterização está o estabelecimento de um tamanho médio de grão (ou, de forma mais correta, de uma distribuição de tamanho de grão) de um sistema cerâmico, o qual aumenta com a temperatura e o tempo durante a sinterização, desde que a temperatura (energia térmica) seja suficiente para ultrapassar a energia de ativação para o crescimento de grão (para uma certa composição química). A força motriz para o crescimento de grão é o gradiente de energia livre associado ao contorno existente entre um grão de superfície convexa e outro de superfície côncava, no qual os átomos (ou íons) estão coordenados com um maior número de vizinhos [102, 186]. Conseqüentemente, o contorno de grão move-se em direção ao centro de curvatura. Como os grãos menores tendem a apresentar superfícies com convexidade mais pronunciada que os grãos maiores, tem-se como um efeito global, a ocorrência de redução de tamanho dos grãos menores, que por sua vez alimentam (via processos de transferência de massa) o crescimento dos grãos maiores.

Ou seja, os grãos maiores crescem às expensas dos menores, e então ocorre um processo de engrossamento da microestrutura, acompanhado ou não de densificação. No caso de cerâmicas varistoras, a competição entre crescimento de grão e densificação deve ser cuidadosamente controlada em função da aplicações a que estes dispositivos se destinam. Para aplicações em altas tensões (pára-raios) deve-se ter pequeno tamanho médio de grão [7, 13, 14], já para aplicações em baixas tensões, os grãos sofrem, comumente, crescimento exagerado (até mesmo, pode-se crescê-los a partir de sementes). Contudo, em ambos os casos, o objetivo é atingir a máxima densificação possível [14].

Em geral, se todos os contornos de grão têm a mesma energia, então formar-se-ão grãos hexagonais com ângulos de  $120^0$ . Grãos com menor número de lados têm contornos côncavos, quando observados do centro do grão. Desde que o contorno de grão migra para o centro de curvatura, grãos com menos de seis lados tendem a diminuir e, no limite, desaparecer. A taxa (ou velocidade) com que o tamanho (médio) de grão se modifica  $[d(d_G)/dt]$  é diretamente proporcional à velocidade (taxa) de movimentação (ou migração) do contorno de grão ( $v_{CG}$ ), a qual, por sua vez, é inversamente proporcional ao tamanho de grão ( $d_G$ ) [166], ou seja:

$$\frac{d(d_G)}{dt} = k_c \dot{\gamma}_{CG} \quad (54),$$

e,

$$\dot{\gamma}_{CG} = k_m \frac{M_{CG} \tilde{\sigma}}{d_G} \quad (55).$$

Onde  $k_c$  e  $k_m$  são as respectivas constantes de proporcionalidade,  $M_{CG}$  é a mobilidade do contorno de grão e  $\gamma$  a tensão interfacial (superficial).

Das equações (54) e (55) resulta a seguinte expressão para o crescimento de grãos em sistemas poligranulares:

$$d_G^2 - d_{G0}^2 = k_g M_{CG} \tilde{\sigma} t \quad (56);$$

onde  $d_{G0}$  e  $d_G$  são, respectivamente, o tamanho (médio) de grão em  $t = 0$  e num tempo  $t$ ; e  $k_g$  é uma constante. A dependência da mobilidade do contorno de grão (e portanto do crescimento de grão) em relação à temperatura é dada por:

$$M_{CG} = M_{CG}^0 \exp\left(-\frac{Q_{CG}}{RT}\right) \quad (57),$$

onde  $M_{CG}^0$  é um fator pré-exponencial.

Contudo, os valores de  $d_G$  obtidos a partir da equação (56) não correspondem a valores reais, uma vez que para a interpretação de resultados experimentais, o expoente associado ao  $d_G$  é, usualmente, maior que 2, devido à existência de poros e inclusões que dificultam a movimentação dos contornos de grão, provocando redução na mobilidade e na taxa de crescimento de grão. Nesse sentido, pode-se expressar a equação (56) de uma forma mais geral, por:

$$d_G^n - d_{G0}^n = k_0 \exp\left(-\frac{Q_{CG}}{RT}\right)t \quad (58).$$

Onde, por analogia com a equação (56),  $k_0$  é um fator pré-exponencial que agrupa todas as demais constantes, sendo normalmente referido como a "mobilidade efetiva do contorno de grão" (ou simplesmente "mobilidade do contorno de grão"). Contudo, a taxa (ou velocidade) de crescimento de grão ( $k$ ) é dada por:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_{CG}}{RT}\right) \quad (59).$$

Uma vez que  $d_G^n \gg d_{G0}^n$ , nas temperaturas e tempos de sinterização usualmente considerados, a equação (58) pode ser aproximada para:

$$d_G^n = k \cdot t = k_0 \exp\left(-\frac{Q_{CG}}{RT}\right)t \quad (60).$$

Com base nas equações (59) e (60) os valores dos parâmetros  $n$ ,  $k$ ,  $k_0$  e  $Q_{CG}$  podem ser obtidos através da regressão linear dos respectivos dados de tamanho médio de grão versus tempo, para uma determinada temperatura, tal como expresso por:

$$\ln(d_G) = \frac{1}{n} \left\{ \ln(k_0) - \frac{Q_{CG}}{R T} \right\} + \frac{1}{n} \ln(t) \quad (61).$$

E a "n" conhecido, por:

$$\ln\left(\frac{d_G^n}{t}\right) = \ln(k_0) - \frac{Q_{CG}}{R T} \quad (62).$$

O uso dessa abordagem (centrada na Equação (60) e em suas conseqüências) em conjunto com o desenvolvimento teórico da sinterização a TAC implica na aceitação de uma suposição básica, a saber, a de que para cada diferencial de temperatura em função de um diferencial do tempo, tem-se, na verdade, a existência de uma pequena isoterma. A adoção dessa suposição, e considerando-se a temperatura como uma função linear do tempo, resulta em:

$$n d_G^{(n-1)} d(d_G) = \frac{1}{r} k_0 \exp\left(-\frac{Q_{CG}}{R T}\right) dT \quad (63).$$

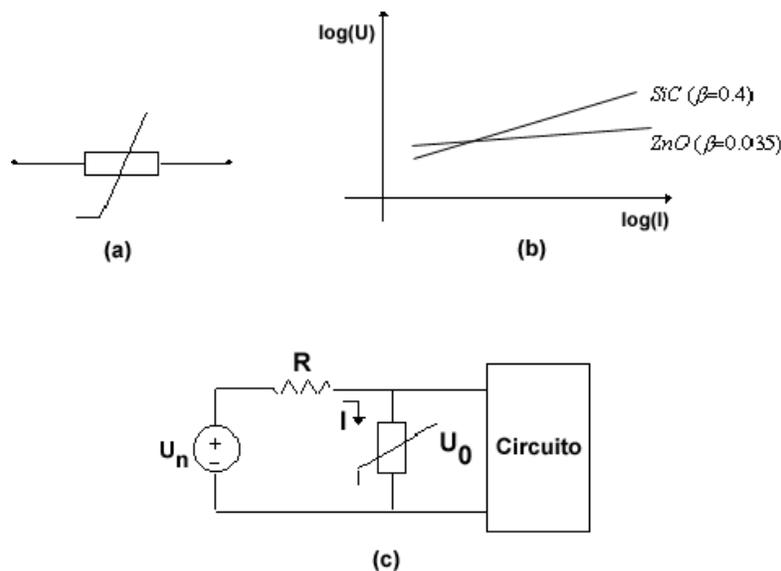
Na situação de sinterização a TAC e considerando-se que o tamanho médio de grão varia de  $d_{G0}$  até  $d_G$ , para um intervalo de temperatura de  $T_0$  até  $T$ , tem-se:

$$d_{G,T}^n - d_{G,T_0}^n = \frac{k_0 R}{r Q_{CG}} \left\{ \left[ \frac{Q_{CG}}{R T} \right]^2 \exp\left(-\frac{Q_{CG}}{R T}\right) + \frac{2 Q_{CG}}{R T} - \left[ \frac{Q_{CG}}{R T_0} \right]^2 \exp\left(-\frac{Q_{CG}}{R T_0}\right) + \frac{2 Q_{CG}}{R T_0} \right\} \quad (64).$$

Com base nessa abordagem pode-se determinar os parâmetros de crescimento de grão e os mecanismos de sinterização envolvidos sob condições de TAC (os quais, por suposição, estão intimamente relacionados).

## 2.5 Aplicações de Varistores

Os varistores são ligados em paralelo com o circuito cuja proteção devem garantir. Deve-se ter o cuidado de escolher um varistor que possua uma tensão de ruptura ligeiramente maior que a tensão de operação do sistema em questão. Quando um transitório ocorre, o valor nominal da resistência se reduz drasticamente, desviando e parcialmente absorvendo os eventuais picos de corrente que, caso contrário, seriam injetados no circuito. A Figura 20 apresenta o símbolo de um varistor (a), um gráfico com as características tensão-corrente típicas de varistores de ZnO e de SiC, que são os mais comuns (b), e um diagrama mostrando um exemplo de aplicação de um varistor na proteção de um circuito elétrico (c).



**Figura 20** - (a) Símbolo de um varistor, (b) característica tensão-corrente típicas de um varistor (diferenciando VDRs à base de ZnO e de SiC), (c) exemplo de aplicação.

O valor da tensão de operação pode ser usado para distinguir os diferentes campos de aplicação dos varistores. Na faixa de tensão de 1 kV a 1 MV, a principal aplicação dos varistores é na proteção de sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica. Eles atuam como supressores de surtos e devem, nesse caso, absorver energia de transitórios na faixa dos megajoules e picos de correntes de até 100 kA. Neste caso, o dispositivo de proteção em questão, é um "pára-raios", podendo conter várias dezenas de discos de varistores de ZnO conectados em série. Esta é uma área de intensa utilização de varistores de ZnO, os quais vêm gradativamente substituindo os

dispositivos que utilizam centelhadores ou blocos de carbeto de silício associados a centelhadores, devido às vantagens que a tecnologia de varistores baseados em ZnO apresenta no que diz respeito a simplificação, confiabilidade e custo. Blocos na forma de discos ou radiais, além de outras formas, são usadas na montagem de varistores utilizados na faixa de tensão de 24 a 1000 V, que corresponde à proteção de equipamentos eletrônicos no campo das telecomunicações e de eletrodomésticos.

Varistores na forma de pequenos discos encapsulados, paralelepípedos, *chips*, ou ainda na forma de multicamadas são comercializados para suprimir transitórios em circuitos que operam na faixa de baixas tensões (< 24 V). Isso envolve a proteção de componentes eletrônicos automotivos e de computadores. O chaveamento das cargas indutivas nos automóveis (motores de arranque, nos reguladores, limpadores de pára-brisas, relés, etc.) gera sobretensões com altas energias que devem ser absorvidas pelos varistores colocados perto das fontes dos transitórios e paralelamente ao componente a ser protegido.

Uma forma alternativa de apresentar a característica I x U para varistores e de maior utilidade na compreensão da função destes dispositivos na proteção de um circuito ou equipamento, é reescrever a Equação (1) da seguinte forma:

$$U = K_3 I^\beta \quad (65),$$

onde:

$$\beta = \frac{1}{\alpha} \quad (66),$$

e,

$$K_3 = \frac{1}{(K_1)^{1/\alpha}} \quad (67).$$

Seja a Figura 20(c), que mostra um circuito que exemplifica a função de um varistor na proteção de um circuito. Admitamos que em condições normais a tensão nos terminais da fonte de alimentação seja,

$$U_n = U_R + U_0 = R \cdot I + K_3 \cdot I^\beta \quad (68).$$

Mas que, em condições anormais, apresenta um pico de amplitude  $\Delta U_n$  tal que,

$$U_n + \Delta U_n = R(I + \Delta I) + K_3(I + \Delta I)^\beta \quad (69).$$

Contudo, quanto melhor for o desempenho de um varistor, maior será o seu coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ). Mas, pela Equação (66), tem-se que  $\beta$  é o recíproco de  $\alpha$ . Logo, admite-se que  $\beta \ll 1$ ; o que é tanto verdade, quanto melhor for o varistor utilizado. Assim, pode-se escrever,  $(I + \Delta I)^\beta \cong I^\beta$ . Portanto, a Equação (69) pode ser escrita como,

$$U_n + \Delta U_n \cong R(I + \Delta I) + K_3 \cdot I^\beta \quad (70).$$

E portanto o pico de tensão é quase na íntegra absorvido pela resistência  $R$ , protegendo assim o circuito a jusante.

A resistência elétrica ( $R_v$ ) do varistor, numa dada tensão, e a potência dissipada ( $P_D$ ), anteriormente dada pela Equação (18), podem ser obtidas respectivamente, por:

$$R_v = K_3 I^{\beta-1} = \frac{1}{K_1} U^{(1-\alpha)} \quad (71),$$

e,

$$P_D = IU = K_1 U^{(\alpha+1)} \quad (72).$$

Os parâmetros que aparecem nas equações precedentes,  $K_1$ ,  $K_3$ ,  $\alpha$ , e  $\beta$ , são sempre, característicos do material empregado nos varistores (além das condições de processamento) e, como pode ser visto na Figura 10(b),  $\beta$  é bem menor para o ZnO que para o SiC, o que se traduz num melhor desempenho dos varistores baseados em ZnO.

## 2.6 Degradação de Cerâmicas Varistoras

A degradação dos varistores pode ser elétrica, térmica, química ou mecânica; e na prática, estes processos estão relacionados entre si. Em geral, o processo degradativo conduz a um aumento da dissipação de energia provocando uma elevação excessiva da temperatura e fuga térmica espontânea comprometendo, desta forma, a vida útil do varistor. A maior parte dos estudos de degradação é baseado em testes acelerados em que tensões elétricas são aplicadas em temperaturas variando entre 100 e 200°C. Desta forma podem ser avaliados o aumento da corrente ou dissipação de energia para uma dada tensão em função do tempo através de diferentes técnicas experimentais.

O fenômeno de degradação em varistores à base de ZnO tem sido intensivamente estudado [188-196], tanto sob condições de polarização em campos contínuos e alternados, quanto sob ação de correntes elétricas impulsivas. Os mecanismos que têm sido sugeridos para explicar o fenômeno envolvem aprisionadores de elétrons, formação e orientação de dipolos, migração iônica, e dessorção de oxigênio. Embora todos estes fenômenos pareçam ocorrer, a hipótese da migração iônica tem mostrado estar suportada em maiores evidências experimentais [13, 14, 195]. Neste sentido, tem-se que: (1) a degradação é um fenômeno de contorno de grão; (2) ela é consequência da migração de íons existentes na camada de depleção; (3) os íons migrantes são, predominantemente, espécies de zinco intersticiais. Uma forte evidência da migração iônica foi primeiramente obtida a partir de medições de corrente termicamente estimulada, em varistores sob a aplicação de tensões elevadas [196].

Estudos de espectroscopia transiente em nível profundo [197] de defeitos químicos na região de contorno de grão evidenciaram a existência de um mecanismo de difusão intersticial. Estes estudos indicam que o fenômeno da degradação dos varistores à base de ZnO pode ser atribuído à existência de níveis aprisionadores nos contornos de grãos, sob a influência de campos elétricos, os quais têm sido identificados como sendo majoritariamente espécies de zinco intersticial duplamente ionizadas,  $Zn_i^{**}$ . Foi mostrado que varistores de maior estabilidade possuem baixos níveis de aprisionadores deste tipo, ao passo que os varistores mais instáveis possuem elevadas concentrações destas espécies. Ademais, a densidade de espécies aprisionadoras pode ser controlada pelo recozimento das pastilhas entre 600 e 750°C [33]. Amostras recozidas

apresentaram redução na densidade destes aprisionadores e maior estabilidade, em relação àquelas que não sofreram o tratamento térmico [33].

Desta forma, a degradação foi identificada como sendo resultante da difusão de espécies de zinco intersticiais, na camada de depleção, sob ação de um campo elétrico, seguido por interações químicas com defeitos existentes nos contornos de grãos; processo este que conduz à redução na altura da barreira de potencial e um aumento na corrente de fuga. A origem das espécies de zinco intersticiais [198, 199] pode ser rastreada, em virtude da natureza não estequiométrica do ZnO, o qual sob aquecimento, mesmo em atmosfera oxidante, pode originar um excesso de espécies de zinco doadoras, que são acomodadas em sítios intersticiais do reticulado cristalino, sendo “congeladas” durante o resfriamento. A partir destes sítios, localizados na camada de depleção, estas espécies aprisionadoras promovem uma deterioração da estabilidade físico-química dos varistores. Baseado nestas concepções foi desenvolvido um modelo de defeitos nos contornos de grãos [200] para os varistores à base de ZnO, o qual é análogo ao modelo de bandas de energia, compreendendo as barreiras do tipo Schottky.

A idéia básica deste modelo é que a camada de depleção compreendendo as barreiras de potencial consiste de dois componentes fundamentais: um componente estável, consistindo de íons positivamente carregados (cátions) fixos e uniformemente distribuídos, e um componente metaestável consistindo de espécies móveis de zinco intersticiais positivamente carregadas.

Os primeiros são espécies iônicas doadoras substitucionais,  $D_{Zn}^{\bullet}$ , e as vacâncias intrínsecas de oxigênio,  $V_O^{\bullet}$  e  $V_O^{\bullet\bullet}$ ; ao passo que os últimos são as espécies intrínsecas de zinco intersticiais, mono e duplamente ionizadas,  $Zn_i^{\bullet}$  e  $Zn_i^{\bullet\bullet}$ . Estes doadores positivamente carregados estendem-se a partir de ambos os lados dos contornos de grãos, em direção ao seio dos grãos adjacentes, e são eletricamente compensados por uma camada de espécies receptoras negativamente carregadas, na interface dos contornos de grãos, compreendendo principalmente, vacâncias nativas de zinco,  $V_{Zn}'$  e  $V_{Zn}''$ . Sendo que se considera que as espécies intersticiais de oxigênio têm pouca importância neste processo. Para que a neutralidade elétrica seja satisfeita, as cargas negativas nos contornos de grãos são balanceadas em ambos os lados por cargas positivas presentes na camada de depleção dos grãos de ZnO adjacentes. Uma importante característica sobre as cargas na camada de depleção é que as localizações espaciais destes íons positivos são diferentes: os íons substitucionais e as vacâncias de

oxigênio estão localizadas nos sítios regulares do reticulado cristalino do ZnO, ao passo que as espécies intersticiais de zinco estão localizadas nos sítios intersticiais do reticulado cristalino do ZnO. Conseqüentemente, as espécies de zinco intersticiais podem migrar rapidamente pelo interior da estrutura, via sítios intersticiais, enquanto que os íons substitucionais devem mover-se por meio de vacâncias adjacentes, as quais são fixadas por condições termodinâmicas. Para todos os propósitos práticos estes íons são espacialmente fixos na temperatura usual de operação.

Uma característica adicional deste modelo é que a região de contornos de grãos comporta-se como se fosse uma camada desordenada, apresentando duas características básicas: (1) ela proporciona um meio de difusão rápida para os ânions (oxigênio), e (2) ela atua como uma fonte infinita e sorvedouro para vacâncias neutras. Este modelo explica fenomenologicamente as características de instabilidade dos varistores de ZnO sob condições de polarização. O fundamento para o processo degradativo é a migração iônica. É assumido que o varistor é energizado durante a polarização (aplicação do campo elétrico), a qual proporciona a força motriz necessária para a migração de espécies intersticiais positivamente carregadas em direção a interface da região de contornos de grão negativamente carregada. Na interface, estas espécies iônicas de defeitos são convertidas em defeitos neutros devido a reações entre estes defeitos, como:



Das duas espécies de defeitos neutros resultantes,  $\text{V}^x_{\text{Zn}}$  desaparece nos sorvedouros da região de contornos de grão, e  $\text{Zn}_i^x$  migra para os contornos de grão. Com a contínua polarização do varistor, estas espécies neutras de zinco intersticial vão se acumulando na interface, em virtude da progressiva diminuição da quantidade de cargas opostas a partir dos reservatórios adjacentes de cargas positivas e negativas. Esta perda de cargas causa redução na altura da barreira de potencial e da tensão por barreira. As reações opostas ocorrem sob condições de deserenergização do varistor (remoção do campo elétrico). Contudo, embora ambos os processos difusional e reacional ocorram durante a energização e a deserenergização do dispositivo, o fenômeno difusional, sendo a etapa lenta, é a etapa controladora do processo como um todo. Deve-se ainda observar que este modelo pressupõe a existência de um campo elétrico aplicado; contudo,

processos degradativos ocorrem mesmo sem a presença de um campo elétrico externo (e portanto, sem migração iônica), o que é uma indicação de que este não é o único mecanismo de degradação existente.

Uma vez que a difusão das espécies intersticiais de zinco leva à degradação dos varistores, teoricamente, a remoção destes componentes metaestáveis pode restaurar a estabilidade do dispositivo. Isto pode ser feito térmica ou quimicamente.

Tem sido mostrado [13, 14, 33, 201] que espécies de zinco intersticiais podem ser permanentemente difundidas via recozimento, aumentando a estabilidade do dispositivo. Numerosos estudos indicam que o recozimento entre 600 e 800°C, por algumas horas, em presença de atmosfera oxidante aumenta a estabilidade físico-química dos varistores frente aos fenômenos degradativos cinéticos e difusionais. Isto se deve ao fato de que as espécies de zinco intersticiais, ou seja, os componentes metaestáveis da barreira de potencial, são difundidos para fora da camada de depleção, em direção ao contorno de grão, e são permanentemente removidas, nesta região, por reações químicas localizadas na interface, produzindo assim junções com características mais estáveis, em consequência do recozimento. Durante este tratamento térmico ocorre uma rápida difusão de oxigênio na região de contornos de grãos, seguida de reações químicas com vacâncias de oxigênio, segundo a reação:



Esta reação produz uma espécie neutra de oxigênio (adsorvida) nos contornos de grãos, que imediatamente captura um elétron oriundo de vacâncias de zinco negativamente carregadas, devido à sua alta afinidade eletrônica, segundo a reação:



Enquanto  $V_{Zn}^x$  é aniquilada no sorvedouro da região de contornos de grãos, a espécie de oxigênio negativamente carregada permanece na interface. Simultaneamente, espécies de zinco positivamente carregadas são criadas em sub-sítios do reticulado cristalino, pela aniquilação de espécies de zinco intersticiais, por meio de difusão nos contornos de grãos e interação com  $V_{Zn}^x$ , segundo a reação:



As espécies com cargas elétricas opostas produzidas pelas reações (75) e (76) então reagem entre si, promovendo a eliminação de espécies de zinco intersticiais da camada de depleção, e originando um sítio regular no reticulado cristalino do ZnO:



Uma alternativa ao tratamento térmico é o uso de um dopante de caráter anfótero, tal como sódio ou potássio. Este tipo de dopante tem a capacidade de ocupar tanto sítios normais quanto intersticiais do reticulado cristalino do ZnO, restringindo a possibilidade de migração de espécies de zinco intersticiais [202].

Em resumo, as possibilidades de falhas em varistores à base de ZnO, relacionadas aos processos degradativos, as quais comprometem o desempenho e reduzem a confiabilidade dos dispositivos são de três tipos básicos: falha elétrica pontual por perfuração, ruptura física e descontrole térmico. O primeiro tipo está associado com a excessiva absorção de energia durante a ocorrência de descargas elétricas, o segundo com surtos de alta densidade de corrente, e o terceiro com a degeneração do comportamento I x U, como anteriormente visto; estando diretamente ligado à instabilidade físico-química dos varistores à base de ZnO. Dentre estes, o problema do descontrole térmico tem recebido maior atenção, pelo fato de que ele afeta inúmeras aplicações práticas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As principais etapas relativas ao trabalho experimental que compõem esta tese são: (i) a obtenção das misturas de pós cerâmicos e a produção das cerâmicas varistoras mediante os processos de conformação e consolidação (sinterização) de materiais cerâmicos; (ii) a caracterização microestrutural; e (iii) a caracterização elétrica das cerâmicas varistoras produzidas. Para tanto foram utilizados os materiais (reagentes químicos e insumos), equipamentos, e métodos analíticos conforme expostos a seguir.

#### 3.1 Materiais

Tendo por objetivo a preparação de misturas precursoras para fabricação das cerâmicas varistoras, nas composições químicas estudadas neste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes químicos de alta pureza (P. A.):

- 1) óxido de zinco ( $ZnO$ ), pureza > 99 %, PM 81,37 (Vetec);
- 2) óxido de lantânio III ( $La_2O_3$ ), pureza > 99,5 %, PM 325,82 (Sigma-Aldrich);
- 3) óxido de praseodímio III/IV ( $Pr_6O_{11}$ ), pureza > 99 %, PM 1021,44 (Sigma-Aldrich);
- 4) óxido de neodímio III ( $Nd_2O_3$ ), pureza > 99,5 %, PM 336,48 (Sigma-Aldrich);
- 5) óxido de samário III ( $Sm_2O_3$ ), pureza > 99,5 %, PM 348,64 (Sigma-Aldrich);
- 6) óxido de európio III ( $Eu_2O_3$ ), pureza > 99,5 %, PM 351,92 (Sigma-Aldrich);
- 7) óxido de disprósio III ( $Dy_2O_3$ ), pureza > 99,5 %, PM 372,99 (Sigma-Aldrich);
- 8) óxido de cobalto II ( $CoO$ ) 99,5 % de pureza, PM 74,93 (Merck);
- 9) álcool isopropílico P. A. (Vetec);
- 10) álcool polivinílico P. A. (Vetec);
- 11) pirofosfato de sódio P. A. (Vetec);
- 12) solução aquosa de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) 10% (p/p), obtida a partir de água deionizada e ácido nítrico concentrado (Vetec);
- 13) solução aquosa de hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) 6M, obtida a partir de água deionizada e hidróxido de sódio granular (Vetec).

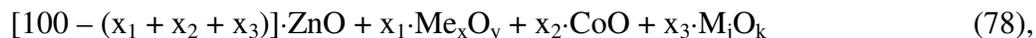
Além dos reagentes supracitados foram empregados dois tipos de concentrado de óxidos de terras-raras, como se segue:

- 14) Um concentrado (mistura) de óxidos de terras-raras — doravante designado como CTR-1 (concentrado de terras-raras número 1) — produzido a partir da mistura (em moinho de bolas, durante dez horas) dos óxidos de terras-raras acima mencionados (P. A.) na seguinte proporção: 25 % molar de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , e 15 % molar de cada um dos demais óxidos ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ). Trata-se portanto de um concentrado (melhor seria dizer, de uma mistura) de alta pureza;
- 15) Um concentrado de óxidos de terras-raras (procedência INB, Indústrias Nucleares do Brasil) — doravante designado como CTR-2 (concentrado de terras-raras número 2), mediante doação da CNEN/IEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear / Instituto de Energia Nuclear), também homogeneizado por moagem durante dez horas.

As composições químicas (teores de impurezas), características granulométricas e análises de fases (para os óxidos constituintes) que caracterizam os concentrados de óxidos de terras-raras acima considerados (CTR-1 e CTR-2), bem como as análises de fases, obtidas por difratometria de raios-X do ZnO e do  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  puros (P. A.) — naturalmente em função da importância que possuem no contexto desta tese —, obtidos a partir das análises ou técnicas pertinentes (além das análises térmicas dos materiais supracitados), encontram-se na seção dedicada aos Resultados e Discussão.

Com base nos reagentes acima considerados estabeleceram-se as composições químicas dos sistemas cerâmicos estudados como se segue.

A literatura especializada [13-19] mostra que os varistores à base de ZnO que utilizam óxidos de terras-raras como formadores da estrutura básica via sinterização em presença de fase líquida possuem composições químicas do tipo:



onde  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são respectivamente, a porcentagem molar do óxido de terras-raras utilizado (indicado por  $\text{Me}_x\text{O}_y$ ; podendo ser  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  puro, como é mais usualmente encontrado na literatura [13-19],  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  conforme alguns estudos recentes [41, 42], ou ainda, pode representar um determinado concentrado ou mistura de terras-raras, no sentido explorado nesta tese), a porcentagem molar de óxido de cobalto (CoO), e o

somatório das porcentagens molares de outros óxidos utilizados (indicado pela notação genérica  $M_jO_k$ ).

A maioria dos estudos realizados com varistores de ZnO dopados com terras-raras utiliza o óxido de praseodímio como agente promotor da sinterização em presença de fase líquida. Assim, em geral, estuda-se o sistema ternário ZnO- $Pr_6O_{11}$ -CoO. Reduzidas quantidades de outros óxidos (principalmente  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , CaO, MgO e  $B_2O_3$ ) podem ou não ser utilizadas. Ademais, uma vantagem das cerâmicas varistoras baseadas no sistema ZnO- $Pr_6O_{11}$ -CoO frente àquelas baseadas no sistema ZnO- $Bi_2O_3$ - $Sb_2O_3$ , é justamente não necessitar de grande número de aditivos ou dopantes para atingir propriedades varistoras e estabilidade eletrotérmica relevantes [7, 13-19], o que também favorece os estudos de análise microestrutural e dos processos cinéticos de sinterização, uma vez que este sistema é microestruturalmente mais simples [7, 18].

Nesta tese, no que diz respeito à composição química dos varistores estudados e sua influência sobre as propriedades elétricas e microestruturais dos mesmos, as formulações levam em consideração as seguintes possibilidades (tendo em vista a notação geral representada pela Equação (78)):

(1) o óxido de terras-raras utilizado é, essencialmente, o  $Pr_6O_{11}$  — cujas porcentagens molares estudadas foram: 0; 0,25; 0,50; 0,75; e 1,0 —, ou um concentrado de óxidos de terras-raras (CTR-1 ou CTR-2).

(2) o único óxido utilizado como dopante, e que não é de um elemento de terra-rara foi o óxido de cobalto (CoO), cujas porcentagens molares estudadas foram: 0; 0,25; 0,50; 0,75; e 1,0.

(3) não foram utilizados óxidos secundários ( $M_jO_k$ ) sobre o sistema básico ZnO- $Me_xO_y$ -CoO.

Ainda em conformidade com a notação geral representada pela Equação (78), a Tabela 5 apresenta todos os sistemas de cerâmicas varistoras estudados ao longo desta tese. Já a Tabela 6 mostra o número de amostras produzidas, utilizadas em cada análise ou experimento considerado, e as descartadas (em geral, em função de problemas de conformação, consolidação ou acabamento), para cada um dos sistemas avaliados.

Exceto quando dito em contrário, todos os resultados que serão apresentados no capítulo 4, Resultados e Discussão, representam as propriedades médias obtidas em cada análise ou experimento considerado, e para o número de amostras (de cada sistema em particular) efetivamente utilizadas nas respectivas análises. As respectivas discrepâncias em relação aos valores médios, em cada caso, podem ser dadas sob a forma de barras de erro (quando da apresentação gráfica dos resultados e se tal representação fizer sentido conforme a escala adotada) ou numericamente (onde " $\delta = x \%$ " indica uma discrepância ( $\delta$ ) ou variabilidade da grandeza em questão de  $x \%$ , para mais e para menos, em relação ao valor médio). Evidentemente, o somatório do número total de amostras, para cada sistema considerado é maior que o número de amostras produzidas, uma vez que muitas amostras puderam ser utilizadas em mais de um tipo de análise ou experimento (quando este não era destrutivo ou quando os destrutivos foram realizados por último).

**Tabela 5** - Composição química dos sistemas de cerâmicas varistoras estudados.

Designação	Composição Química (% molar)
Z <sub>100</sub>	100·ZnO
<b>Sistema ZC</b>	
ZC <sub>25</sub>	99,75·ZnO + 0,25·CoO
ZC <sub>50</sub>	99,50·ZnO + 0,50·CoO
ZC <sub>75</sub>	99,25·ZnO + 0,75·CoO
ZC <sub>100</sub>	99,00·ZnO + 1,00·CoO
<b>Sistema ZP</b>	
ZP <sub>25</sub>	99,75·ZnO + 0,25·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
ZP <sub>50</sub>	99,50·ZnO + 0,50·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
ZP <sub>75</sub>	99,25·ZnO + 0,75·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
ZP <sub>100</sub>	99,00·ZnO + 1,00·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
<b>Sistema ZCP</b>	
ZC <sub>25</sub> P <sub>50</sub>	99,25·ZnO + 0,25·CoO + 0,50·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
ZC <sub>50</sub> P <sub>50</sub>	99,00·ZnO + 0,50·CoO + 0,50·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
ZC <sub>75</sub> P <sub>50</sub>	98,75·ZnO + 0,75·CoO + 0,50·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub>	98,50·ZnO + 1,00·CoO + 0,50·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
ZC <sub>100</sub> P <sub>100</sub>	98,00·ZnO + 1,00·CoO + 1,00·Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
<b>Sistemas com Concentrado de Terras-raras</b>	
Z-CTR-1-A	99,50·ZnO + 0,50·Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (CTR-1)
Z-CTR-1-B	99,00·ZnO + 0,50·CoO + 0,50·Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (CTR-1)
Z-CTR-2-A	99,50·ZnO + 0,50·Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (CTR-2)
Z-CTR-2-B	99,00·ZnO + 0,50·CoO + 0,50·Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (CTR-2)

**Tabela 6** - Número de amostras produzidas utilizadas em cada análise ou descartadas para cada um dos sistemas cerâmicos varistores avaliados.

Análises ⇒	Prod.	Desc.	Micro	Term.	Quim	I x U	C x V	Z(w)
Designação	Número de amostras utilizado em cada análise							
Z <sub>100</sub>	12	5	3	3	3	4	4	4
ZC <sub>25</sub>	10	2	3	3	3	5	5	4
ZC <sub>50</sub>	8	2	3	2	3	4	4	4
ZC <sub>75</sub>	7	1	3	2	2	4	4	4
ZC <sub>100</sub>	8	1	3	3	2	6	6	3
ZP <sub>25</sub>	7	2	2	2	2	5	5	3
ZP <sub>50</sub>	8	1	3	3	2	5	5	4
ZP <sub>75</sub>	6	1	3	2	3	3	3	3
ZP <sub>100</sub>	8	2	3	3	3	4	4	4
ZC <sub>25</sub> P <sub>50</sub>	6	1	2	2	3	3	3	3
ZC <sub>50</sub> P <sub>50</sub>	6	1	2	3	3	3	3	3
ZC <sub>75</sub> P <sub>50</sub>	6	1	2	3	2	3	3	3
ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub>	8	0	3	3	3	6	6	4
ZC <sub>100</sub> P <sub>100</sub>	5	1	2	2	2	2	2	2
Z-CTR-1-A	6	1	2	2	2	3	3	3
Z-CTR-1-B	6	1	3	3	2	3	3	3
Z-CTR-2-A	7	2	2	2	2	3	3	3
Z-CTR-2-B	7	2	3	3	2	3	3	3

Legenda:

Prod. = Total de amostras produzidas;

Desc. = Total de amostras descartadas;

Micro = MEV, DRX;

Term. = Análises térmicas;

Quim = Análises químicas, incluindo FRX;

I x U = Caracterização elétrica, curvas I x U e parâmetros associados (a, E<sub>R</sub> e J<sub>F</sub>);

C x V = Caracterização elétrica, curvas C x V e parâmetros da barreira de potencial;

Z(w) = Caracterização elétrica, espectroscopia de impedância.

### 3.2 Equipamentos

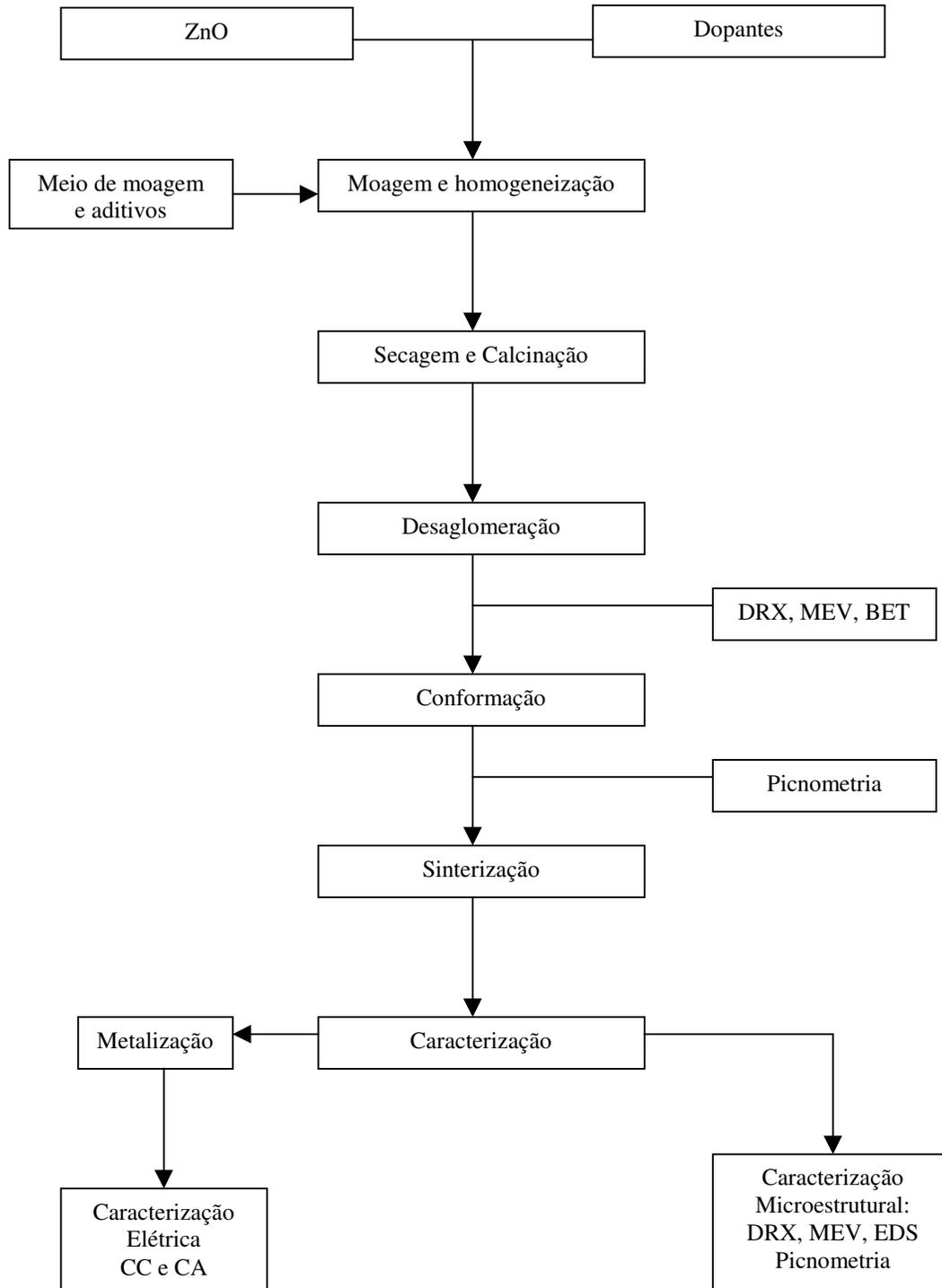
Relacionam-se a seguir os equipamentos utilizados nas diferentes etapas relativas ao trabalho experimental efetuado no âmbito desta tese, sejam acerca do processamento cerâmico (produção das cerâmicas varistoras) ou relacionados às diferentes técnicas de análise e caracterização (microestrutural e elétrica) dos varistores produzidos.

1. Moinho de bolas Pulverisette 6 Fritsch, com jarros e corpos moedores de zircônia estabilizada de elevada densidade;
2. Balanças analíticas: Mettler AE-200, Ohaus Analytical Plus, e Ohaus Precision Plus;
3. Prensa hidráulica Carver modelo C 3912 – 15 ton, de acionamento manual;
4. Fornos: Lindberg Blue modelo 55346 (tipo caixa), com temperatura máxima de operação de 1200<sup>0</sup>C, Carbolite RHF 1500 (tipo caixa) e Lindberg modelo 59545-B (tubular), ambos com temperatura máxima de operação de 1500<sup>0</sup>C;
5. Difratômetro de Raios-X: X-Pert Pro Philips Analytical;
6. Equipamentos de análise térmica: termogravimétrica e termodiferencial Thermogravimetric Analyzers SDT Q600 TA Instruments, e termobalança dilatométrica Netzsch STA 402/409 E;
7. Analisador de tamanho de partícula Mastersizer Microplus MAF 50001;
8. Equipamento para análise por Fluorescência de Raios-X 3070 Rigaku spectrometer;
9. Microscópios Eletrônicos de Varredura: Zeiss modelo DSM 940 (com sistema de análise química elementar através de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, EDS), e LEO 940A (com sistema EDS Oxford Link Isis);
10. Analisadores de resistividade elétrica: Precision Inductance Analyzer 3245/946 e Measurement System Controller (Wayne Kerr);
11. Osciloscópio Tektronix modelo 577;
12. Multipotenciostato e Galvanostato digital Ohmnimtra modelo PG-39A;
13. Sistema de Espectroscopia de Impedância composto por um potenciostato/galvanostato Ohmnimtra, modelo 19, um Analisador de Função de Transferência (AFT) Solartron-Schulumberger 1255 e um osciloscópio HP 54600A;
14. Facilidades de laboratório de análises químicas e processamento cerâmico (vidrarias típicas de laboratório, estufas para secagem, placas cerâmicas, navículas e cadinhos de alumina densa, cápsulas de platina, termopares, conjuntos de gral (almofariz) e

pistilo de alumina densa e de ágata, placas de aquecimento e agitação, pastas para deposição de eletrodos à base de prata, e gases de elevada pureza para uso em laboratório), e de metalografia e ceramografia (máquinas para corte, embutimento, lixamento, polimento e recobrimento de amostras).

### 3.3 Métodos

A Figura 21 apresenta o fluxograma da metodologia empregada para obtenção e caracterização das cerâmicas varistoras.



**Figura 21** - Fluxograma da metodologia utilizada na obtenção e caracterização das cerâmicas varistoras estudadas nesta tese.

### 3.3.1 Processamento Cerâmico

Para a obtenção das peças cerâmicas utilizadas neste estudo foi empregado o método cerâmico convencional, que consiste na mistura das quantidades adequadas dos pós dos óxidos que entram na composição de cada cerâmica varistora. Para tanto, os óxidos após pesagem foram exaustivamente (24 h) misturados em moinho de bolas, com o uso de álcool isopropílico (12% em massa), álcool polivinílico (4% em massa) e pirofosfato de sódio (0,50% em massa) para facilitar a homogeneização da mistura.

A mistura umidificada de pós cerâmicos obtida na etapa anterior passou por secagem em estufa (120<sup>0</sup>C, 12 h) e posterior calcinação (750<sup>0</sup>C-900<sup>0</sup>C, 4 h), de forma a se obter uma composição química adequada para a produção dos varistores.

O pó calcinado e cominuído para fragmentar os agregados formados na etapa de calcinação, passou por um processo de conformação através da prensagem uniaxial a seco da mistura em uma matriz de aço, que consistiu de um ciclo de prensagem lento, com um patamar de repouso a uma pressão intermediária (cerca de três quartos da pressão total, por 3 minutos), e um tempo de repouso na pressão máxima (80 - 95 MPa) de 4 minutos, seguido de uma liberação lenta da pressão. A quantidade de pó usada na conformação de cada pastilha foi de aproximadamente (1,000 ± 0,005) g.

A sinterização das pastilhas obtidas após a conformação do pó cerâmico (corpo a verde) foi realizada em forno tubular sob atmosfera normal (ar). As temperaturas de sinterização estudadas estão compreendidas entre 900 e 1350<sup>0</sup>C, com tempos de repouso no patamar de sinterização de 1 a 5 horas.

Na sinterização das pastilhas cerâmicas utilizou-se um “ciclo de sinterização lento”, o qual consiste em: uma taxa de aquecimento de 4<sup>0</sup>C/minuto, da temperatura ambiente até 800<sup>0</sup>C e permanência neste patamar por 1 hora, seguido de novo aquecimento numa taxa de 3<sup>0</sup>C/minuto até o patamar de sinterização e permanência nesta condição durante o tempo de sinterização, seguido de resfriamento a uma taxa de 2<sup>0</sup>C/minuto até 1100<sup>0</sup>C, ficando nesta condição por 1 hora. Em seguida novo resfriamento a uma taxa de 3<sup>0</sup>C/minuto até 500<sup>0</sup>C, após o que desligou-se o forno. Exceto quando mencionado em contrário, todos os resultados e análises subsequentes referem-se ao tempo de sinterização igual a duas horas.

As pastilhas obtidas e utilizadas na caracterização elétrica e microestrutural possuem uma espessura média de 1,6 mm, um diâmetro médio de 12,6 mm e uma área

de seção reta média de  $1,247 \text{ cm}^2$ . Por outro lado, os corpos utilizados nas análises térmicas tinham dimensões aproximadas de 4,8 mm de espessura e 10,2 mm de diâmetro; e os experimentos dilatométricos foram realizados a uma taxa de aquecimento constante e igual a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

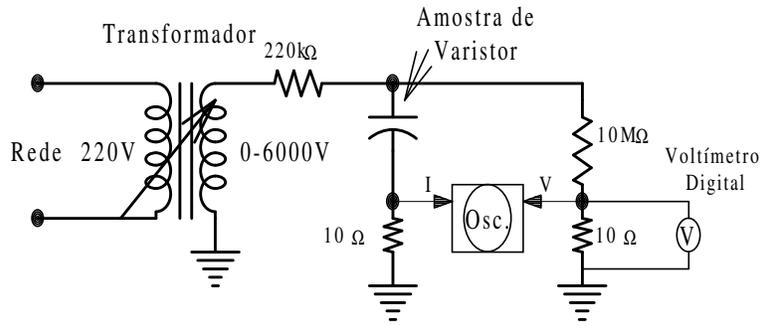
### 3.3.2 Caracterização Microestrutural e Elétrica

As pastilhas sinterizadas sofreram caracterização microscópica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise química elementar através da Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), avaliação da densidade segundo o método de Arquimedes, e caracterização elétrica que consistiu na obtenção dos dados  $I \times U$ ,  $C \times U$ , do fator de dissipação de calor ( $D_c$ ) *versus* frequência da corrente alternada utilizada, e análises de espectroscopia de impedância, das cerâmicas varistoras produzidas.

Para a caracterização microestrutural (superfície polida) as pastilhas sinterizadas foram lixadas com lixas número 600 a 1000, polidas com pasta de diamante, embutidas em resina fenólica, tratadas (atacadas) com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 6M por 2 - 4 minutos, e recobertas com ouro, em metalizador apropriado. Já para as análises de superfície de fratura as pastilhas foram fraturadas e em seguida observadas ao MEV. O tamanho médio de grão foi estimado segundo o método dos interceptos [203].

A caracterização elétrica das pastilhas, a qual é a forma mais direta e precisa de se avaliar a qualidade, confiabilidade e parâmetros de desempenho em geral, foi realizada após adequada preparação das pastilhas, que consistiu no lixamento até a obtenção de faces paralelas e recobrimento das superfícies das pastilhas com tinta condutora à base de prata (56-62% de prata finamente granulada), fixação das conexões condutoras (fios de cobre estanhados), e aplicação de colarinho isolante constituído por esmalte (vidrado) sem pigmentos metálicos.

Os dados de tensão *versus* corrente foram obtidos através da utilização de um circuito que está esquematizado na Figura 22, ao qual estava acoplado um osciloscópio Tektronix, onde se obtinha os referidos dados. As medidas do fator de dissipação de calor foram efetuadas num analisador de indutância 3245 modelo 916 série 29361 da Wayne Kerr.



**Figura 22** - Esquema do circuito utilizado na aquisição dos dados  $I \times U$  dos varistores.

Finalmente, a densidade de cada pastilha foi obtida pelo método de Arquimedes. Neste método a amostra é pesada primeiramente fora d'água e depois dentro d'água. A densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) é obtida pela equação

$$\rho_{ap} = \left( \frac{M_a}{M_a - M_b} \right) \rho_A \quad (79),$$

onde,  $M_a$  é a massa da amostra no ar,  $M_b$  é a massa da amostra na água e  $\rho_A$  é a densidade da água à temperatura ambiente.

Considerando-se que as diversas variáveis estudadas foram sempre confrontadas com os parâmetros elétricos ( $\alpha$ ,  $E_R$ ,  $J_F$ , e  $D_c$ ) de forma a se avaliar cada varistor produzido e correlacionar os dados de desempenho elétrico do dispositivo com as características estruturais estudadas, e tendo-se em vista todos os resultados e avaliações que serão posteriormente apresentados, fazem-se aqui algumas considerações sobre os parâmetros elétricos obtidos. O coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) sempre foi calculado entre dois valores de densidade de corrente elétrica, 1 e 10 mA/cm<sup>2</sup>, e em virtude da Equação (4), pode ser obtido por:

$$\alpha = \frac{1}{[\log(E_2) - \log(E_1)]} \quad (80),$$

onde  $E_2 > E_1$ , são respectivamente os valores do campo elétrico em 10 e 1 mA/cm<sup>2</sup>. A intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) foi estimada numa densidade de corrente

igual a  $1 \text{ mA/cm}^2$ . O valor da corrente de fuga ( $I_F$ ) foi medido numa intensidade de campo elétrico igual a 80% do valor de  $E_R$  para o varistor considerado.

No que diz respeito à caracterização por espectroscopia de impedância, tem-se que a teoria descreve a resposta (em termos de impedância) de um circuito, dispositivo ou sistema a uma perturbação, sob a forma de uma tensão alternada, em função da frequência. Tanto a resistência quanto a impedância denotam uma oposição a passagem de elétrons ou de corrente. Porém, em circuitos de corrente contínua (CC), somente os resistores produzem este efeito, por outro lado, em circuitos de corrente alternada (CA) dois outros elementos de um circuito, capacitores e indutores, afetam a passagem de elétrons. A impedância pode ser expressa como um número complexo; onde a resistência é o componente real e a capacitância e a indutância representam os componentes imaginários. Resumidamente, a impedância mede a resistência em corrente alternada, e nela a componente resistiva não depende da frequência, por outro lado, as componentes capacitivas e indutivas dependem da frequência.

A resistividade (ou a condutividade) de materiais cerâmicos depende das características das amostras como composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume dos poros e tamanho dos grãos.

Em materiais policristalinos a resistividade total resulta da soma das contribuições intragranulares e intergranulares. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as contribuições dos grãos e dos contornos de grão na condutividade, nem sobre o efeito dos eletrodos. Com o intuito de superar estas limitações, realizam-se medidas de impedância em corrente alternada com sua representação no plano complexo.

Embora a técnica de espectroscopia de impedância seja bem conhecida para sistemas eletroquímicos em solução, a mesma só começou a ser aplicada em materiais cerâmicos por meio do estudo pioneiro de Bauerle [204], permitindo separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e as contribuições dos defeitos microestruturais.

A espectroscopia de impedância,  $Z(\omega)$ , consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal  $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$  de frequência variável fornecendo como resposta uma corrente  $I(\omega) = I_0 \exp[j(\omega t + \theta)]$ , em que  $\theta$  é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância  $Z(\omega)$  pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z(\hat{u}) = \frac{V(\hat{u})}{I(\hat{u})} = \frac{V_0 \exp(j\hat{u}t)}{I_0 \exp[j(\hat{u}t + \hat{\epsilon})]} = |Z| \exp(-j\hat{\epsilon}) \quad (81),$$

onde  $Z(\omega)$  é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo  $|Z|$  e a fase  $\theta$ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z(\hat{u}) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) = Z' + j \cdot Z'' \quad (82).$$

Em que  $\text{Re}(Z)$  é a parte real,  $\text{Im}(Z)$  a parte imaginária da impedância  $Z$  e  $j$  é o operador imaginário ( $j^2 = -1$ ).

Assim, tem-se:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \hat{\epsilon} \quad (83),$$

e,

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \text{sen} \hat{\epsilon} \quad (84).$$

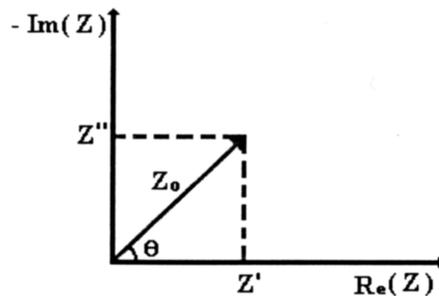
Com o ângulo de fase dado por:

$$\hat{\epsilon} = \text{arctg} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (85),$$

e o módulo de  $Z$  por:

$$|Z| = \sqrt{[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad (86).$$

Estas relações definem o diagrama de Argand ou plano complexo representado na Figura 23.



**Figura 23** - Plano complexo. Representação da impedância na forma vetorial utilizando-se coordenadas polares e cartesianas.

A impedância complexa ( $Z^*$ ) é uma grandeza vetorial que é definida como um número complexo:

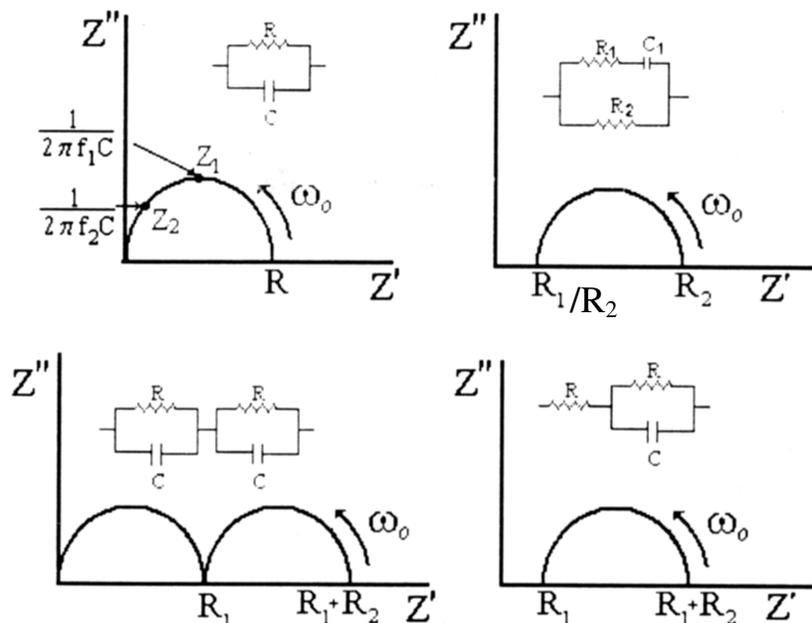
$$Z^* = Z' - j \cdot Z'' \quad (87),$$

em que  $Z'$  e  $Z''$  representam a parte real e a parte imaginária, respectivamente.

Uma análise de espectroscopia de impedância é geralmente apresentada sob a forma de um gráfico dos dados no plano complexo; mas comumente, através de diagramas de Nyquist (Figura 24), os quais consistem em apresentar o negativo da parte imaginária da impedância complexa no eixo das ordenadas contra a parte real no eixo das abscissas, para uma determinada faixa de frequência. Os diagramas de impedância denotam curvas características de associações de circuitos elétricos submetidos a uma tensão senoidal. Assim, a resposta elétrica do sistema em estudo em termos de impedância pode ser modelada a partir da analogia desta resposta com aquela resultante de um circuito elétrico equivalente ou associações de circuitos. Embora este seja um procedimento comum na área de espectroscopia de impedância, a analogia entre um determinado fenômeno físico-químico e o comportamento de um circuito elétrico muitas vezes não é única; no sentido de que mais de um circuito pode apresentar uma resposta análoga a do sistema físico considerado. Ademais, este procedimento, em muitos casos, carece de significado fenomenológico, pois nem sempre é possível associar cada elemento do circuito elétrico equivalente a particularidades ou características intrínsecas do sistema físico-químico analisado. Não obstante estas limitações a análise em termos de analogia com circuitos equivalentes é muito utilizada, principalmente na área de dispositivos de estado sólido, onde se inclui os varistores. A Figura 24 apresenta a resposta de alguns circuitos elétricos à uma tensão senoidal,

representada no plano complexo, sendo associado a cada semicírculo, um circuito RC em paralelo. Diagramas semelhantes, ao menos idealmente, são característicos de sistemas cerâmicos policristalinos.

Além do método de interpretação dos dados experimentais obtidos por espectroscopia de impedância mediante analogia com circuitos equivalentes, pode-se utilizar modelos e métodos matemáticos na análise destes dados.



**Figura 24** - Diagramas de impedância para diferentes combinações de circuitos RC.

A principal dificuldade associada às medidas obtidas por espectroscopia de impedância é a interpretação dos dados com vistas aos fenômenos físico-químicos que são passíveis ou prováveis de ocorrerem no sistema considerado. A resposta em corrente alternada para um determinado sistema em estudo é definida pela relação entre a tensão aplicada e a corrente produzida através do sistema em função da frequência. Assim, a natureza física dos sistemas (monocristal, policristais, eletrodo, eletrodo bloqueante, etc.) devem ser consideradas. A representação destas propriedades bem como a modelagem dos dados obtidos, podem ser realizadas por meio de circuitos elétricos equivalentes. Estes circuitos equivalentes devem corresponder a critérios de simplicidade e de consistência com os processos físico-químicos presentes no sistema, o que nem sempre é suficientemente claro.

Para os sistemas varistores estudados, a dependência da capacitância com relação a tensão aplicada foi modelada utilizando-se a aproximação devida a Mukae e colaboradores [132]:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0N_D}(\varphi + U) \quad (88),$$

onde  $C$  é a capacitância por unidade de área de um contorno de grão sob uma tensão  $U$ ,  $C_0$  é o valor de  $C$  quando  $U$  é nulo.

A densidade de estados eletrônicos interfaciais (existente entre os grãos de ZnO) foi estimada usando-se a seguinte aproximação [132]:

$$N_S = \left(\frac{2N_D\epsilon_r\epsilon_0\varphi}{q}\right)^{1/2} \quad (89),$$

ao passo que a largura da barreira de potencial ( $\delta$ ) foi obtida a partir da condição de neutralidade elétrica ( $N_S/N_D = 2\delta$ ).

Considerando-se que as propriedades não-ôhmicas dos varistores à base de ZnO devem-se à presença de barreiras de potencial do tipo Schottky nos contornos de grãos, resultantes da separação de cargas em que estados interfaciais negativos nos contornos de grãos são contrabalançados por estados positivos na camada de depleção, provocando o aparecimento da barreira de potencial, cuja altura é dada por:

$$\varphi = \frac{e^2N_S^2}{2\epsilon_r\epsilon_0N_D} \quad (90),$$

onde  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_0$  são respectivamente a permissividade elétrica do material e a do vácuo,  $e$  é a carga do elétron,  $N_S$  é a densidade de estados eletrônicos superficiais (negativo) e  $N_D$  é a concentração de espécies doadoras (positivo) na camada de depleção; com base nas medições de capacitância pode-se determinar a altura da barreira de potencial pelo uso das Equações (88), (89) e (90).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 7 apresenta os resultados em termos das características químicas e granulométricas dos concentrados de óxidos de terras-raras (CTR-1 e CTR-2) utilizados no âmbito desta tese e a Tabela 8 exibe os resultados da análise química do CTR-2.

**Tabela 7** - Características químicas e granulométricas dos concentrados de óxidos de terras-raras (CTR-1 e CTR-2) utilizados nesta tese.

Sistema	S <sub>p</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (μm)	Análise Química - Impurezas Principais (ppm)												
			Na	K	Li	Fe	Ca	Ba	Mg	Si	As	Pb	Mn	Zr	Ti
CTR-1	14,2	0,30	3	4	0,5	2	2	0,5	2	8	0,5	0,5	1	2	-
CTR-2	7,6	0,78	38	26	7	8	40	17	16	122	3	5	5	48	23

S<sub>p</sub>: Área superficial específica (BET); d<sub>p</sub>: Tamanho médio de partícula.

δS<sub>p</sub> ≈ 1,2 %; δd<sub>p</sub> ≈ 2,0 %; δ(An. Química, média) ≈ 0,5 - 4 ppm.

**Tabela 8** - Resultados de análise química (microanálise EDS e fluorescência de raios-X, FRX) do concentrado de óxidos de terras-raras CTR-2 utilizado nesta tese.

Óxido componente	EDS (% molar)	FRX (% molar)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,4	20,3
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	19,3	17,1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,4	14,3
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	6,9
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4	6,7
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	4,2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	10,5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	5,6
CeO <sub>2</sub>	7,1	6,1
outros componentes	3,9	8,3
Total	100,0	100,0

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 verifica-se que o concentrado de óxidos de terras-raras CTR-2 apresenta um perfil de componentes muito mais amplo que o do CTR-1. Evidentemente, tal fato era de se esperar, uma vez que o CTR-1 é, na verdade, uma mistura de óxidos de terras-raras de alta pureza e não um concentrado industrial ou semi-industrial, como é o caso do CTR-2. Contudo, esta maior variabilidade da composição química e, principalmente, a presença de impurezas (notadamente os elementos alcalinos, alcalinos terrosos e o Si) irá se refletir sobre as características elétricas e microestruturais das cerâmicas varistoras produzidas a partir deste concentrado de terras-raras, tal como ficará evidenciado adiante.

Ademais, não apenas a composição química original apresenta diferenças significativas, mas também as características granulométricas originais dos concentrados CTR-1 e CTR-2 são significativamente diferentes. Notando-se, em especial, que o tamanho médio de partícula característico do CTR-2 é superior ao dobro daquele característico do CTR-1.

As considerações acima refletem-se sobre as características estruturais médias dos corpos a verde (preparados segundo o mesmo procedimento) representativos dos sistemas cerâmicos varistores estudados ao longo desta tese, conforme fica patente pelo exame dos resultados apresentados na Tabela 9. Em especial, nota-se que a razão "tamanho de poro/tamanho de partícula" média característica do sistema Z-CTR-2 (no qual o CTR-2 é utilizado) é cerca de 30% maior que a média dos valores característicos dos sistemas ZC, ZP, ZCP e Z-CTR-1 (os quais apresentam valores bastante semelhantes), repercutindo sobre a menor densidade a verde alcançada pelo sistema Z-CTR-2. Adicionalmente, verifica-se que a distribuição granulométrica característica do Z-CTR-2 é consideravelmente mais ampla que aquelas características dos demais sistemas cerâmicos apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Características médias do corpo a verde para os respectivos sistemas cerâmicos varistores básicos estudados nesta tese.

Sist.	Dist. de Tam.			Diâm. Médio dos Poros ( $\mu\text{m}$ )	Razão tam. poro / tam. partícula	Grau de Dens. Médio (% $\rho_t$ )
	Partículas ( $\mu\text{m}$ )					
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$			
ZC	0,16	0,27	0,48	0,04	0,25	54,6
ZP	0,17	0,28	0,49	0,06	0,26	55,0
ZCP	0,17	0,28	0,51	0,05	0,26	55,2
Z-CTR-1	0,19	0,30	0,52	0,05	0,27	54,0
Z-CTR-2	0,26	0,41	0,87	0,12	0,33	52,0

As Figuras 25 a 30 apresentam os difratogramas obtidos por difração de raios-X de alguns componentes e sistemas cerâmicos de interesse no âmbito desta tese. Nas Figuras 25 e 26 mostram-se, respectivamente, os difratogramas de raios-X dos pós dos reagentes ZnO e  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , evidenciando o elevado grau de pureza destes reagentes, uma vez que apenas as respectivas fases principais são detectadas.

Nas Figuras 27 e 28 apresentam-se, respectivamente, os difratogramas de raios-X característicos dos pós dos concentrados de óxidos de terras-raras CTR-1 e CTR-2. Corroborando os resultados supracitados (Tabelas 7, 8 e 9) verifica-se que o espectro característico do CTR-2 apresenta, além dos picos representativos dos óxidos de terras-raras de interesse, outros picos e indícios (maior ruído de fundo) que correspondem a outros componentes e impurezas, em conformidade com os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8.

A Figura 29 mostra o difratograma de raios-X obtido da análise de uma pastilha cerâmica sinterizada (a  $1300^{\circ}\text{C}$ ) representativa do sistema cerâmico varistor  $\text{ZP}_{50}$ . Nota-se o estabelecimento de um sistema realmente bifásico, apresentando somente os picos característicos do ZnO (zincita) e do  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

Na Figura 30 apresenta-se o difratograma de raios-X obtido da análise de uma pastilha cerâmica sinterizada (a  $1300^{\circ}\text{C}$ ) representativa do sistema cerâmico varistor Z-CTR-1-A, evidenciando as presenças dos diversos óxidos de terras-raras empregados, sem contudo indicar, dentro do limite de detecção da análise, a formação de compostos secundários, corroborando assim os resultados comumente apresentados na literatura [13-19] que sugerem que os sistemas cerâmicos varistores à base de ZnO dopados com

óxidos de terras-raras apresentam uma estrutura bifásica. Ademais, os resultados de alguns trabalhos [16, 18] mostram que, nestes sistemas, mesmo quando se tem mais de um óxido de terras-raras, eles se comportam, do ponto de vista estrutural, como um único componente secundário, resultante da segregação destes óxidos nas vizinhanças dos contornos de grão do ZnO. Tal fato está relacionado à grande semelhança de comportamento químico entre os membros da série das terras-raras e aos igualmente semelhantes valores dos respectivos raios iônicos característicos destes elementos de transição interna, tal como mostrado na Tabela 10. Os valores de raio iônico muito superiores ao do Zn no ZnO impedem a formação de solução sólida destes componentes com o ZnO tal como ficará evidenciado através de análises EDS consideradas adiante.

**Tabela 10** - Raios Iônicos [nm] de íons comumente presentes em cerâmicas varistoras à base de ZnO.

Zn <sup>2+</sup> = 0,074	La <sup>3+</sup> = 0,106	Cr <sup>4+</sup> = 0,056	Bi <sup>3+</sup> = 0,096
Co <sup>2+</sup> = 0,074	Pr <sup>3+</sup> = 0,109	Cr <sup>6+</sup> = 0,052	Bi <sup>5+</sup> = 0,074
Co <sup>3+</sup> = 0,063	Pr <sup>4+</sup> = 0,092	Mn <sup>2+</sup> = 0,080	Ti <sup>4+</sup> = 0,068
Mg <sup>2+</sup> = 0,065	Nd <sup>3+</sup> = 0,108	Mn <sup>3+</sup> = 0,062	Sb <sup>1+</sup> = 0,089
Al <sup>3+</sup> = 0,050	Cr <sup>2+</sup> = 0,084	Mn <sup>4+</sup> = 0,054	Sb <sup>3+</sup> = 0,090
Ga <sup>3+</sup> = 0,062	Cr <sup>3+</sup> = 0,064	Mn <sup>7+</sup> = 0,046	Sb <sup>5+</sup> = 0,062
Sm <sup>3+</sup> = 0,113	Eu <sup>3+</sup> = 0,112	Dy <sup>3+</sup> = 0,099	Sn <sup>4+</sup> = 0,071

Fontes: [94, 95]

As Figuras 31 a 34 apresentam os resultados de análise térmica de alguns sistemas cerâmicos de interesse. Na Figura 31 tem-se o espectro de análise termogravimétrica (ATG) do ZnO puro e na Figura 32 os espectros característicos da análise termogravimétrica e termodiferencial (ATD) do óxido de praseodímio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), reagente puro. No caso do ZnO, além dos decréscimos de massa associados às perdas de umidade e dióxido de carbono adsorvidos, existe, a partir de 1200<sup>o</sup>C, a possibilidade de perda de zinco por volatilização [14, 28]. No caso do Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> tem-se ainda as transições características associadas ao comportamento não estequiométrico deste composto.

Os comportamentos térmicos dos concentrados CTR-1 e CTR-2 são, em geral, semelhantes (cf. Figuras 33 e 34, respectivamente). Contudo, novamente verifica-se a maior complexidade de comportamento para o concentrado CTR-2, certamente em

função de sua maior variabilidade de composição química e características estruturais, em conformidade com os resultados e análises anteriormente considerados.

Adicionalmente, verifica-se que, em todos os casos, os óxidos de terras-raras apresentam problemas associados à adsorção de dióxido de carbono. De fato, todos estes óxidos devem ser manipulados com cuidado, preferencialmente em atmosfera inerte, e as misturas precursoras devem ser adequadamente calcinadas [41].

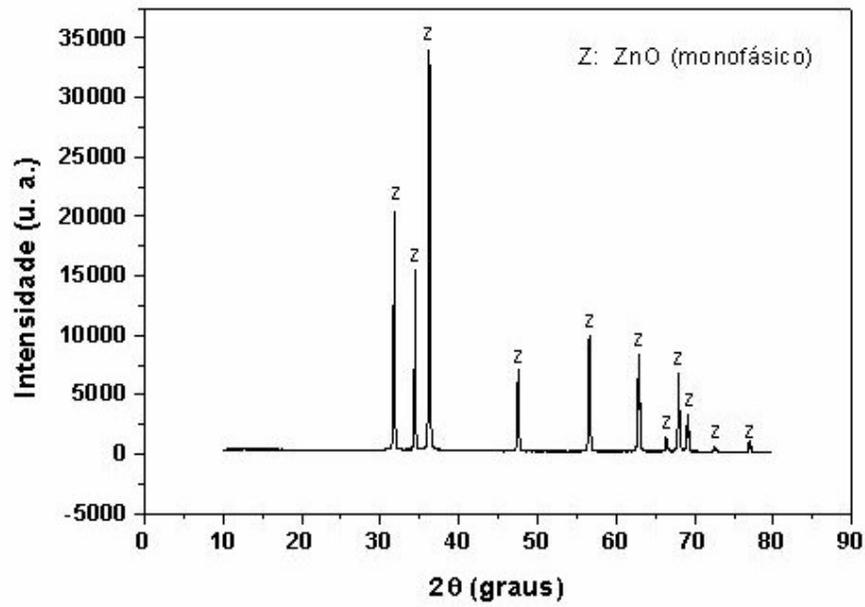


Figura 25 - Difratoograma de raios-X do sistema Z<sub>100</sub> (ZnO puro).

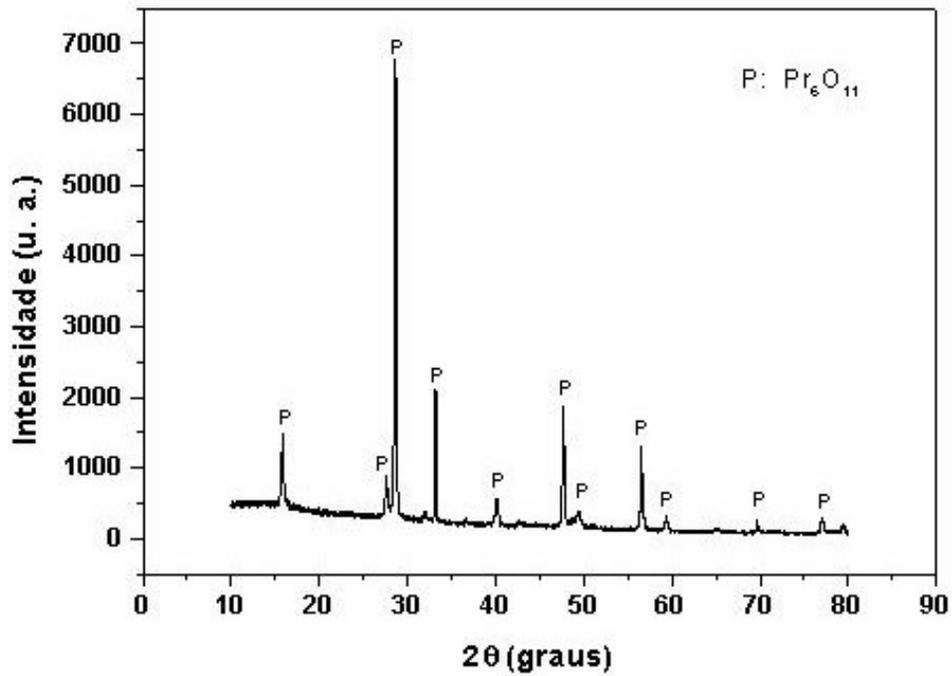


Figura 26 - Difratoograma de raios-X do óxido de praseodímio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>).

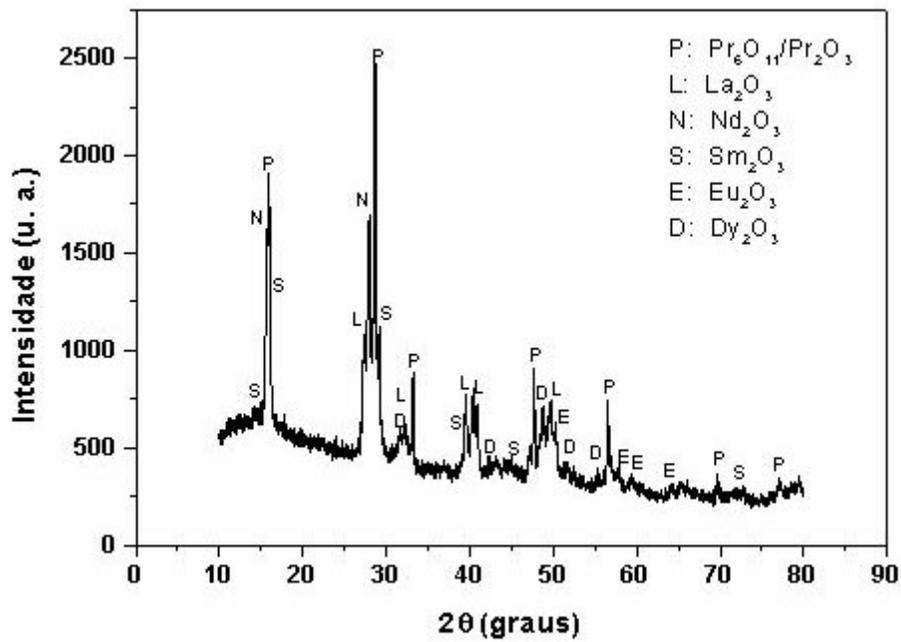


Figura 27 - Difratoograma de raios-X do concentrado de terras-raras CTR-1.

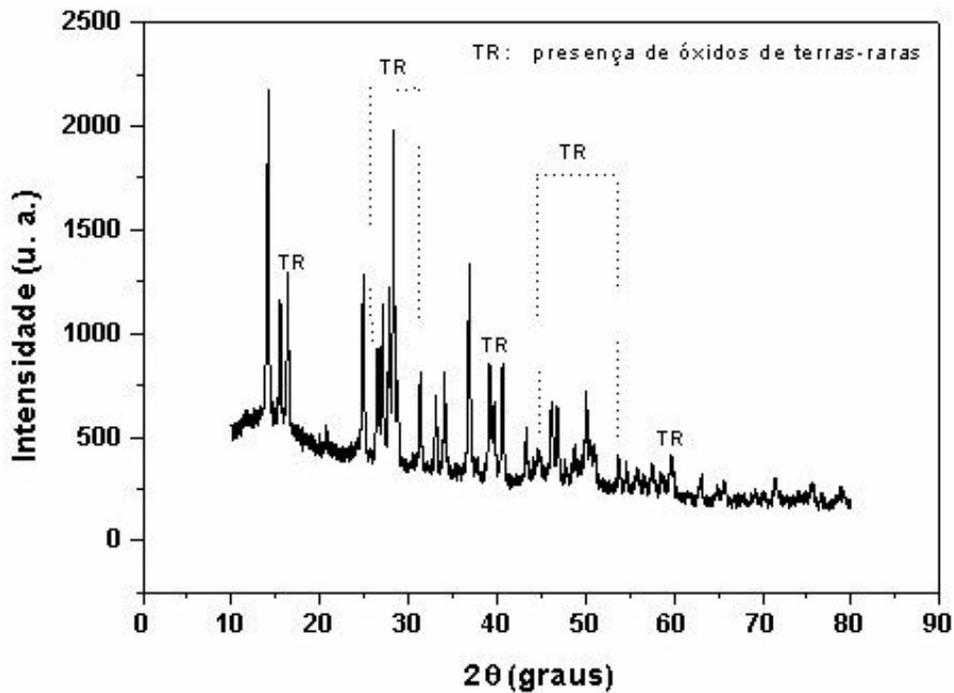


Figura 28 - Difratoograma de raios-X do concentrado de terras-raras CTR-2.

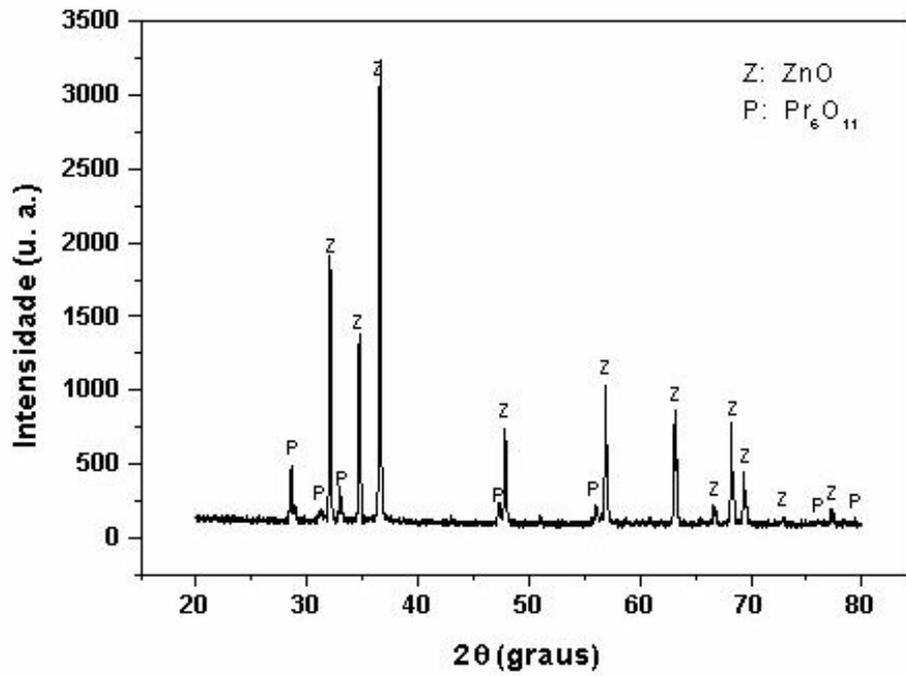


Figura 29 - Difratoograma de raios-X do sistema ZP<sub>50</sub>.

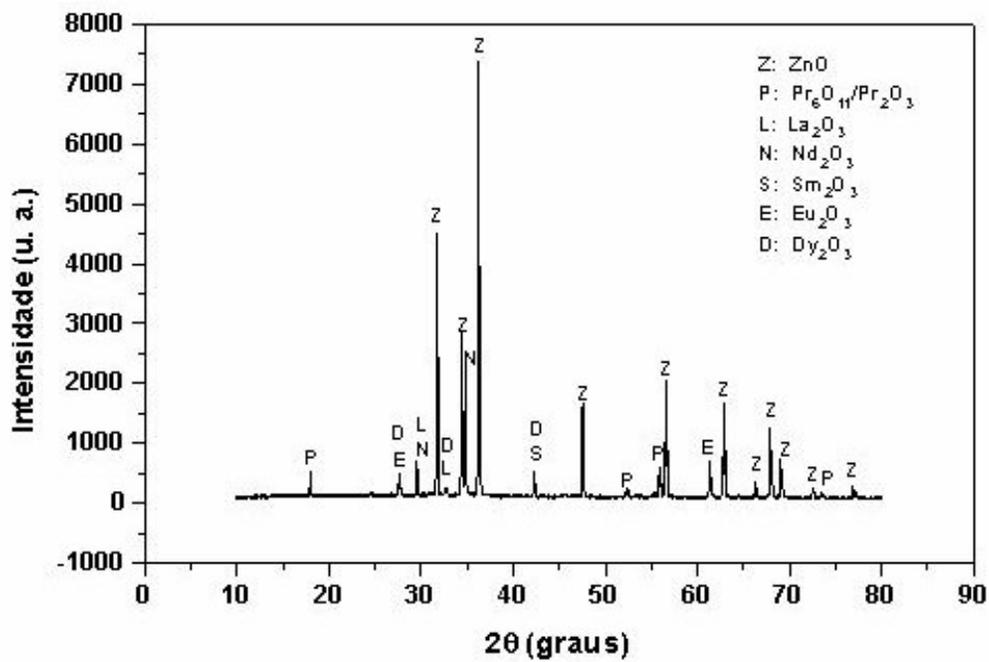


Figura 30 - Difratoograma de raios-X do sistema Z-CTR-1-A.

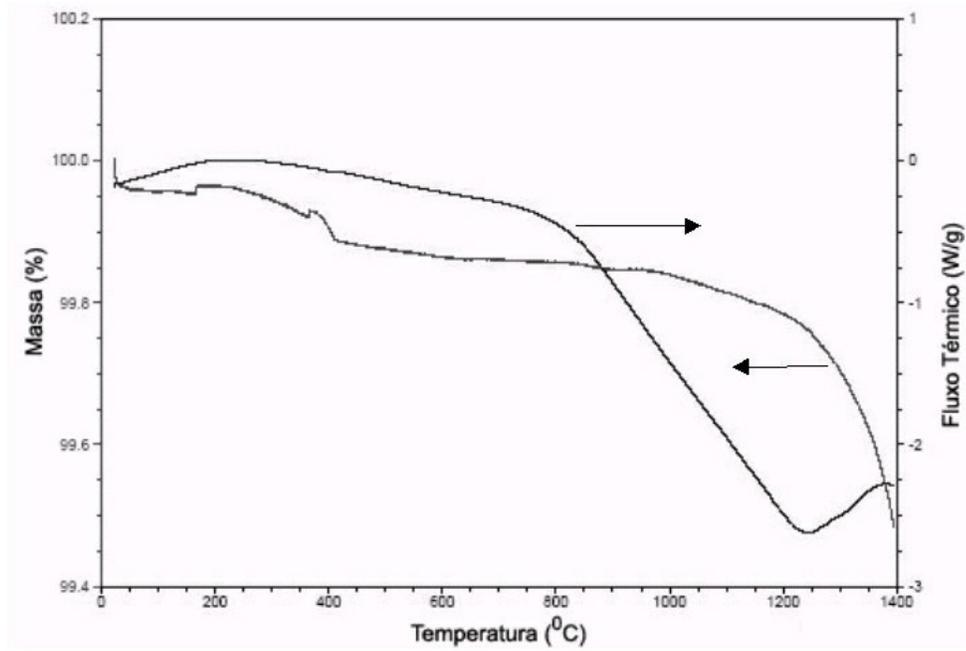


Figura 31 - Análise térmica (ATG) do ZnO.

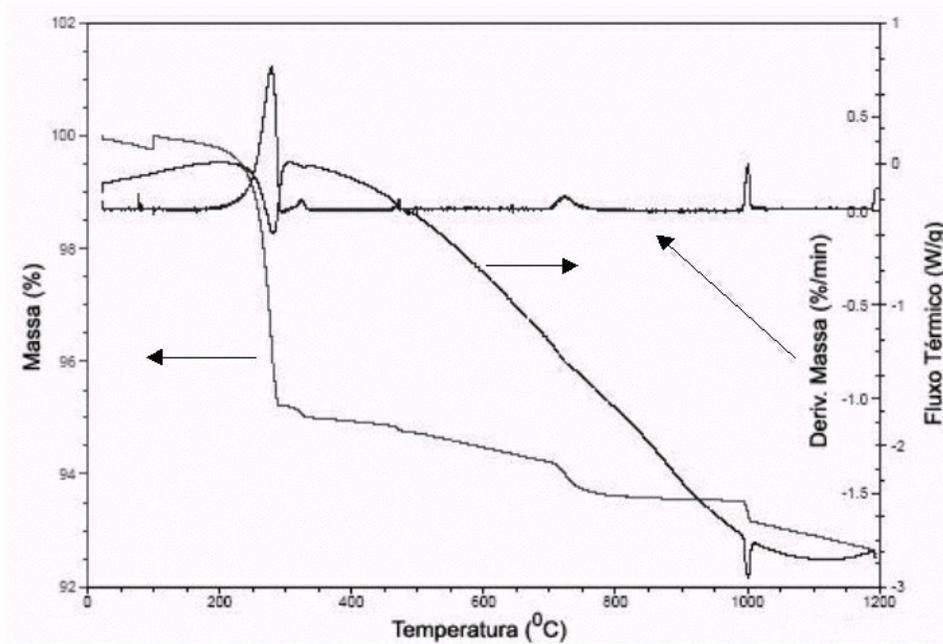
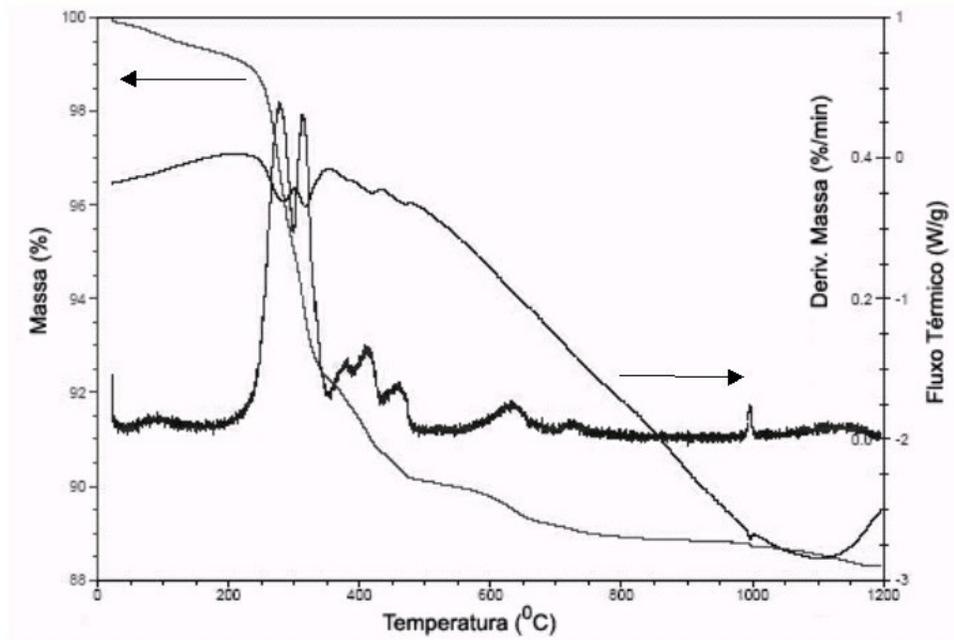
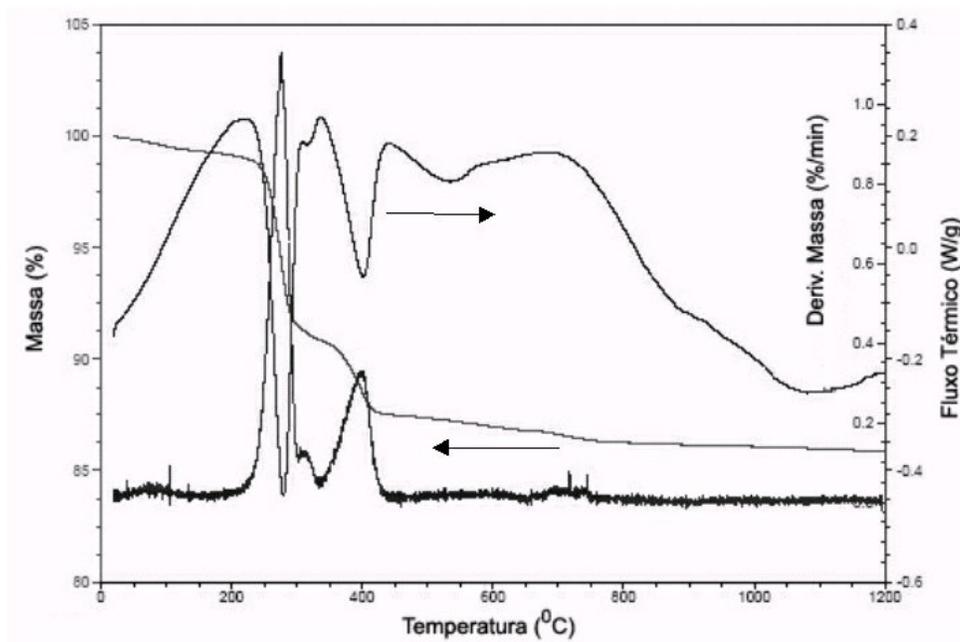


Figura 32 - Análise térmica (ATG e ATD) do  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .



**Figura 33** - Análise térmica (ATG e ATD) do concentrado de terras-raras CTR-1.



**Figura 34** - Análise térmica (ATG e ATD) do concentrado de terras-raras CTR-2.

A Figura 35 apresenta algumas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós cerâmicos dispersos característicos de alguns dos sistemas varistores estudados (todos obtidos sob as mesmas condições de produção e condicionamento). Sobressaem-se as características morfológicas ligeiramente mais aciculares e as estruturas mais grosseiras dos aglomerados de pós característicos dos sistemas Z-CTR-2-B, Z-CTR-1-B, e, em menor escala, do  $ZC_{100}P_{50}$ . Em contraste, tem-se a fina dispersão dos pós cerâmicos característicos dos sistemas  $Z_{100}$  (ZnO puro),  $ZC_{100}$ , e  $ZP_{50}$ . Os pós do sistema  $ZC_{100}P_{100}$  apresentam uma morfologia algo intermediária entre os casos supracitados. Na Figura 35(h) mostra-se em maior detalhe alguns aglomerados destes pós cerâmicos.

As Figuras 36 a 47 exibem diversas fotomicrografias (MEV) de microestruturas características de amostras dos diferentes sistemas cerâmicos varistores estudados sinterizados sob diversas condições.

Na Figura 36 vê-se fotomicrografias das superfícies de fratura de pastilhas cerâmicas sinterizadas em baixas temperaturas (denotando condições incipientes ou compreendendo os estágios iniciais de sinterização) dos sistemas  $ZC_{100}$ ,  $ZC_{100}P_{50}$ , e  $ZC_{100}P_{100}$ , enfatizando-se o elevado grau de porosidade (baixa densificação), principalmente intergranular.

Na Figura 37 têm-se fotomicrografias das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  (correspondendo aos estágios finais de sinterização) característicos dos sistemas:  $ZC_{100}P_{100}$ ,  $ZC_{100}P_{75}$ , e  $ZC_{100}P_{50}$ . Notam-se as distribuições heterogêneas das camadas intergranulares e/ou precipitados ricos em terras-raras através da microestrutura das respectivas amostras. Algumas das regiões intergranulares apresentam tamanho considerável, da ordem de grandeza de alguns grãos, em consequência da solidificação da fase líquida que certamente não proporcionou um molhamento uniforme dos grãos, muito embora as condições de resfriamento empregadas na sinterização de todos os sistemas analisados se caracterizem pelas baixas taxas de resfriamento (resfriamento lento). Nesse sentido, postula-se que a dificuldade de molhamento não está relacionada a fenômenos cinéticos (ou seja, a falta de tempo para o perfeito molhamento); mas sim aos aspectos microestruturais (as quais, como pode ser visto, em geral, nas fotomicrografias características dos sistemas varistores estudados) e, principalmente, à quantidade incipiente de fase líquida gerada. O sistema  $ZC_{100}P_{100}$ , apresentando maior conteúdo de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , é particularmente rico em fases segregadas. Por outro lado, verifica-se que, mesmo para um sistema caracterizado pela

formação de fase líquida durante a sinterização, resta ao final do processo, considerável heterogeneidade microestrutural, uma vez que a fotomicrografia apresentada na Figuras 37(d) ilustra (após ataque térmico a  $1250^{\circ}\text{C}$ ) uma zona microestrutural do sistema  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$ , a qual não apresenta camadas intergranulares bem definidas, observa-se nítidos contornos de grão, e praticamente não se verifica a existência de porosidade intragranular, existindo apenas porosidade intergranular remanescente, mormente nos pontos nodais.

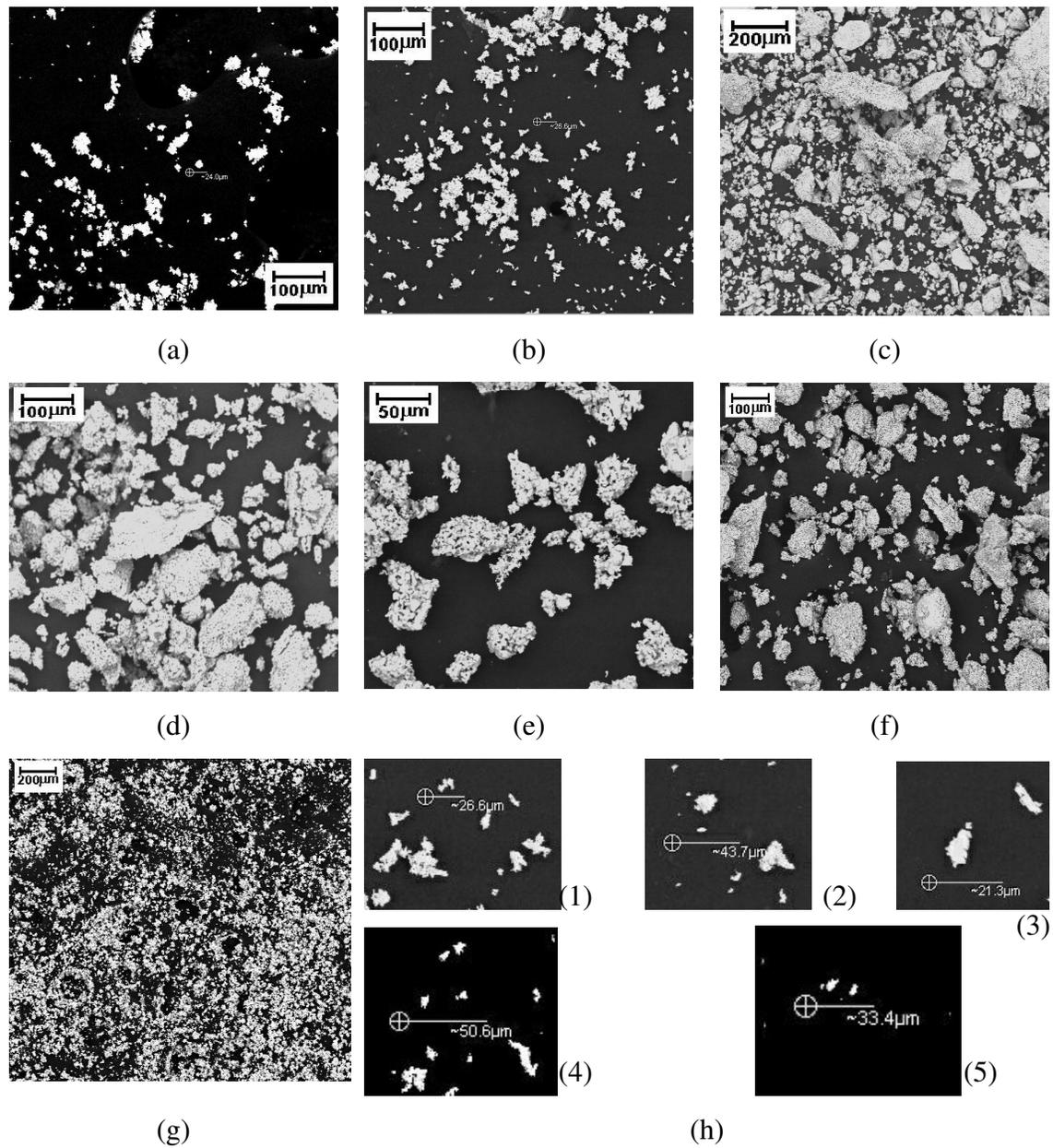
Já a Figura 38 apresenta fotomicrografias (MEV) das superfícies polidas das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  (também correspondendo aos estágios finais de sinterização) características dos sistemas:  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$ ,  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{25}$ , e Z-CTR-1-B. Na Figura 38(b) tem-se a microestrutura de uma amostra do sistema  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$ , após ataque (lixiviação com sol. aq. 30% vol. de ácido fluorídrico) para eliminação das camadas intergranulares. Já na Figura 38(d) verifica-se, após ataque térmico a  $1250^{\circ}\text{C}$ , um exemplo de microestrutura característica do sistema Z-CTR-1-B, onde nota-se claramente o estabelecimento dos contornos de grão, bem como a variabilidade das características desses contornos, uma vez que alguns apresentam fase secundária remanescente aprisionada (precipitados), seja no contorno linear ou nos pontos nodais, e alguns poros intergranulares (poros intragranulares também são observados neste caso). Tal variabilidade de características estruturais é que irá proporcionar o aparecimento de comportamentos eletrotérmicos igualmente diferentes [18,32].

Na Figura 39 são apresentadas fotomicrografias das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  (compreendendo os estágios finais da sinterização), de amostras que alcançaram elevado grau de densificação. Verifica-se, em grande extensão, a existência de zonas microestruturais caracterizadas pela ausência de camadas intergranulares nítidas, características dos sistemas:  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$ , Z-CTR-1-A, e Z-CTR-1-B. Ou seja, estas regiões existem mesmo em sistemas que certamente apresentam a formação de fase líquida transitória. Nota-se ainda a forte presença de maclas, principalmente nas Figuras 39(a), (b) e (c).

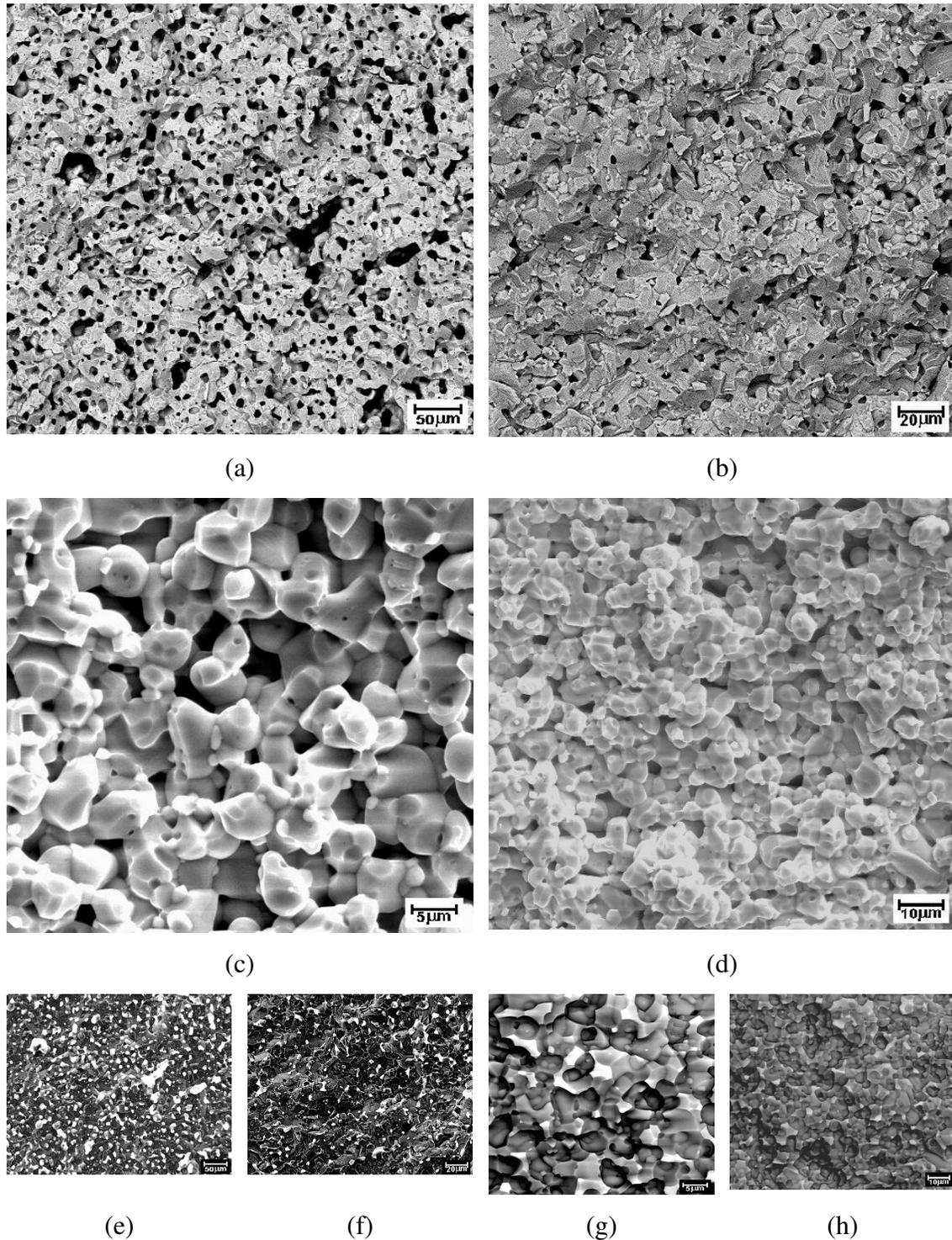
Na Figura 40 têm-se fotomicrografias da microestrutura característica de uma pastilha cerâmica  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$  sinterizada a  $1250^{\circ}\text{C}$ : (a) da superfície polida, e (b) da superfície de fratura; enfatizando a heterogeneidade microestrutural, com zonas onde se tem ausência de camada intergranular nítida, outras onde se verifica a existência de camada intergranular, precipitados nos contornos de grão e, principalmente, nos pontos nodais.

A Figura 41 apresenta fotomicrografias das superfícies de fratura de uma pastilha cerâmica (Z-CTR-1-B) sinterizada a 1320<sup>0</sup>C (estágio final, alcançando-se elevada densificação), mostrando camadas intergranulares de diferentes espessuras. Ou seja, em conjunto com as demais considerações supracitadas, verifica-se, ainda que qualitativamente, o grau de heterogeneidade microestrutural dos sistemas considerados.

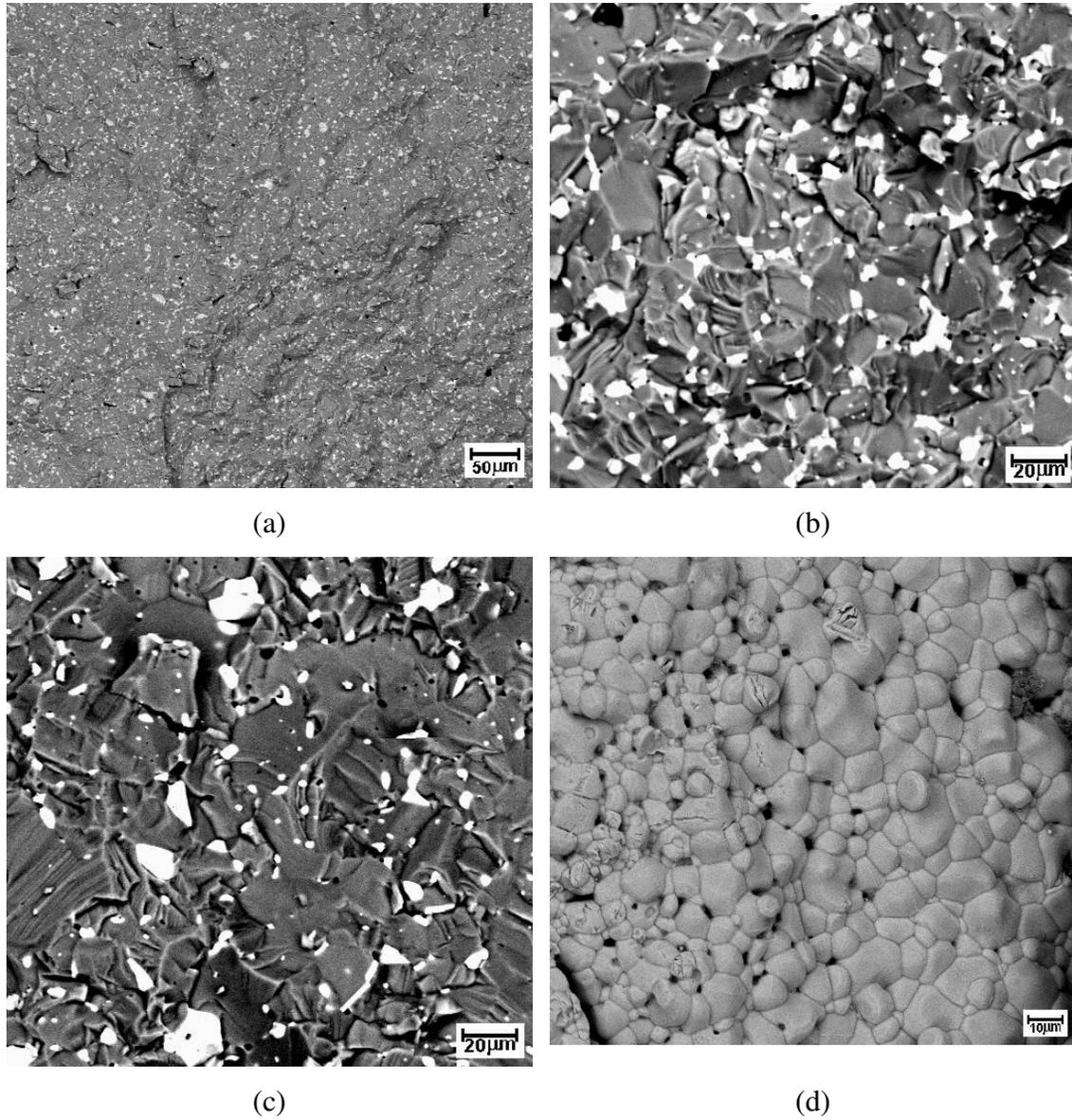
As Figuras 42 até 46 mostram, em diversas microestruturas de diferentes sistemas avaliados, aplicações de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) em áreas específicas (lineares e pontuais), enfatizando a diferença de composição química elementar entre os cernes dos grãos e as camadas intergranulares ou pontos nodais; ressaltando-se, em geral, o comportamento diametralmente oposto dos perfis de composição química relativos ao Zn e às terras-raras, além do comportamento anfótero do Co, neste sentido. Nota-se, mais uma vez, a existência de contornos de grão livres da presença de camadas intergranulares nítidas, caracterizados, essencialmente, pela continuidade do perfil composicional relativo ao Zn. Por outro lado, verifica-se igualmente a existência de contornos de grão caracterizados por diferentes espessuras de camadas intergranulares. A existência de camadas intergranulares de espessuras elevadas está diretamente relacionada ao incremento da corrente de fuga em sistemas cerâmicos varistores [18, 32, 50, 51]. Estas considerações são ainda realçadas pelo exame da Figura 47, na qual apresenta-se o sistema anteriormente visto na Figura 41, mas em conjunto com um mapeamento EDS da microestrutura mostrada na Figura 47(a) para os elementos Zn, e Pr.



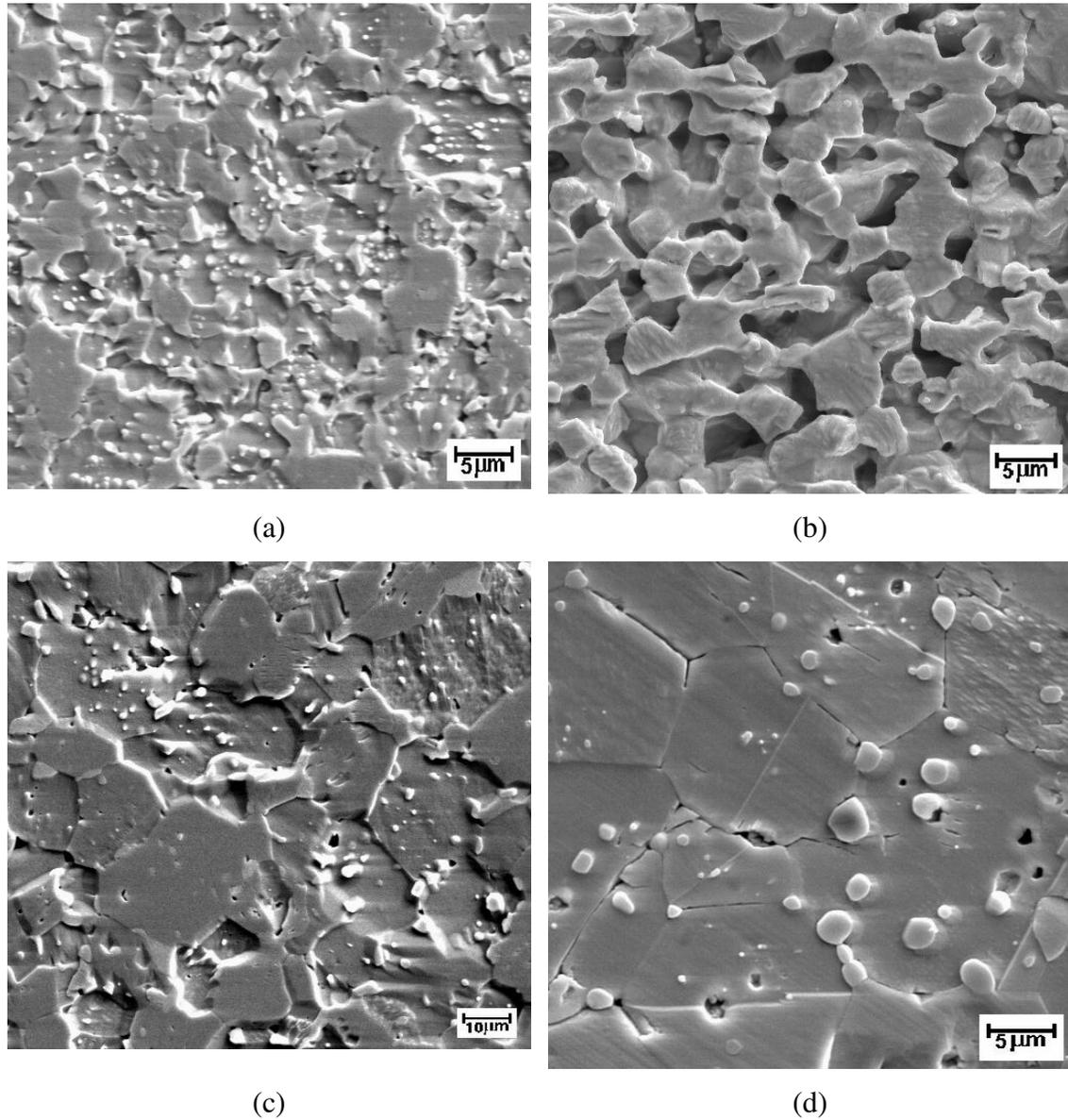
**Figura 35** - Fotomicrografias (MEV) dos pós cerâmicos característicos dos sistemas: (a) ZC<sub>100</sub>, (b) ZP<sub>50</sub>, (c) Z-CTR-2-B, (d) Z-CTR-1-B, (e) ZC<sub>100</sub>P<sub>100</sub>, (f) ZC<sub>100</sub>P<sub>50</sub>, (g) Z<sub>100</sub>, (h) visão em detalhe dos sistemas: (1) ZP<sub>50</sub>, (2) Z-CTR-1-A, (3) Z-CTR-2-A, (4) ZP<sub>100</sub>, (5) ZC<sub>75</sub>.



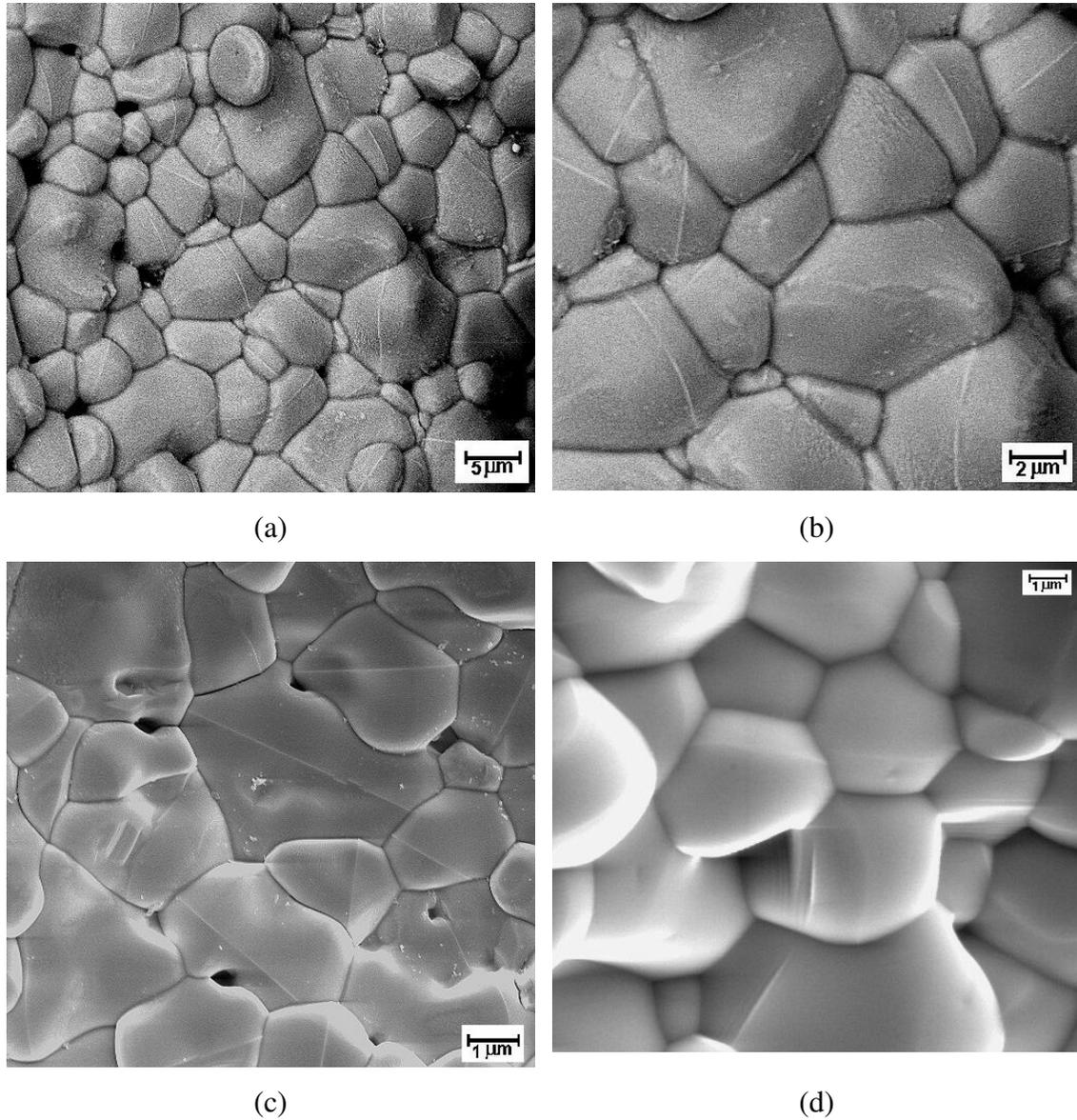
**Figura 36** - Fotomicrografias (MEV) das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas em baixas temperaturas (condições incipientes/estágios iniciais) características dos sistemas: (a) ZC<sub>100</sub> (900<sup>0</sup>C), (b) ZC<sub>100</sub>P<sub>50</sub> (1100<sup>0</sup>C), (c) ZC<sub>100</sub>P<sub>100</sub> (1000<sup>0</sup>C), (d) ZC<sub>100</sub>P<sub>50</sub> (1100<sup>0</sup>C). Visão em detalhes das microestruturas precedentes enfatizando a presença de porosidade (regiões claras): (e) ZC<sub>100</sub> (900<sup>0</sup>C), (f) ZC<sub>100</sub>P<sub>50</sub> (1100<sup>0</sup>C), (g) ZC<sub>100</sub>P<sub>100</sub> (1000<sup>0</sup>C), (h) ZC<sub>100</sub>P<sub>50</sub> (1250<sup>0</sup>C).



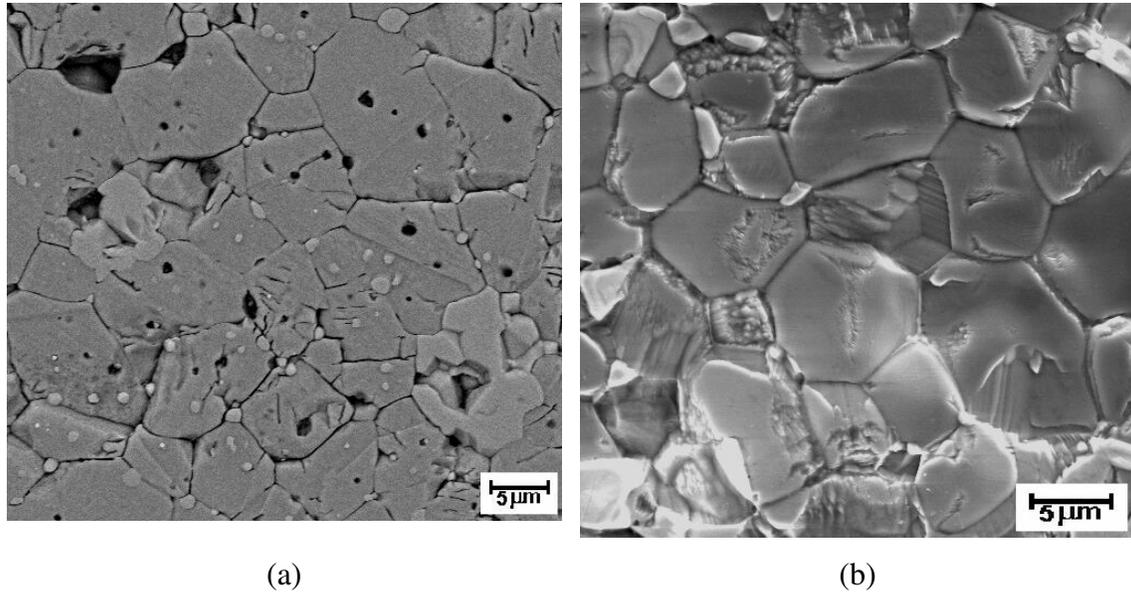
**Figura 37** - Fotomicrografias (MEV) das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas a 1300<sup>0</sup>C (estágios finais) características dos sistemas: (a) e (b) ZC<sub>100</sub>P<sub>100</sub>, (c) ZC<sub>100</sub>P<sub>75</sub>, (d) ZC<sub>100</sub>P<sub>50</sub>.



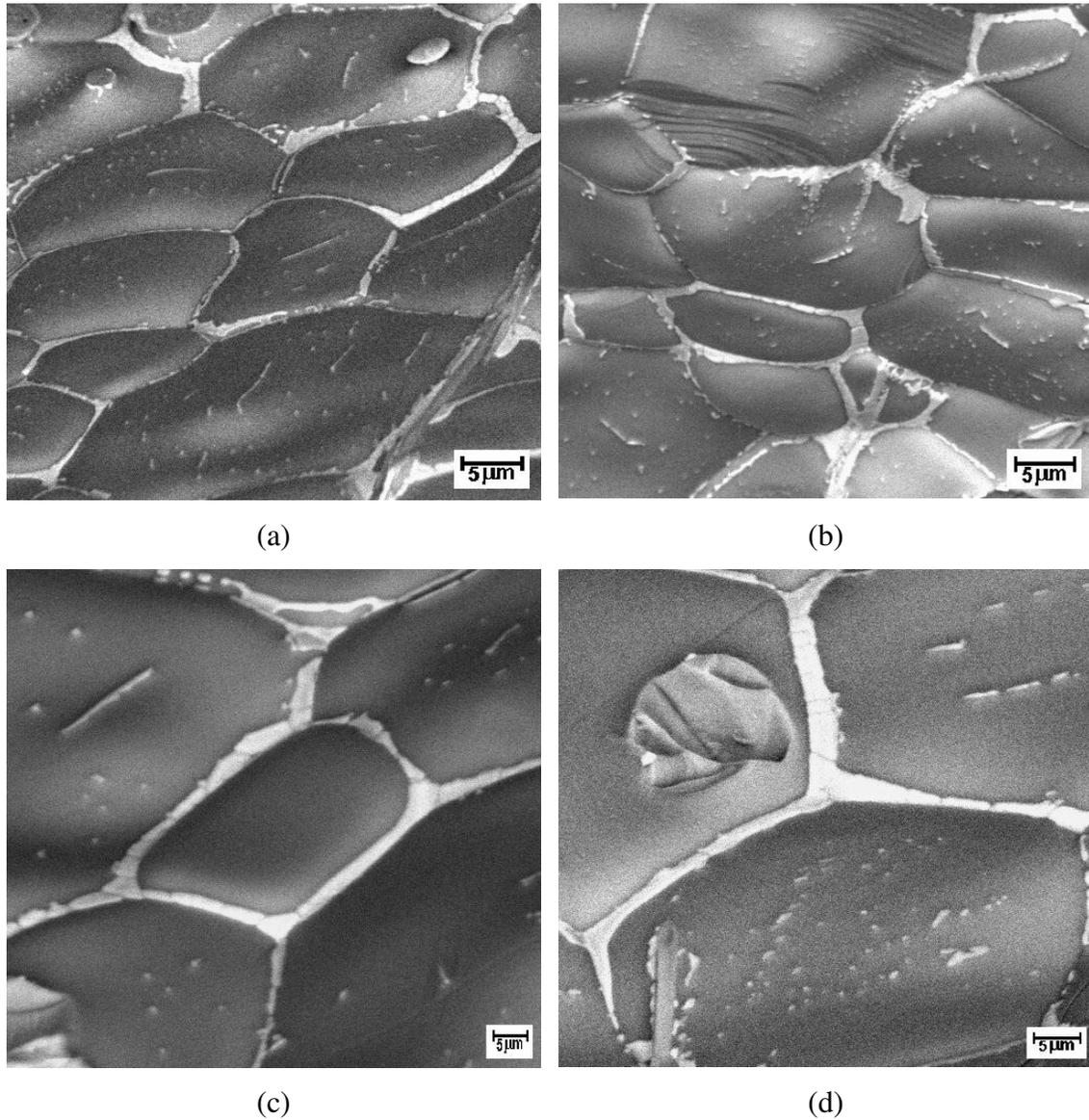
**Figura 38** - Fotomicrografias (MEV) das superfícies polidas das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  (estágios finais) características dos sistemas: (a)  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$ , (b)  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$  após ataque (lixiviação com sol. aq. 30% vol. de ácido fluorídrico) enfatizando a remoção de camadas intergranulares, (c)  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{25}$ , (d) Z-CTR-1-B, ambos mostrando a heterogeneidade na distribuição de precipitados nos contornos de grão e pontos nodais.



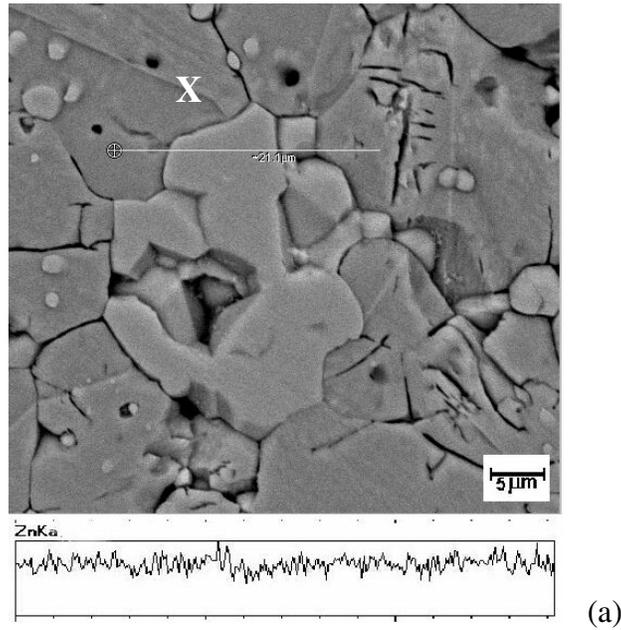
**Figura 39** - Fotomicrografias (MEV) das superfícies de fratura das pastilhas cerâmicas sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  (estágios finais), enfatizando a presença de maclas e a existência de zonas microestruturais caracterizadas pela ausência de camadas intergranulares nítidas, características dos sistemas: (a) e (b)  $\text{ZC}_{100}\text{P}_{50}$ , (c) Z-CTR-1-A, (d) Z-CTR-1-B.



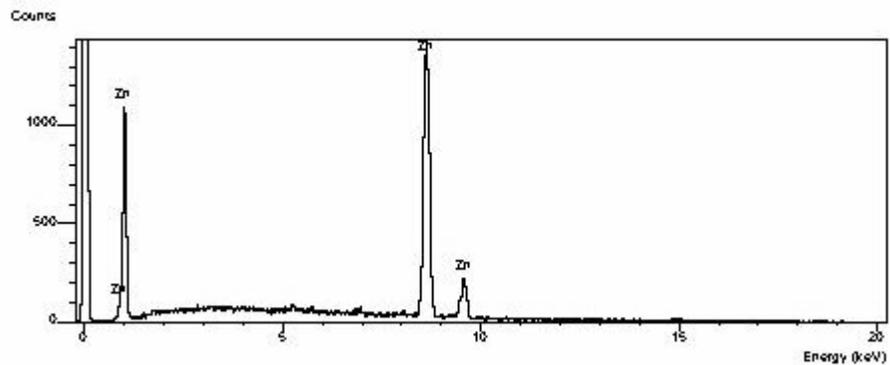
**Figura 40** - Fotomicrografias (MEV) da microestrutura característica de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{50}$  sinterizada a  $1250^{\circ}C$ : (a) da superfície polida, e (b) da superfície de fratura; enfatizando a heterogeneidade microestrutural, mostrando zonas com ausência de camada intergranular nítida, e outras onde se verifica a existência de camada intergranular, precipitados nos contornos de grão e, principalmente, nos pontos nodais.



**Figura 41** - Fotomicrografias (MEV) das superfícies de fratura de uma pastilha cerâmica (Z-CTR-1-B) sinterizada a 1320<sup>0</sup>C (estágio final, alcançando-se elevada densificação), mostrando camadas intergranulares de diferentes espessuras.

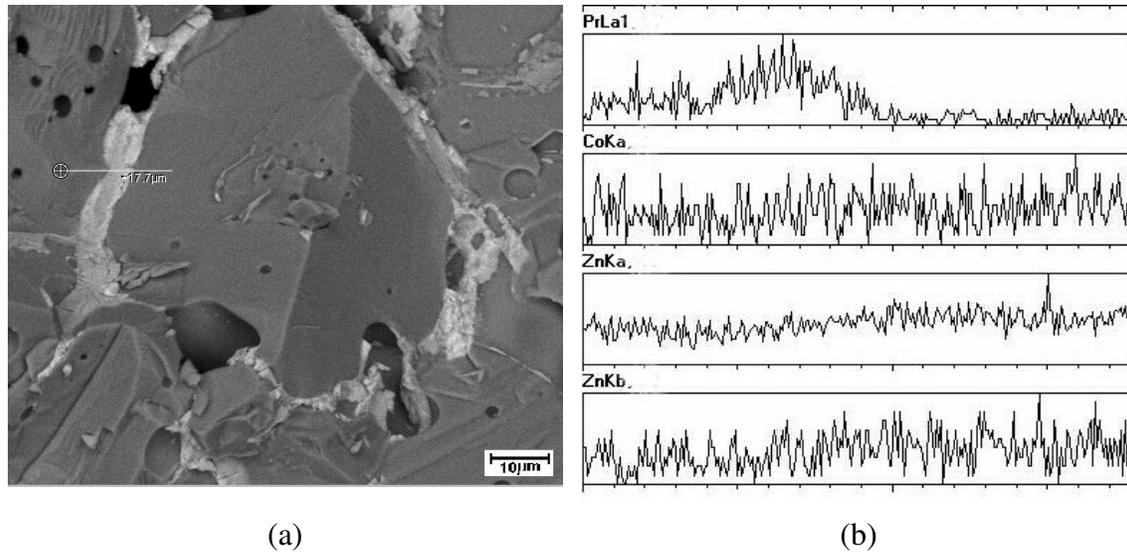


(a)

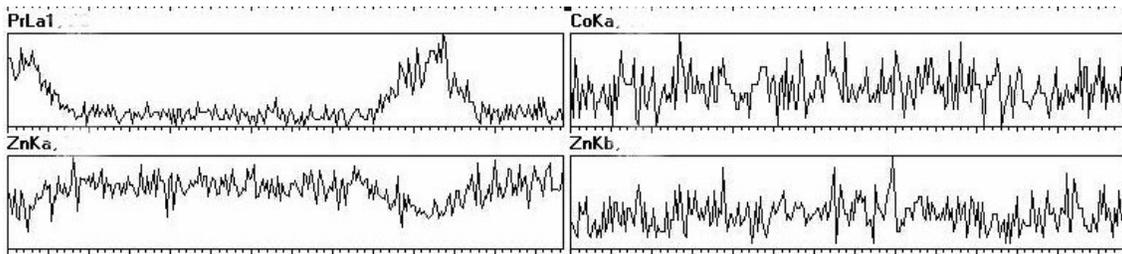
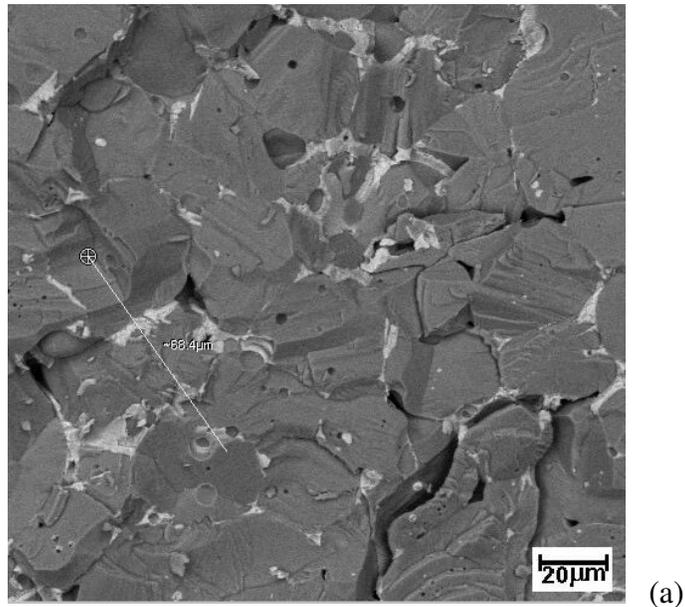


(b)

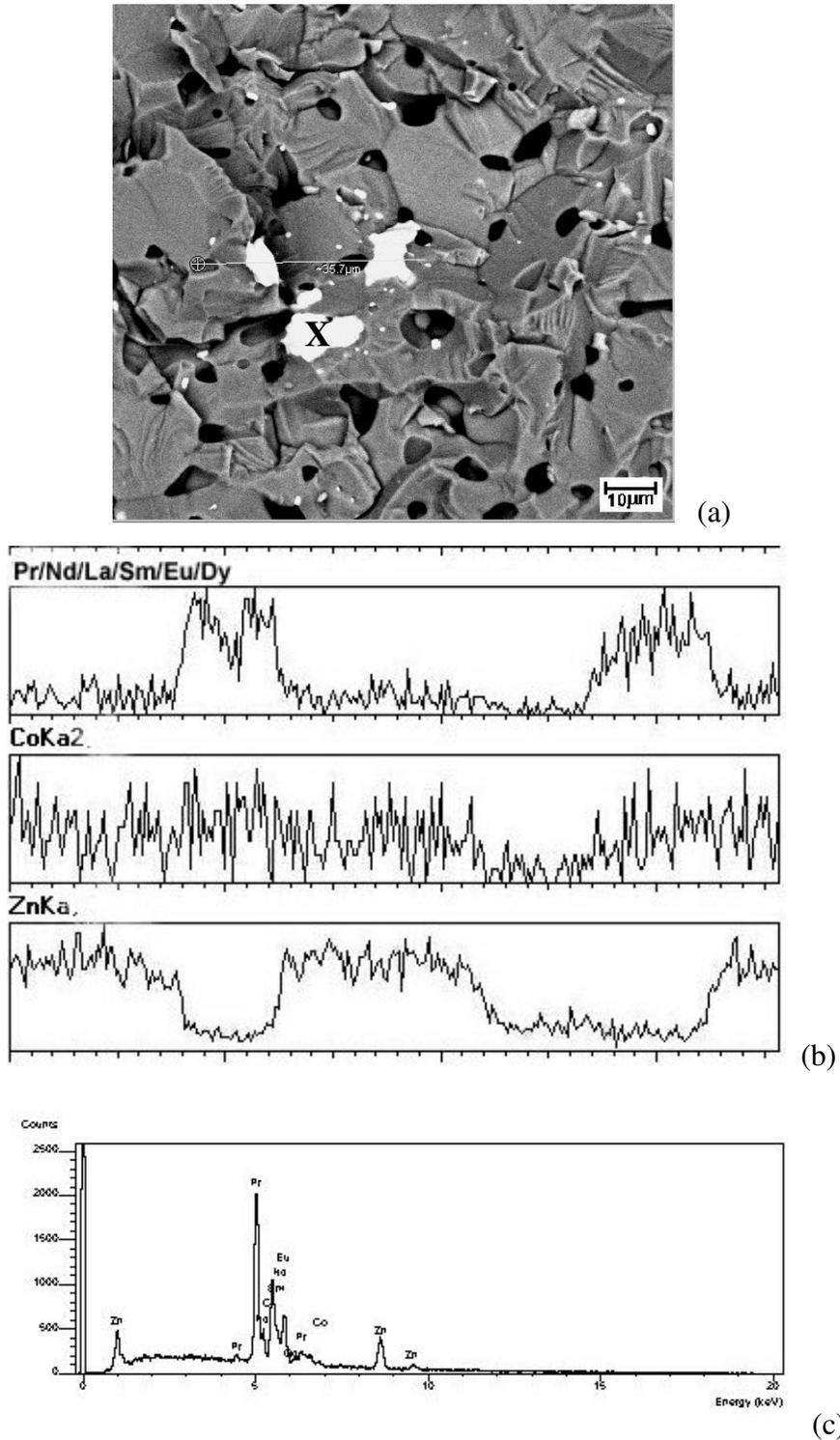
**Figura 42** - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da microestrutura característica de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{50}$  sinterizada a  $1250^{\circ}C$ , mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado abaixo da fotomicrografia; (b) espectro EDS característico do cerne do grão (local indicado por X na fotomicrografia (a)).



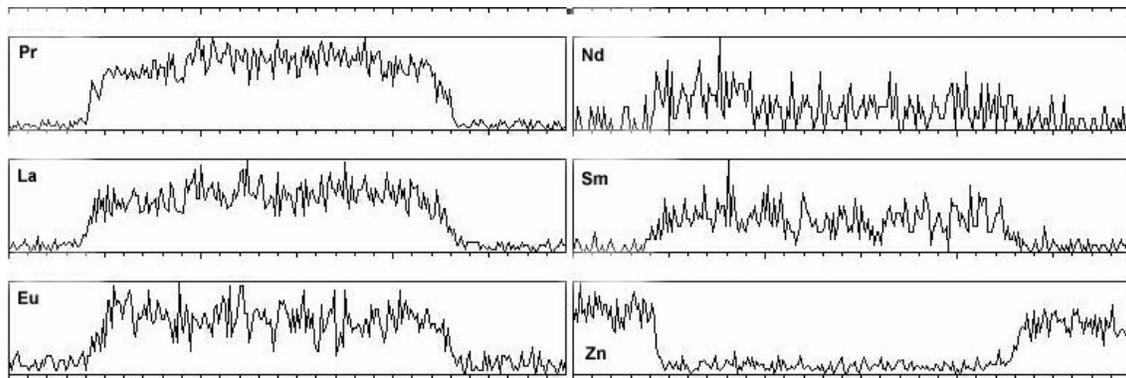
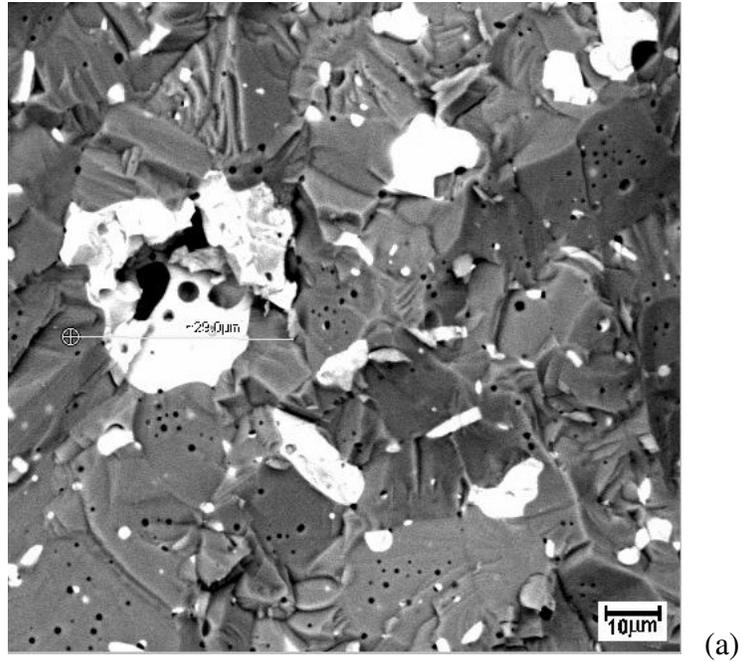
**Figura 43** - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{50}$  sinterizada a  $1200^{\circ}C/4$  h, denotando expressivo crescimento de grão, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Co, e do Pr.



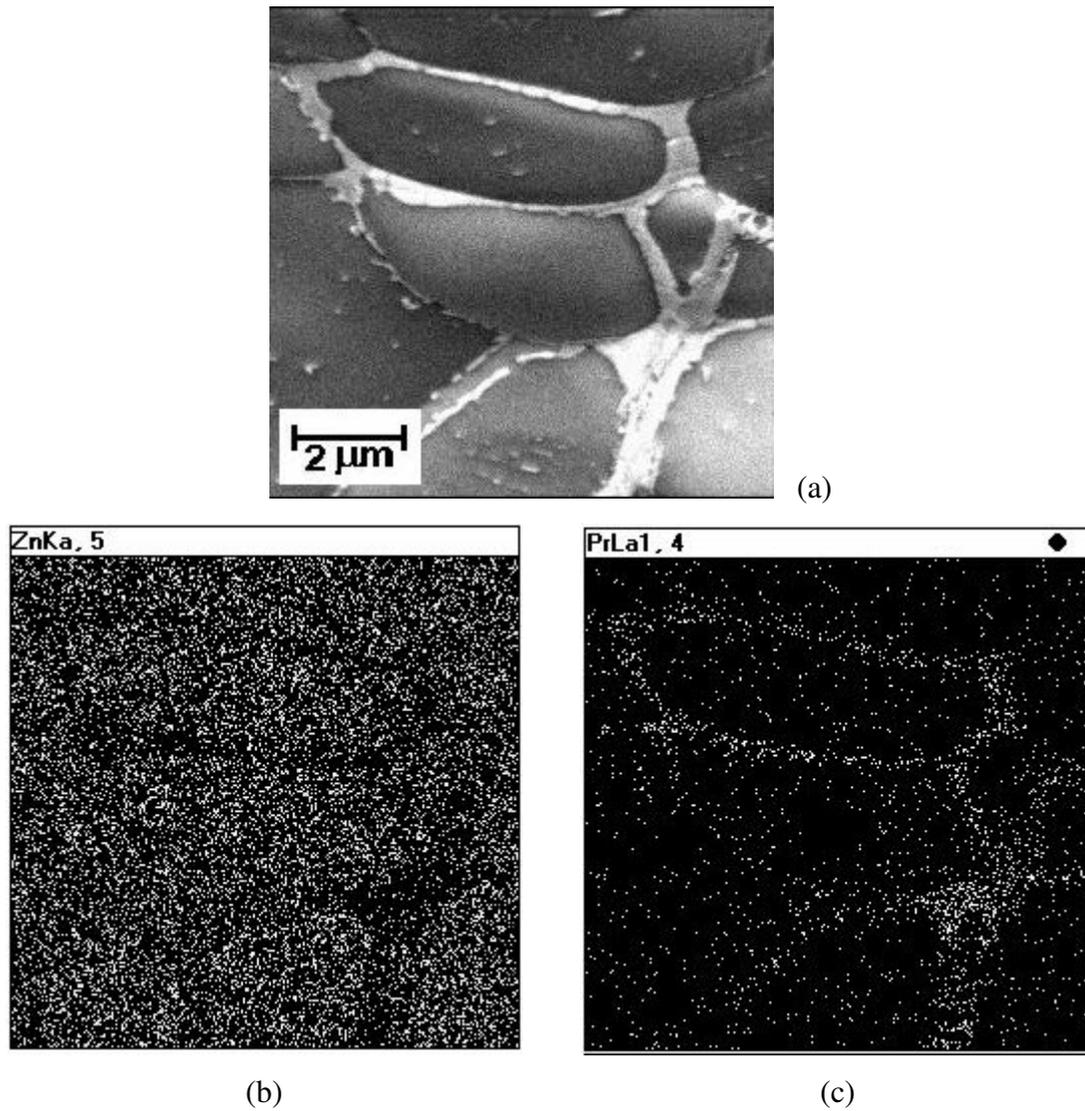
**Figura 44** - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica  $ZC_{100}P_{100}$  sinterizada a  $1200^{\circ}C/3$  h, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Co, e do Pr.



**Figura 45** - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica Z-CTR-1-B sinterizada a  $1200^{\circ}\text{C}/3$  h, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Co, e agrupado para as terras-raras (Pr, Nd, La, Sm, Eu, Dy); (c) espectro EDS característico da região marcada com X (rica em terras-raras) na fotomicrografia mostrada em (a).



**Figura 46** - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica Z-CTR-2-A sinterizada a 1250<sup>0</sup>C/3 h, mostrando a linha reta utilizada na obtenção do espectro EDS linear mostrado na figura (b), o qual apresenta os espectros característicos do Zn, do Pr, do La, do Eu, do Nd, e do Sm.



**Figura 47** - (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície de fratura característica da microestrutura de uma pastilha cerâmica Z-CTR-1-B sinterizada a 1320<sup>0</sup>C. Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (a) para os elementos (b) Zn, e (c) Pr, enfatizando o acúmulo de Pr nas vizinhanças dos contornos de grão.

Corroborando ainda os resultados provenientes da caracterização microestrutural por MEV têm-se os resultados das análises de composição química, por fluorescência de raios-X (FRX), dos resíduos produzidos mediante ataque químico de lixiviação com soluções aquosa e etanólica de ácido perclórico (as quais atacam preferencialmente os grãos de ZnO) de amostras dos sistemas cerâmicos ZC<sub>100</sub>P<sub>50</sub>, Z-CTR-1-B e Z-CTR-2-B, conforme mostrado na Tabela 11. Nota-se claramente o predomínio dos óxidos de terras-raras na composição do resíduo.

**Tabela 11** - Resultados da análise do resíduo (FRX) da lixiviação das amostras estudadas <sup>1</sup>.

Solução de ataque	Tempo de dissolução (h)	Massa do resíduo (% em massa)	Óxidos de terras-raras (% massa)	Óxidos de metais de transição (% massa)
Notação para os resultados abaixo ⇒ ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub> / Z-CTR-1-B / Z-CTR-2-B				
5% SAAP <sup>2</sup>	24	10,5 / 9,3 / 9,4	82 / 85 / 84	18 / 15 / 16
10% SAAP	24	10,7 / 9,4 / 9,6	82 / 84 / 83	18 / 16 / 17
20% SAAP	24	10,9 / 9,6 / 9,8	80 / 83 / 83	20 / 17 / 17
50% SAAP	24	11,2 / 9,9 / 10,2	79 / 84 / 83	21 / 16 / 17
10% SEthAP <sup>3</sup>	48	10,9 / 9,7 / 9,7	80 / 85 / 84	20 / 15 / 16
20% SEthAP	48	11,1 / 9,9 / 9,9	78 / 83 / 84	22 / 17 / 16
50% SEthAP	36	11,3 / 10,1 / 10,2	78 / 83 / 83	22 / 17 / 17
Valor Médio (20% SAAP e 50% SAAP)			80 / 84 / 83	21 / 17 / 17
Valor Médio (20% SEthAP e 50% SethAP)			78 / 83 / 84	22 / 17 / 17

<sup>1</sup> Amostras sinterizadas a 1320<sup>0</sup>C.

<sup>2</sup> SAAP: solução aquosa de ácido perclórico (em % volumétrica).

<sup>3</sup> SEthAP: ácido perclórico em solução à base de etanol (3:2, vol/vol).

As Figuras 48 e 49 apresentam as curvas de sinterização características dos sistemas cerâmicos varistores estudados; nas quais algumas delas são representadas como curvas médias de uma classe, em geral, devido à existência de apenas uma ligeira variação para o sistema global considerado.

Em geral, os gráficos mostram o típico perfil sigmoidal, indicando que o processo de sinterização chegou a termo [102, 173, 174], excetuando-se o caso do sistema Z<sub>100</sub>, ZnO puro, cujo respectivo segmento final da curva ainda apresenta algum aclave, indicando que, neste caso, o processo de sinterização não foi concluído (resta porosidade acentuada) e o crescimento de grão é intenso e anormal [102, 162]. Essa observação é condizente com o fato de que a densificação do ZnO puro, mediante o

processo de sinterização (portanto, SFS) é muito mais difícil que a densificação dos demais sistemas (ZC, ZP, ZCP, e os sistemas com concentrados de terras-raras), traduzindo-se, obviamente, pela maior energia de ativação obtida para o caso do sistema  $Z_{100}$ , tal como mostrado na Tabela 12. Embora o ZnO não apresente uma pressão de vapor tão elevada quanto a do  $\text{SnO}_2$ , por exemplo, ainda assim é suficiente para prejudicar a densificação deste material quando puro [92, 97]. Os resultados de densidade relativa (grau de densificação alcançado), apresentados na Tabela 13, mostram que dentre todos os sistemas estudados foi o  $Z_{100}$  que apresentou os menores valores de densidade relativa, tanto sob condições de sinterização isotérmica (a  $1200^\circ\text{C}$ ) quanto não-isotérmica (a TAC). Também na mesma tabela verifica-se que dentre os sistemas caracterizados por SFS o sistema  $Z_{100}$  foi o que apresentou não apenas o maior tamanho médio de grão, como também a maior variabilidade deste tamanho, suportando então a interpretação do comportamento apresentado na Figura 48. Sob a forma porosa o ZnO é utilizado como base para sensores de umidade e de alguns tipos de gases [7, 8].

Outra observação interessante que emerge da análise das curvas de sinterização apresentadas nas Figuras 48 e 49 diz respeito à inclinação da região (intermediária) entre os dois segmentos aproximadamente horizontais, onde se verifica o contínuo incremento do grau de densificação para os sistemas cerâmicos estudados. Justamente para o caso do ZnO puro ( $Z_{100}$ ) tem-se a menor inclinação dentre todos os sistemas considerados. Para os sistemas com possibilidade de formação de fase líquida ( $\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y$  ou  $\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y\text{-CoO}$ ) as respectivas inclinações são menores, indicando maiores ganhos em densificação a partir da zona de transição e em direção ao segundo estágio das respectivas curvas de sinterização. A região intermediária é, essencialmente, dominada pelos processos difusionais (daí o elevado ganho em densidade) e pelos processos associados ao fluxo viscoso [102, 104, 105]. Portanto, é razoável verificar que este ganho é maior nos sistemas onde existe a formação de fase líquida, uma vez que isto favorece o incremento dos processos difusionais.

Tradicionalmente, as análises de cinética de sinterização não-isotérmica são geralmente apresentadas através de correlações gráficas entre a taxa de retração linear ou a taxa de densificação em função da temperatura ou do grau de densificação (densidade relativa alcançada, normalmente referida à densidade teórica do componente principal). Entretanto, como dito anteriormente, a interpretação e compreensão dos processos e mecanismos que ocorrem durante a sinterização, com base somente em dados de retração linear, têm se mostrado bastante complicada [102, 173, 174].

Dessa forma, a utilização da taxa normalizada (ou instantânea) de densificação - um parâmetro global relacionado ao caráter tridimensional das amostras e, portanto, ao próprio desenvolvimento microestrutural - em função do grau de densificação alcançado, permite uma melhor compreensão dos processos associados e a descrição das transformações microestruturais que têm lugar ao longo do processo global. As curvas de taxa normalizada de densificação *versus* grau de densificação para os sistemas cerâmicos varistores estudados nesta tese são apresentadas nas Figuras 50, 51, 52 e 53.

Em todos os casos, a taxa instantânea de densificação apresenta um considerável incremento a partir do início do processo de sinterização do respectivo corpo a verde até, aproximadamente, o final do estágio intermediário de sinterização, atingindo um máximo e, em seguida, apresentando significativa redução em função do aumento do grau de densificação.

Na maior parte dos casos analisados o ponto de máximo da taxa de densificação encontra-se na faixa de aproximadamente 70-75% do grau de densificação. Contudo, à medida que um dado sistema torna-se mais rico em  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (ou, em geral, em óxidos de terras-raras) este máximo tende a ser deslocado para a faixa de 75-80% do grau de densificação ou tende a se sustentar em valores elevados, sugerindo a formação de um pequeno patamar, tal como verificado pela análise das curvas subseqüentes. Este comportamento é especialmente evidente no caso do sistema ZCP (Figura 52) e dos sistemas que usam os concentrados de óxidos de terras-raras. Esta capacidade de sustentar elevados valores da taxa de densificação num intervalo de grau de densificação mais amplo está também diretamente relacionado aos maiores valores de densidade final alcançado pelas amostras desses sistemas e, obviamente, está relacionado à presença da fase líquida durante um certo intervalo de tempo dentro do processo de sinterização.

Adicionalmente, verifica-se que o valor absoluto deste máximo também tende a aumentar em função do aumento da concentração de CoO ou de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , assim como pelo uso dos concentrados de terras-raras, em relação ao ZnO puro, indicando novamente, em geral, as melhores condições de sinterabilidade dos sistemas do tipo  $\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y\text{-CoO}$ .

De fato, a SPFL é um processo no qual produz-se força compressiva suficiente, através da ação capilar, para se alcançar elevada densificação. Em muitos casos, a magnitude da pressão capilar pode ser equivalente a uma pressão externa da ordem de 10 Mpa [68, 102]. A atração entre as partículas, mediada por forças capilares, e

produzida a partir do molhamento das partículas sólidas pela fase líquida, proporciona um rápido rearranjo das partículas e já conduz à densificação durante os estágios iniciais da sinterização (daí as elevadas taxas iniciais de densificação verificadas, principalmente, nas Figuras 52 e 53). Nos estágios subsequentes a presença da fase líquida proporciona o incremento da difusão atômica num grau consideravelmente maior que o verificado, em geral durante a sinterização em fase sólida.

Para os sistemas estudados os resultados também mostram que no estágio inicial do processo de sinterização o comportamento da taxa de densificação é dependente das condições do corpo a verde, tal como também sugerido pelo trabalho de Rahaman *et al.* [205]. Com efeito, como pode ser visto na Tabela 9, a razão entre tamanho de poro e tamanho de partícula não é a mesma para todos os sistemas considerados e as próprias densidades dos corpos a verde são ligeiramente diferentes. As inclinações dos segmentos iniciais das curvas mostram-se diferentes para os diversos sistemas. Mesmo a extensão do segmento inicial mostra-se diferente para os sistemas considerados, denunciando condições iniciais de sinterabilidade diferentes. Dessa forma, alguns sistemas (notadamente os caracterizados pela SFS) mostram lenta densificação inicial (curvas apresentando maior inclinação vertical) em função das condições dos respectivos aglomerados de partículas do corpo a verde.

Uma vez vencido o estágio inicial, a taxa de densificação tende a aumentar mais rapidamente (aumento do contato entre as partículas em função do incremento difusional), embora, em geral, não alcance os valores e o grau de incremento característicos dos sistemas que apresentam a formação de fase líquida ao longo do processo.

Nos segmentos finais das curvas de sinterização a taxa de densificação sofre considerável redução, indicando o final do processo de densificação, embora o crescimento de grão ainda ocorra [173, 174].

A presença de impurezas também influencia significativamente no decréscimo da taxa de densificação; o que pode ser verificado especialmente nos gráficos relativos aos sistemas que usam o concentrado de óxidos de terras-raras CTR-2, Figuras 53(c) e 53(d). Neste caso, a transição final é bastante severa; ou seja, ocorre em grau mais elevado (redução) que o verificado nos sistemas ZP, ZCP, ou no que utiliza o CTR-1. Este comportamento está relacionado aos altos valores da mobilidade dos contornos de grão ( $k_0$ ) e da taxa de crescimento de grão ( $k$ ), em sistemas com presença de fase líquida, apresentados por este sistema, tal como pode ser visto na Tabela 12.

Como regra geral para a análise das curvas de sinterização - Figura 50 a 53 - pode-se considerar aproximações lineares dos dados experimentais que permitem distinguir, aproximadamente, as etapas e mecanismos que estão em jogo no processo de sinterização.

Nas curvas apresentadas na Figura 50 - para o ZnO puro e o sistema ZC - tem-se, em geral, a ocorrência de quatro estágios, caracterizando tipicamente um processo de sinterização em fase sólida. Nos estágios iniciais o ganho em termos de grau de densificação é relativamente pequeno. Mas aumenta à medida que o sistema torna-se mais rico em CoO. Também, à medida que a concentração de CoO aumenta, alcançam-se maiores valores absolutos de taxa de densificação.

O gráfico da Figura 50(e) evidencia a proximidade do limite de formação de solução sólida (final da região de transição característica da formação de solução sólida), a partir do qual CoO poderá ser encontrado nos contornos de grão.

A aproximação por retas caracteriza bem os quatro estágios teóricos exibidos antes de se atingir o ponto de máxima densificação. Nos primeiros instantes do processo, dilatação térmica e retração linear ocorrem simultaneamente. Esta é, em geral, uma região de pequena extensão (e, em função da composição química, nem sempre nítida). Subseqüentemente a retração passa a dominar o processo e os efeitos de dilatação são desprezíveis. Assim, desde o início do processo, o rearranjo estrutural tem lugar na microestrutura do corpo cerâmico, conduzindo à formação dos pescoços e diminuição das forças capilares [102]. Contudo, o processo não é simples e, em virtude de se ter uma distribuição de tamanho de partícula (e não um único tamanho), ocorrem na prática diversos tipos de arranjos estruturais. No estágio subseqüente os mecanismos não difusionais, com predominância do fluxo viscoso, controlam o processo de sinterização. No terceiro estágio, caracterizado pelas elevadas taxas de densificação, ocorre a maior parte do processo de densificação do material. Em geral, não ocorre crescimento substancial de grãos e os processos difusionais através dos contornos de grão controlam a sinterização. A continuidade do processo leva ao ponto de máximo da curva de densificação e, neste estágio, crescimento de grão e densificação ocorrem simultaneamente. Daí em diante, o processo de crescimento de grão predominará e a taxa de densificação sofre contínua redução.

Já nas curvas apresentadas na Figura 51 - sistema ZP - observa-se (através da aproximação por retas), em geral, a presença de apenas dois estágios (ou, quando muito, um terceiro estágio bastante pequeno). As menores inclinações das retas aproximadas

indicam a ocorrência de menores valores para a energia de ativação do processo, em cada caso. De fato, à medida que o sistema ZP se torna mais rico em  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a energia de ativação para o processo de sinterização torna-se menor. Os expressivos ganhos iniciais em grau de densificação denotam a ocorrência de formação de fase líquida (em conformidade com os elevados valores de  $n$  apresentados na Tabela 12) no sistema, facilitando o processo difusional de transferência de massa e, portanto, incrementando a densificação. Diferentemente do que ocorre no sistema ZC, no sistema ZP não se observa nenhuma região de transição ou formação de solução sólida. Com efeito, com base nas relações entre os raios iônicos do Zn e do Pr (cf. Tabela 10) verifica-se que não existe esta tendência, pois o Pr não atua como dopante no reticulado cristalino do ZnO. Ademais, conforme a análise microestrutural anteriormente considerada, nota-se que o Pr (como de resto, as demais terras-raras) é segregado nas vizinhanças dos contornos de grão.

Na Figura 52 - sistema ZCP - verifica-se a existência de um comportamento intermediário em relação àqueles apresentados nas Figuras 50 (sistema ZC) e 51 (sistema ZP). De fato, verifica-se, em geral, a ocorrência de três estágios básicos (teóricos), indicando a ocorrência de um processo algo intermediário entre aqueles que ocorrem nos sistemas ZC e ZP, e, novamente, existe um expressivo incremento do grau de densificação nos estágios iniciais do processo. Porém, as inclinações das retas aproximadas permitem antever que as energias de ativação estão aumentando à medida que a concentração de CoO aumenta. O setor direito de cada curva denota, em geral, uma pequena região de transição característica do estabelecimento do limite de formação de solução sólida.

Finalmente, as curvas apresentadas na Figura 53 - sistemas que utilizam os concentrados de terras-raras - são também caracterizadas, aproximadamente, pela existência de três estágios teóricos (o que seria de se esperar, uma vez que estes sistemas guardam grande semelhança com o sistema ZCP). Nas Figuras 53(a) e 53(b) o primeiro estágio é bastante curto e os demais são longos. Em ambos os casos não há evidência de zonas de transição características da formação de solução sólida, diferentemente do que ocorre nas curvas apresentadas nas Figuras 53(c) e 53(d), onde uma pequena zona de transição (aproximadamente entre 88 e 96% do grau de densificação) é observada. Mesmo no sistema sem a adição de CoO, Figura 53(c), tal situação é observada, devendo-se, possivelmente, às impurezas existentes no concentrado de óxidos de terras-raras CTR-2. Novamente, tal como nas curvas das

Figuras 51 e 52, estes comportamentos diferem daquele apresentado na Figura 50, característico do clássico processo de sinterização em fase sólida.

A partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos pertinentes à sinterização a TAC, incluindo o equacionamento fenomenológico para o crescimento de grãos (seção 2.4) - o qual permitiu a elaboração das curvas de crescimento de grão características de cada sistema analisado, apresentadas nas Figuras 54, 55 e 56 -, e da análise microestrutural foi possível determinar os principais parâmetros cinéticos do processo de sinterização dos sistemas cerâmicos estudados, contribuindo para a compreensão dos mecanismos de sinterização envolvidos. Estes resultados encontram-se sumarizados na Tabela 12 e, no caso da energia de ativação para os sistemas ZC, ZP e ZCP, são também mostrados, respectivamente, nas Figuras 57, 58 e 59. O confronto com as características elétricas é efetuado com base nas Tabelas 14, 15 e 16, e nas Figuras 60 a 71.

Em relação à energia de ativação verifica-se que o maior valor obtido refere-se ao sistema  $Z_{100}$  (ZnO puro), estando, portanto, estritamente relacionado à dificuldade de densificação deste sistema mediante o processo de sinterização por fase sólida. Essa observação é compatível com o baixo valor da taxa de crescimento de grão ( $k$ ) para este sistema, muito embora o valor do fator pré-exponencial ( $k_0$ ) seja significativamente elevado. Mas, como o processo é termicamente ativado, o elevado valor de  $Q_{CG}$ , compatível com outras estimativas encontradas na literatura [177, 186, 187, 206, 207], controla o processo; o que é condizente tanto com o baixo grau de densificação apresentado nos estágios iniciais do processo de sinterização, como verificado na curva da Figura 50(a), quanto com o menor valor de densidade relativa final apresentado por este sistema, conforme verificado na Tabela 13, dentre todos os sistemas cerâmicos considerados. Ademais, conforme ficou evidenciado pela análise da Figura 48(a), o segmento final da curva de sinterização apresenta ainda uma inclinação considerável, quando comparado aos respectivos segmentos das demais curvas, denotando que o processo de densificação não foi concluído.

À medida que se introduz e, em seguida, aumenta-se a concentração de CoO no sistema constituído unicamente pelo ZnO - ou seja, passa-se do sistema  $Z_{100}$  para o sistema ZC -, verifica-se um acentuado e contínuo decréscimo da energia de ativação, a qual atinge um mínimo quando a concentração de CoO é igual a 0,75% molar, conforme verificado na Figura 57, para, em seguida, apresentar um pequeno crescimento. De fato, é possível teorizar que quando a concentração de CoO é menor que 0,75% molar, o

sistema não possui quantidade suficiente de Co para intensificar o processo difusional em todos os contornos de grão e, quando a concentração de CoO ultrapassa o valor de 0,75% molar, então, tem início o processo de segregação de Co nas vizinhanças dos contornos de grão do ZnO, resultando em retardar a cinética do processo de sinterização (e portanto, aumentar o valor da energia de ativação), como pode ser visto pelo fato de que os valores de  $k$  (cf. Tabela 12) aumentam desde a concentração de CoO igual a zero até quando esta concentração é igual a 0,75% molar. Em seguida, quando a concentração de CoO é igual a 1,0% molar, então a taxa de crescimento de grão é quase cinco vezes menor que o valor apresentado quando se tem 0,75% molar de CoO.

As considerações acima estão em acordo com o comportamento da curva de sinterização apresentada na Figura 50(e), a qual mostra o estabelecimento de uma zona de transição característica do alcance do limite de solução sólida do sistema ZnO-CoO, a partir do qual o CoO será segregado nos contornos de grão do ZnO, dificultando a mobilidade dos mesmos. Dentro do sistema ZC, os valores de  $k_0$  decrescem continuamente, denotando o estabelecimento de condições mais suaves para a migração dos contornos de grão e, portanto, do ponto de vista cinético, favorecendo a eliminação da maioria dos poros intergranulares, o que é compatível com o aumento da densidade final das amostras do sistema ZC em função do incremento na concentração de CoO. Estes resultados acerca da densificação refletem-se sobre os valores de corrente de fuga apresentados na Tabela 14 para o sistema ZC, os quais são intermediários entre os apresentados pelos sistemas ZP e ZCP. Também, a baixa densificação está diretamente ligada ao pequeno grau de afastamento (baixos valores de  $\alpha$ ) em relação ao comportamento ôhmico do ZnO puro, mesmo considerando-se que, de fato, o CoO é um dos mais eficientes dopantes promotores de características  $I \times U$  não-lineares utilizados em varistores à base de ZnO [13, 14]. Contudo, nesta situação de reduzida densificação, a difusão deste dopante pela microestrutura do material fica comprometida [11, 101]. Entretanto, à medida que a concentração de CoO aumenta, ocorre o aumento do grau de densificação e o decréscimo da corrente de fuga (Figura 66), que, neste caso está fortemente influenciada pela porosidade (haja vista a inexistência de camadas intergranulares). Comportamento inverso ocorre em relação aos valores de  $\alpha$  (Figura 62) e de  $E_R$  (Figura 63); enfatizando o caráter do CoO como promotor de características varistoras (ainda que as condições de densificação estrutural não sejam as melhores, o que é, indiretamente, uma evidência da heterogeneidade microestrutural).

O valor médio do parâmetro  $n$  para o conjunto que vai do  $Z_{100}$  ao  $ZC_{100}$  (todos caracterizados por SFS) é de 2,8 (3,2 para o  $Z_{100}$  e uma média de 2,7 para o sistema ZC). Em se tratando de sistemas caracterizados pela SFS, estes valores indicam um ligeiro deslocamento do mecanismo predominante de sinterização da condição de difusão via contornos de grão (embora incipiente) no ZnO puro para uma contínua valorização da difusão através do reticulado cristalino (à medida que a concentração de CoO aumenta). Embora isto seja razoável, uma vez que o Co é capaz de se deslocar facilmente pela estrutura cristalina do ZnO (favorecendo a formação de solução sólida), não se pode descartar a superposição de mecanismos, visto que os valores de  $n$  estão dentro de uma faixa que vai de 2,3 até 3,2 (uma variação de quase 40%).

Já para o sistema ZP, os valores de energia de ativação decrescem de uma forma mais suave, em função do aumento da concentração de  $Pr_6O_{11}$ , conforme verificado no gráfico da Figura 58. Não ocorre o aparecimento de um ponto de mínimo e, após uma concentração igual a 0,50% molar de  $Pr_6O_{11}$ , os valores de  $Q_{CG}$  decrescem de forma muito menos acentuada, com tendência à estabilização. Estas observações são condizentes com o fato de não haver a formação de solução sólida no sistema ZnO- $Pr_6O_{11}$ , tal como verificado nas curvas de sinterização apresentadas na Figura 51. Ressalta-se ainda, que quando a concentração de  $Pr_6O_{11}$  ultrapassa o valor de 0,50% molar, a taxa de crescimento de grão torna-se extremamente elevada (cf. Tabela 12), característica de um processo de sinterização em presença de fase líquida [38, 39, 102, 208, 209], resultando nos maiores valores de tamanho médio de grão (sistema ZP) apresentados na Tabela 13. Quanto às propriedades elétricas do sistema ZP e considerando-se o fato de que o  $Pr_6O_{11}$  não é um promotor de características não-lineares (daí os baixos valores de  $\alpha$  e  $E_R$ , cf. Figuras 61 e 64), mas sim um componente formador da estrutura básica do material, nota-se, em especial, o considerável incremento da corrente de fuga em função do aumento da concentração de  $Pr_6O_{11}$ . Com efeito, conforme mostrado na Tabela 16, este comportamento está diretamente ligado ao aumento de tamanho das camadas intergranulares que se formam a partir do resfriamento da fase líquida, a qual existe em maior proporção quando a concentração de  $Pr_6O_{11}$  é maior [15-17, 33]. Isso fica ainda mais evidente quando se considera que, no sistema ZP, a densidade é praticamente uniforme, portanto, a contribuição da porosidade é constante, e as características fortemente dielétricas das camadas intergranulares sobressaem-se.

Quanto ao valor de  $n$ , para o sistema ZP, tem-se um valor médio de 3,3 e uma faixa de variação de 3,0 até 3,7 (cerca de 23%), à medida que se aumenta a concentração de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Em princípio, este seria o típico caso de predomínio do processo difusional via contornos de grão, haja vista a crescente atividade material nas vizinhanças dos contornos de grão à medida que se aumenta a proporção de fase líquida. Ademais, a elevação dos valores de  $n$ , ultrapassando a casa dos 3,5 é característico de processos de SPFL [102, 206-208, 210].

Para o sistema ZCP a energia de ativação cresce continuamente em função do aumento da concentração de CoO, Figura 59, denotando a existência de maiores impedimentos à mobilidade dos contornos de grão, condizentes com os pequenos trechos característicos do estabelecimento do limite de solução sólida (Figura 52(c)) do CoO no ZnO, mas agora, em presença de uma fase líquida facilitando o processo difusional (tais trechos são, contudo, muito menos pronunciados que o característico do sistema ZC, típico de SFS). Contudo, os valores alcançados são ainda bastante inferiores aquele apresentado pelo ZnO puro. Tanto  $k$  quanto  $k_0$  também decrescem continuamente e alcança-se, em geral, os maiores níveis de densificação (cf. Tabela 13) e menores valores do tamanho médio de grão, dentre todos os sistemas analisados.

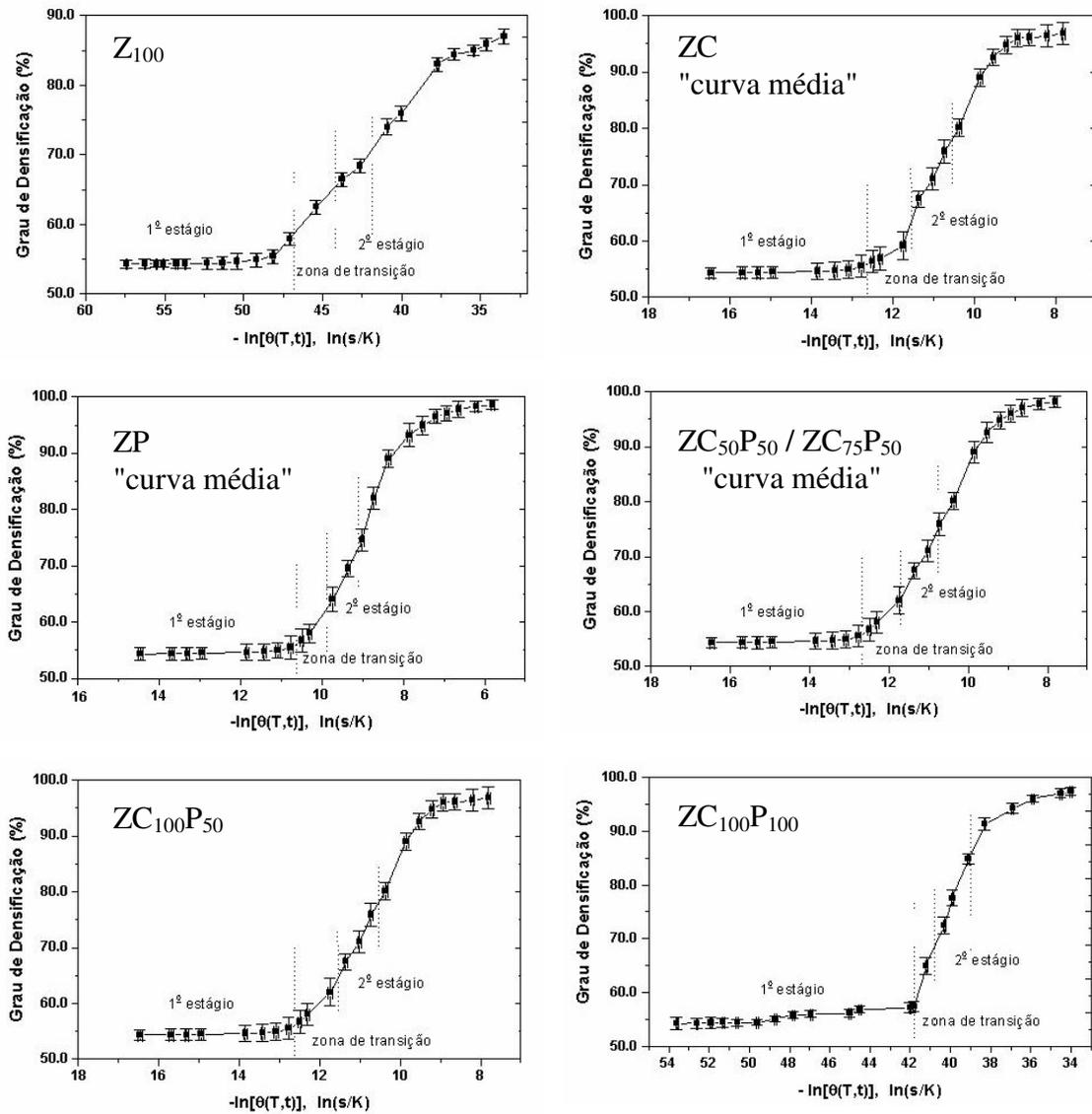
No que diz respeito às propriedades elétricas, o uso simultâneo do CoO e do  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sobre o ZnO proporciona um considerável incremento das características varistoras, o que pode ser verificado pelo exame dos valores de  $\alpha$  e de  $E_R$  apresentados, respectivamente, nas Figuras 62 e 65. Adicionalmente, verifica-se uma significativa redução dos valores absolutos de  $J_F$ , quando comparado aos valores típicos dos sistemas ZC e ZP. Novamente, contudo, conforme evidenciado na Tabela 16, existe uma relação significativa entre o aumento da espessura média das camadas intergranulares e o aumento da corrente de fuga, também para o sistema ZCP; embora as espessuras das camadas intergranulares envolvidas sejam significativamente menores que aquelas características do sistema ZP (cf. Tabela 16). Mas, diferentemente do comportamento do sistema ZP, no sistema ZCP a introdução do CoO, e seu subsequente aumento, parece contrabalançar o aumento exagerado de  $J_F$  em relação ao sistema  $\text{ZP}_{50}$  (apresentando, em média, valores 50% inferiores). Entretanto, a melhoria geral das características varistoras observada no sistema ZCP está diretamente ligada ao maior nível de densificação e aos menores valores de tamanho médio de grão apresentados pelas amostras desse sistema (cf. Tabela 13).

Em termos do parâmetro  $n$ , a situação do sistema ZCP (excluindo-se o  $ZC_{100}P_{100}$ ) é semelhante àquela do sistema ZP, ou seja, predomínio do mecanismo difusional via contornos de grão (inclusive com uma variabilidade semelhante, cerca de 22%). Os valores de  $n$  são, em geral, ligeiramente superiores aos característicos do sistema ZP, denotando maior efetividade do processo difusional em virtude do sinergismo entre a dopagem com CoO e com  $Pr_6O_{11}$ , além do predomínio do processo de SPFL. Contudo, o sistema  $ZC_{100}P_{100}$  parece apresentar um comportamento anômalo, em virtude do baixo valor de  $n$  exibido; caracterizando um predomínio do mecanismo associado ao fluxo viscoso. No entanto, seria de se esperar um valor de  $n$  mais elevado, em virtude da maior quantidade de fase líquida em jogo, o que se verifica inclusive pela maior espessura da CIG observada nesse sistema (cf. Tabela 16).

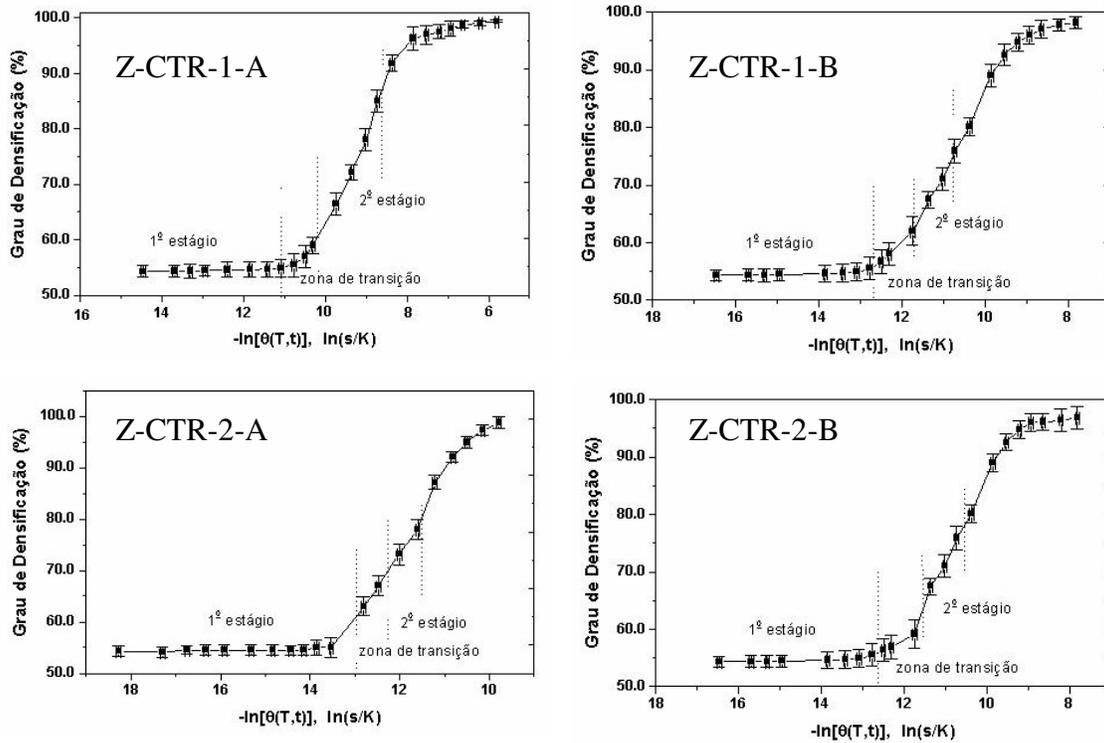
Quanto aos sistemas caracterizados pelo uso de concentrados de óxidos de terras-raras, a situação é mais complicada, refletindo a maior complexidade microestrutural e composicional destes sistemas. Por um lado, o sistema (Z-CTR-1) que utiliza o concentrado de maior pureza (CTR-1) apresenta valores médios de energia de ativação e reduzidos valores de  $k_0$  e  $k$ , comparáveis aos respectivos valores característicos do sistema ZCP; o que, aliás, seria de se esperar, visto que existe grande semelhança de comportamento físico-químico entre os óxidos de terras-raras, como anteriormente considerado. Por outro lado, o sistema (Z-CTR-2) que utiliza o concentrado de menor pureza, CTR-2, (e características granulométricas mais grosseiras), apresenta baixos valores de energia de ativação e elevados valores para a mobilidade dos contornos de grão e a taxa de crescimento de grão, o que se reflete sobre o maior valor de tamanho médio de grão alcançado (em comparação com o Z-CTR-1), a despeito de que os valores de densidade relativa final sejam comparáveis entre os dois sistemas. Em ambos os casos, a introdução de CoO implica em diminuir o tamanho médio de grão e aumentar, ainda que de forma muito suave, o grau de densificação. Novamente estas observações estruturais estão relacionadas aos parâmetros elétricos apresentados por estes sistemas. O uso do concentrado de terras-raras de maior pureza resulta em significativo incremento do caráter não-linear (cf. Tabela 12). Já o concentrado de menor pureza proporciona a obtenção de cerâmicas varistoras com valor de  $\alpha$  ligeiramente inferior àqueles apresentados pela média do sistema ZCP. Contudo, em ambos os casos, ocorre considerável incremento da corrente de fuga, muito embora os valores de densidade final sejam elevados, o que, possivelmente, está ligado a maior complexidade dos processos que resultam na formação das camadas intergranulares

nestes sistemas, tal como evidenciado nas curvas de sinterização apresentadas na Figura 53, principalmente na 53(c) e 53(d). Este aspecto parece estar em acordo com os maiores valores de tamanho de grão característicos destes sistemas, o que novamente induz a pensar, neste caso, no papel preponderante da fase líquida que se forma nos sistemas considerados; que, em virtude do maior número de componentes (óxidos de terras-raras), sem mencionar as impurezas (no caso dos sistemas Z-CTR-2-A e Z-CTR-2-B), tende a apresentar uma evolução mais complexa.

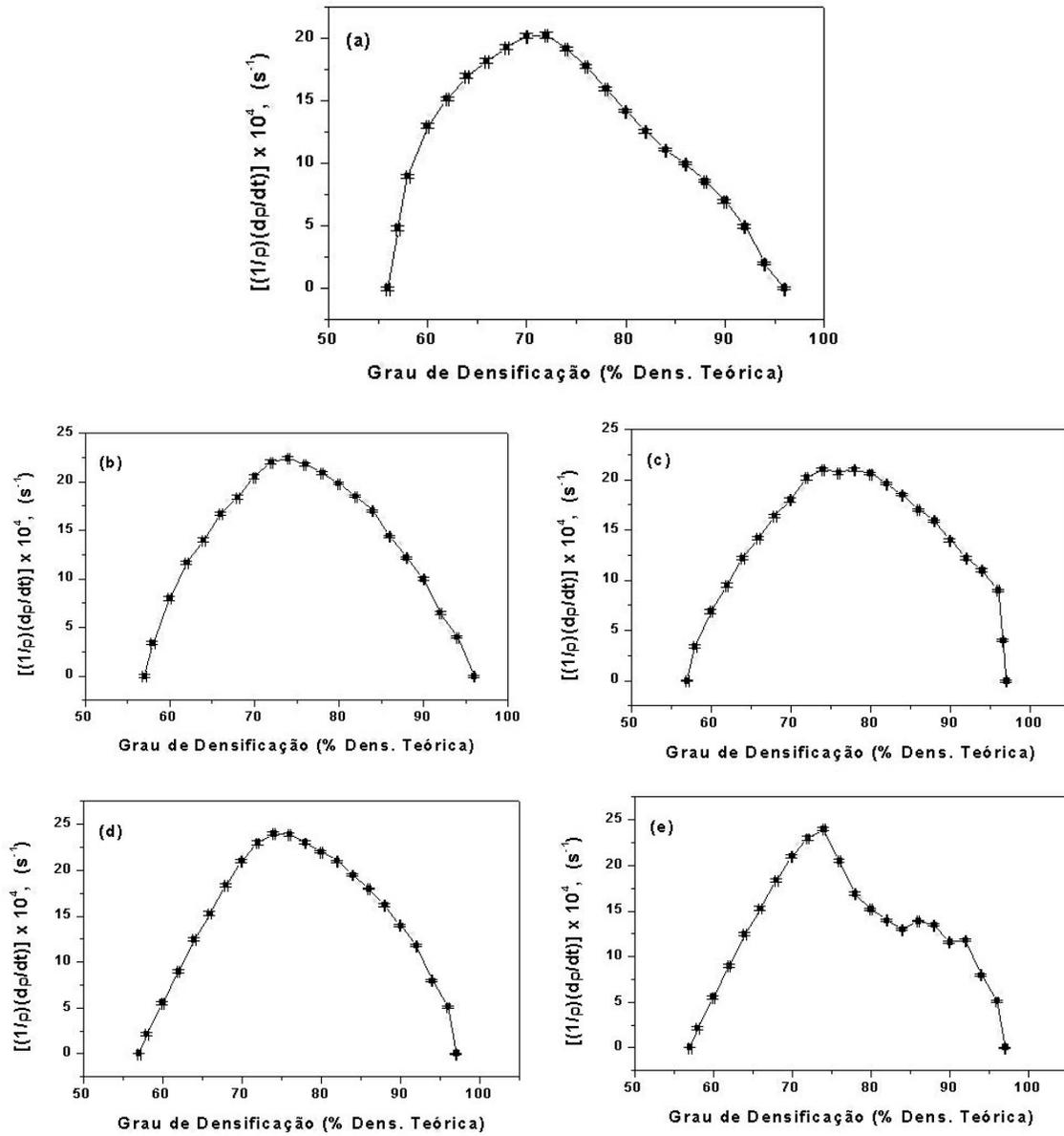
Novamente, o exame dos valores de  $n$  apresentados na Tabela 12 permite associar o comportamento dos sistemas Z-CTR-1-A, Z-CTR-1-B, Z-CTR-2-A e Z-CTR-2-B quanto à sinterização àquele exibido pelo sistema  $ZC_{100}P_{100}$ . Com efeito, novamente se têm valores tipicamente abaixo de 3 (excetuando-se, parcialmente, o sistema Z-CTR-1-B, que está no limite característico do predomínio da difusão via contorno de grão). A média (2,1) para o sistema indicaria o predomínio do processo difusional via reticulado cristalino. Mas, isto não parece ser o caso (embora os gráficos da Figura 53(c) e (d) indiquem uma certa característica relativa ao alcance do limite de solução sólida), uma vez que os valores de  $n$  para os sistemas Z-CTR-2-A e Z-CTR-2-B (média de 1,4) denotam um predomínio do fluxo viscoso. Evidentemente, a solução mais simples (e não de todo sem respaldo nas experiências efetuadas, bem como considerando-se a maior complexidade composicional destes sistemas) seria considerar uma situação de superposição ou competição entre estes três mecanismos. Contudo, novas análises (incluindo-se novas formulações para sistemas deste tipo) deveriam ser efetuadas na tentativa de elucidar a questão, principalmente, levando-se em consideração que sistemas deste tipo ainda não foram objeto de investigações exaustivas por parte da literatura especializada.



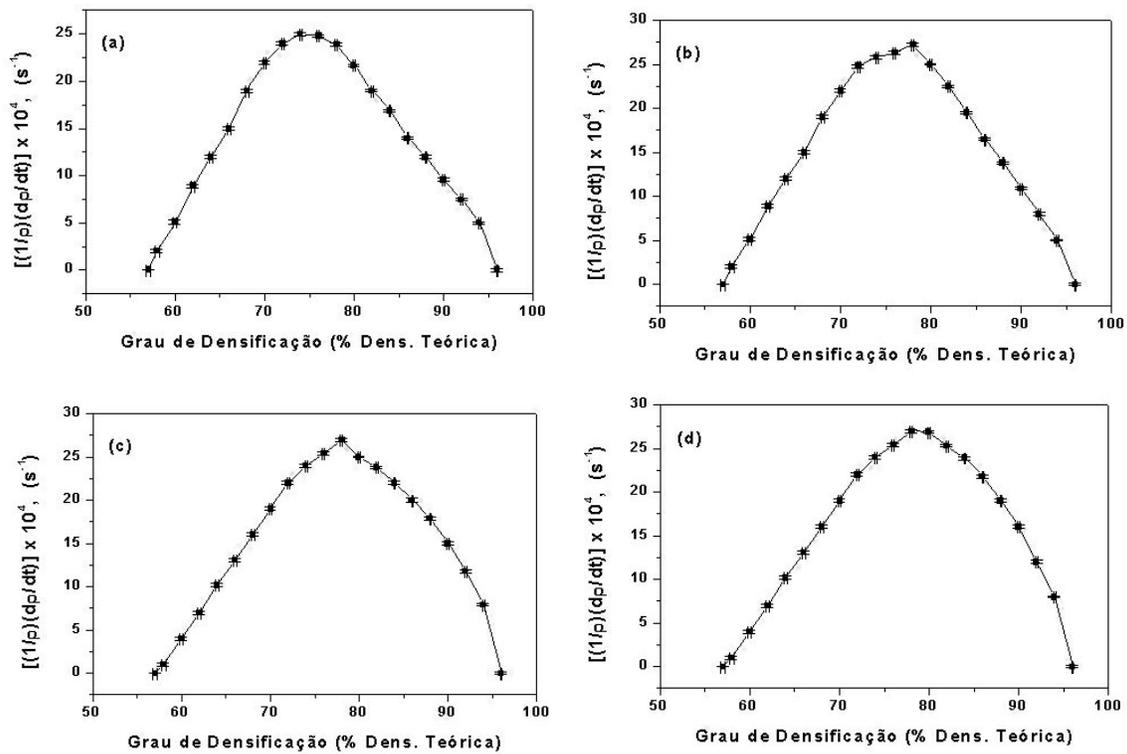
**Figura 48** - Curvas de sinterização características dos sistemas cerâmicos varistores estudados (indicados nos respectivos gráficos).



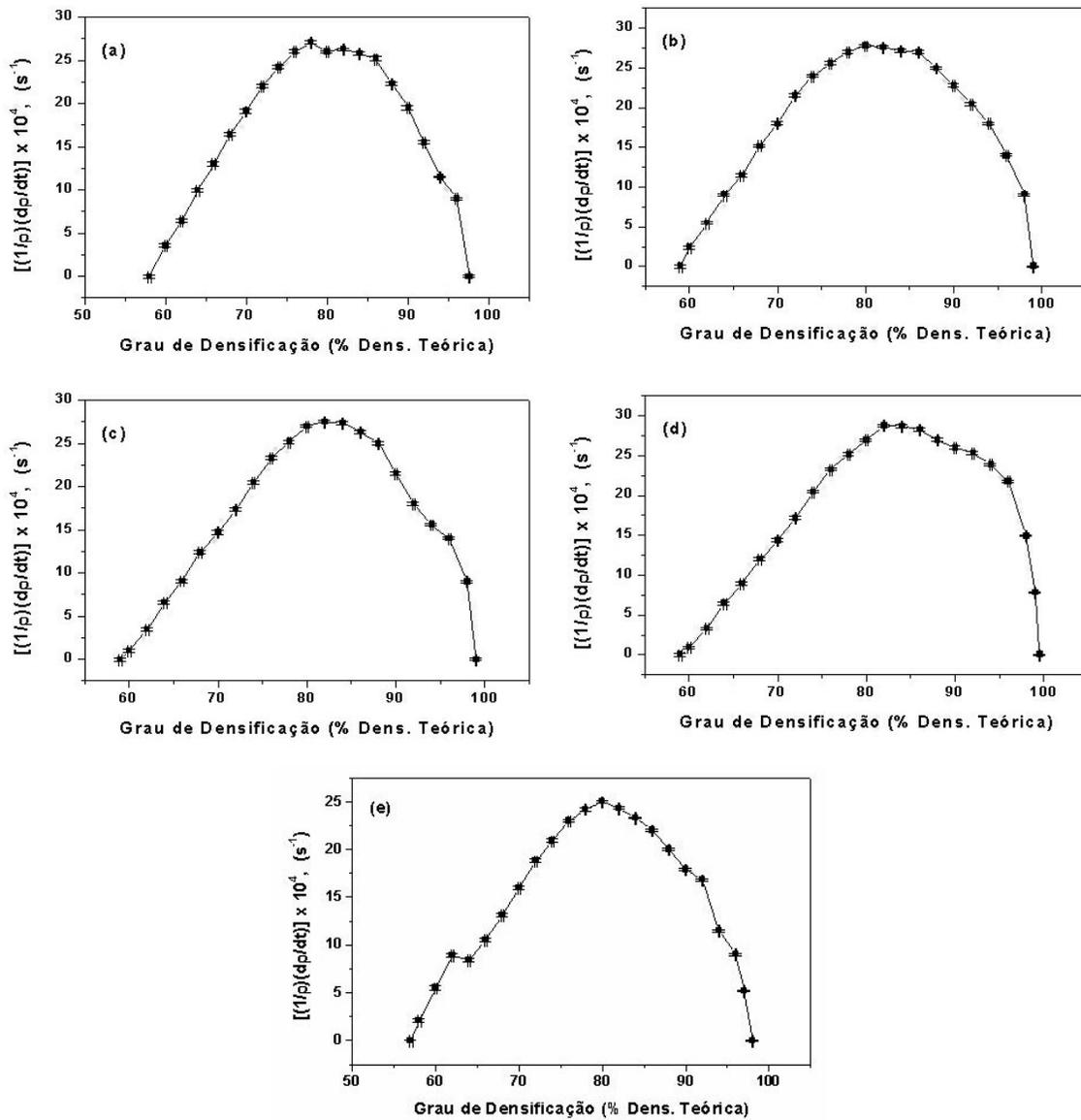
**Figura 49** - Curvas de sinterização características dos sistemas cerâmicos varistores estudados (indicados nos respectivos gráficos).



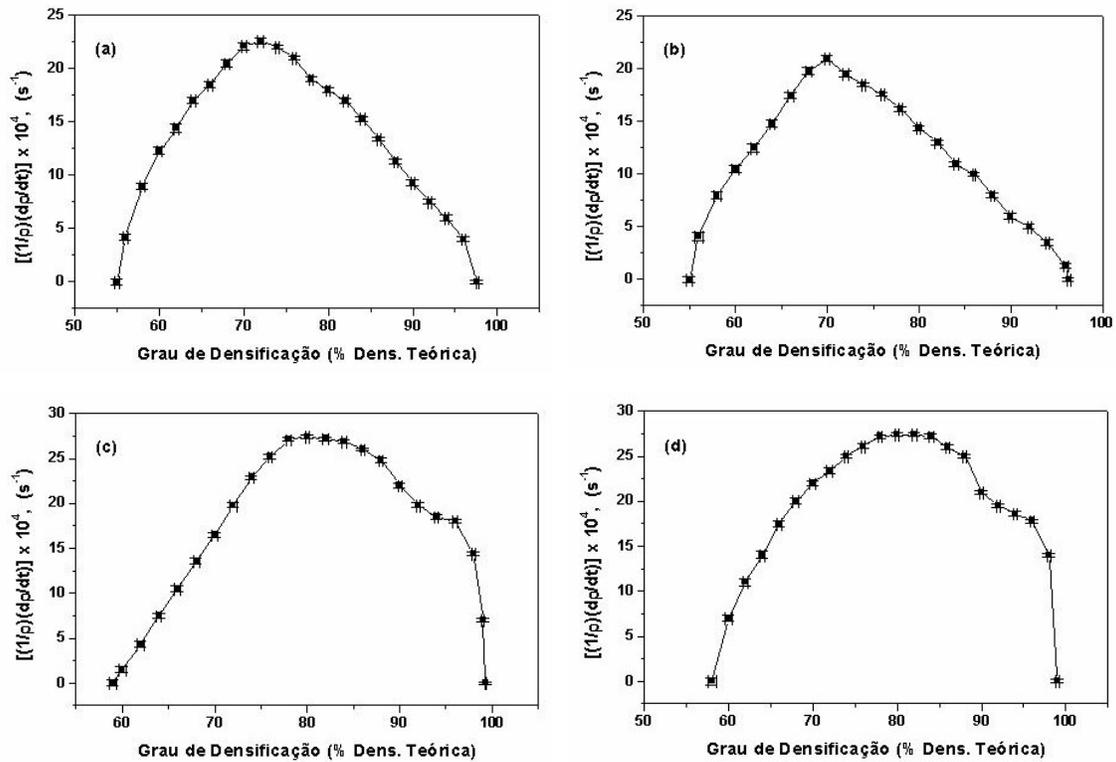
**Figura 50** - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação (densidade relativa) características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a)  $Z_{100}$ , (b)  $ZC_{25}$ , (c)  $ZC_{50}$ , (d)  $ZC_{75}$ , (e)  $ZC_{100}$ .



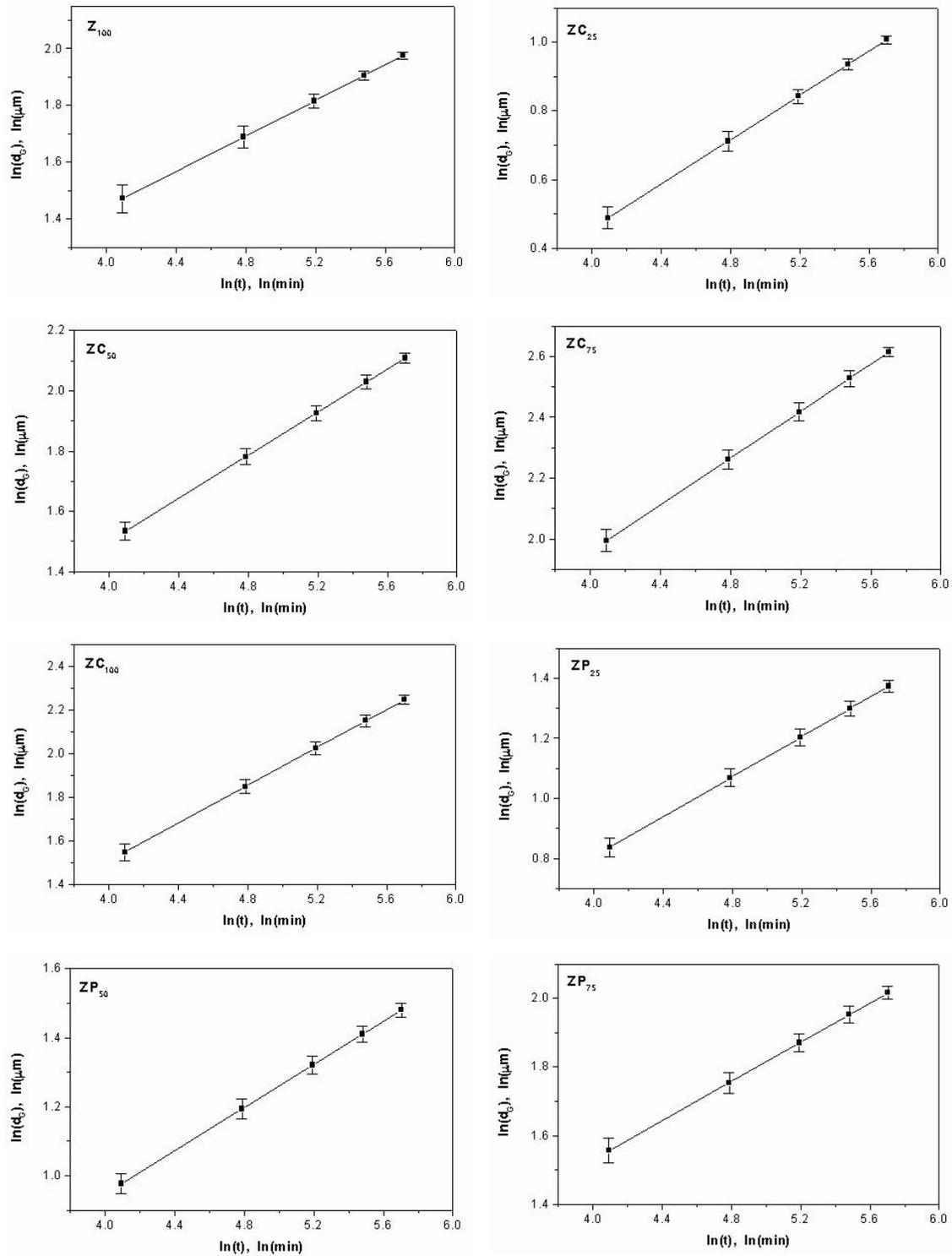
**Figura 51** - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação (densidade relativa) características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a) ZP<sub>25</sub>, (b) ZP<sub>50</sub>, (c) ZP<sub>75</sub>, (d) ZP<sub>100</sub>.



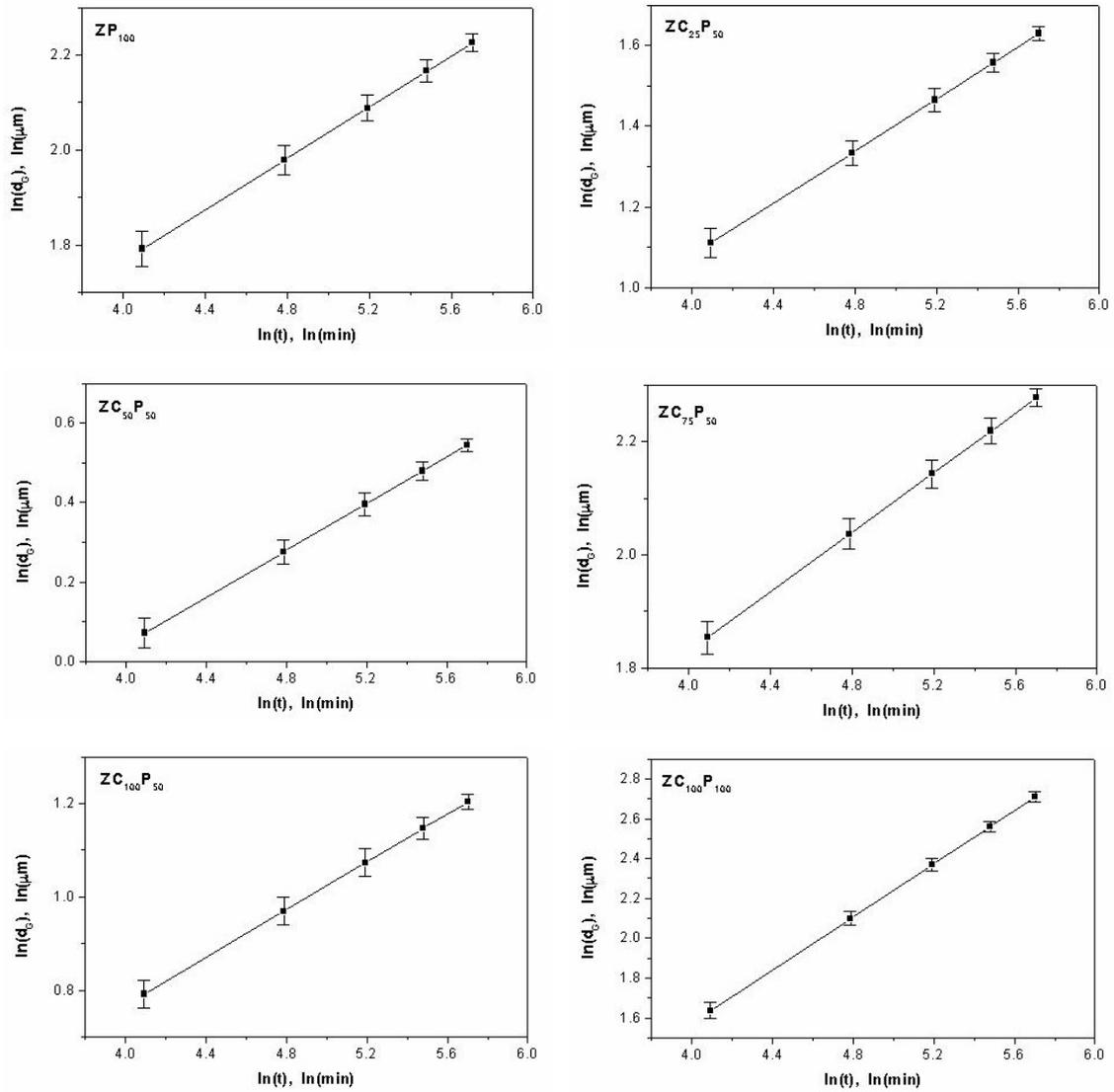
**Figura 52** - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação (densidade relativa) características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a)  $ZC_{25}P_{50}$ , (b)  $ZC_{50}P_{50}$ , (c)  $ZC_{75}P_{50}$ , (d)  $ZC_{100}P_{50}$ , (e)  $ZC_{100}P_{100}$ .



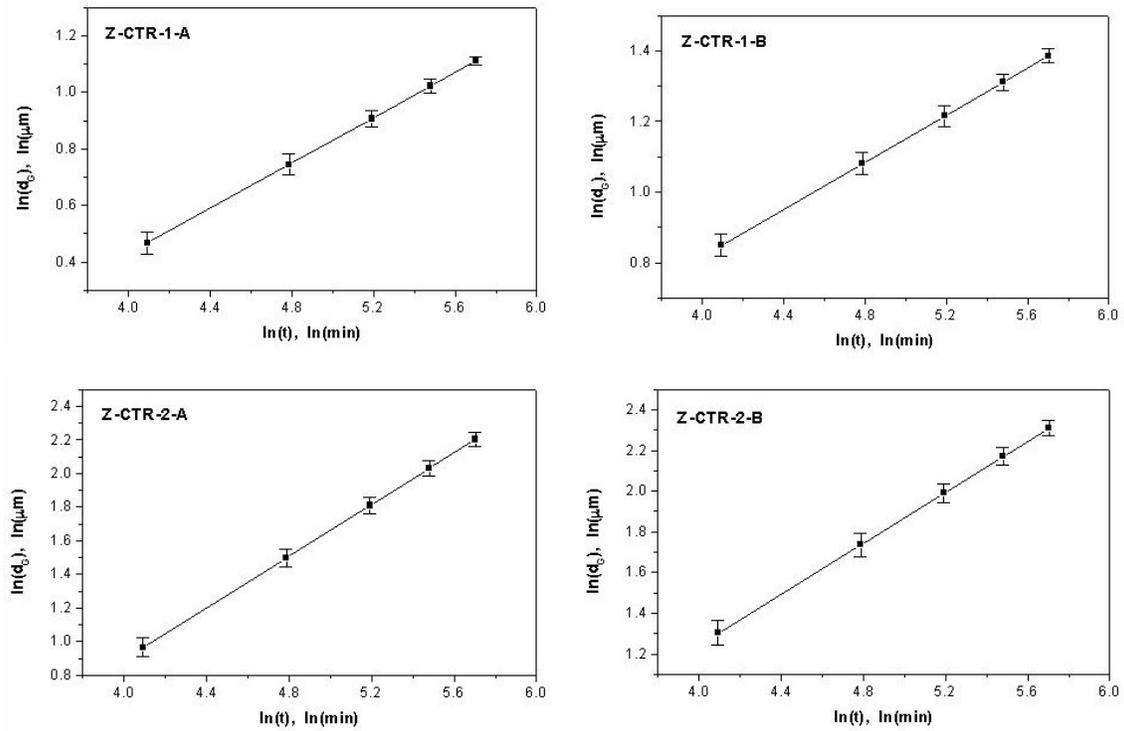
**Figura 53** - Curvas de sinterização apresentando a taxa de densificação em função do grau de densificação (densidade relativa) características dos sistemas cerâmicos varistores estudados: (a) Z-CTR-1-A, (b) Z-CTR-1-B, (c) Z-CTR-2-A, (d) Z-CTR-2-B.



**Figura 54** - Curvas de crescimento de grão em função do tempo para os sistemas cerâmicos sinterizados a 1200°C.



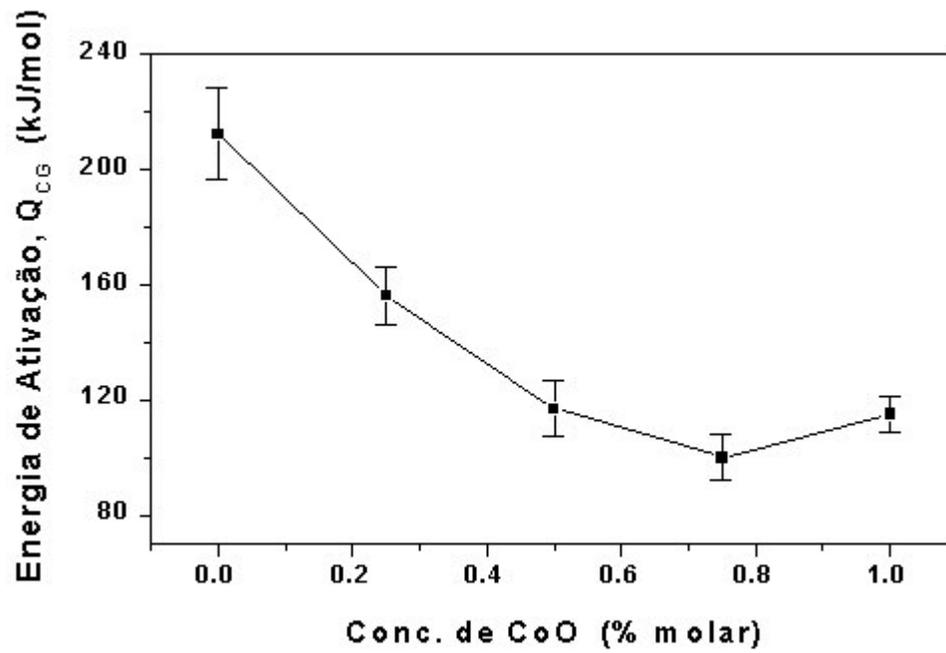
**Figura 55** - Curvas de crescimento de grão em função do tempo para os sistemas cerâmicos sinterizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  (*continuação*).



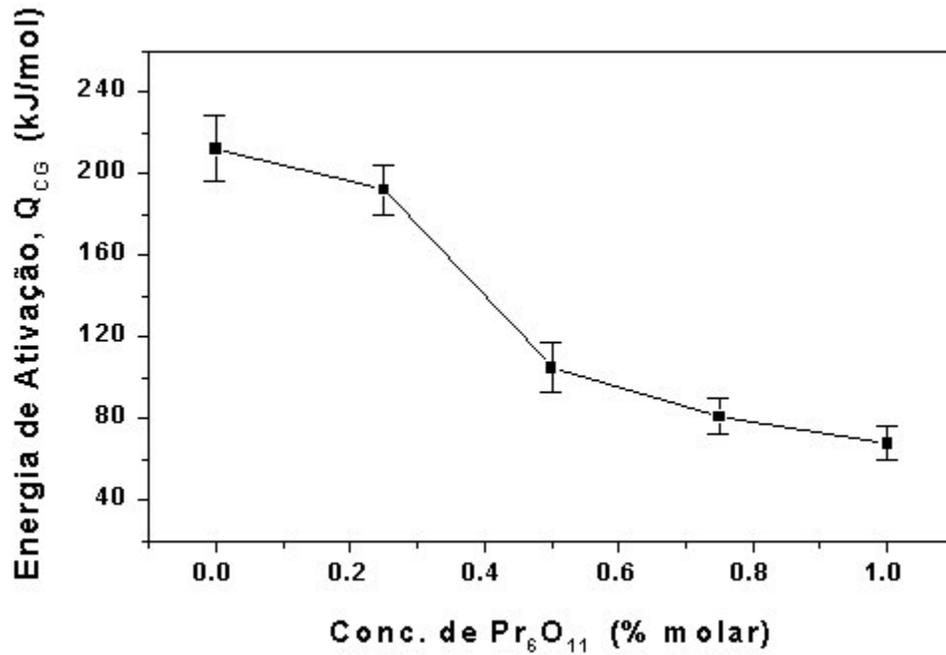
**Figura 56** - Curvas de crescimento de grão em função do tempo para os sistemas cerâmicos sinterizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  (*continuação*).

**Tabela 12** - Parâmetros obtidos para o processo de sinterização (densificação e crescimento de grão) dos sistemas cerâmicos varistores estudados.

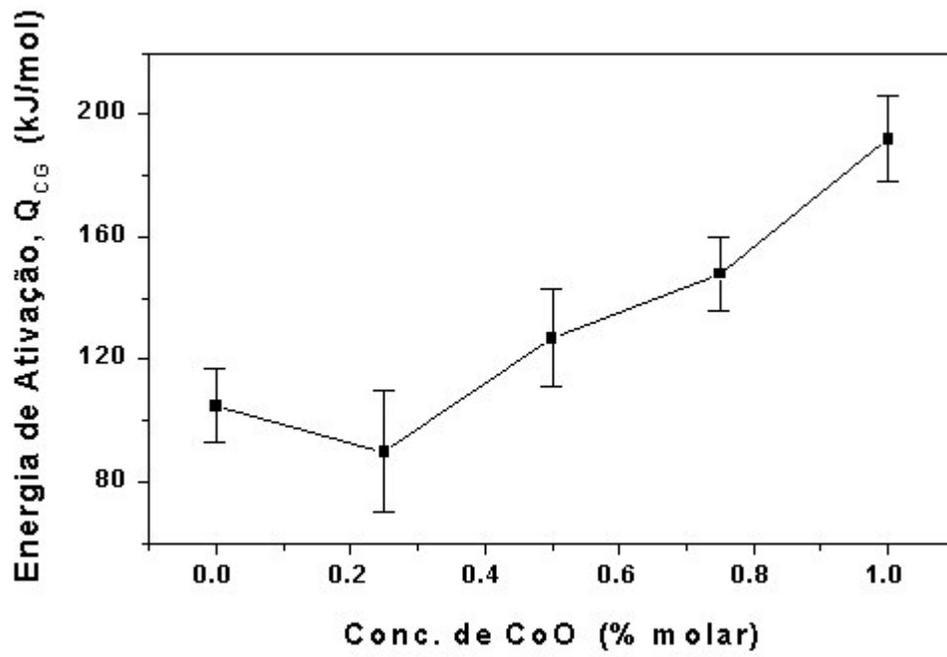
<b>Parâmetros</b>	n	$\delta n$	$k_0$	$\delta k_0$	k	$\delta k$	$Q_{CG}$	$\delta Q_{CG}$
<b>Avaliados <math>\Rightarrow</math></b>		(%)		(%)		(%)		(%)
Designação								
Z <sub>100</sub>	3,2	2,2	33860	0,8	0,0012	28,5	212	8,4
ZC <sub>25</sub>	3,1	2,1	24500	1,0	0,079	23,6	156	7,5
ZC <sub>50</sub>	2,8	2,3	17080	1,0	1,30	18,0	117	7,2
ZC <sub>75</sub>	2,6	2,3	10130	1,1	2,90	20,7	100	6,5
ZC <sub>100</sub>	2,3	2,3	5320	1,0	0,60	17,8	115	7,8
ZP <sub>25</sub>	3,0	2,0	1450	1,0	0,002	27,6	192	8,5
ZP <sub>50</sub>	3,2	2,0	1940	1,2	0,38	17,5	105	8,4
ZP <sub>75</sub>	3,5	2,4	2750	1,3	3,86	20,2	81	8,5
ZP <sub>100</sub>	3,7	3,1	3190	1,8	12,6	15,8	68	8,8
ZC <sub>25</sub> P <sub>50</sub>	3,1	3,5	868	1,5	0,52	24,0	90	6,6
ZC <sub>50</sub> P <sub>50</sub>	3,4	4,0	660	1,6	0,02	23,4	127	6,2
ZC <sub>75</sub> P <sub>50</sub>	3,8	4,9	498	2,3	0,003	16,4	148	4,5
ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub>	3,9	5,2	271	4,2	0,0004	32,8	192	4,1
ZC <sub>100</sub> P <sub>100</sub>	1,5	2,6	898	5,3	0,19	18,4	104	7,3
Z-CTR-1-A	2,5	2,5	1720	3,8	0,05	19,3	128	5,5
Z-CTR-1-B	3,0	2,5	1465	3,5	0,21	17,5	109	4,8
Z-CTR-2-A	1,3	2,2	8630	5,8	23,2	21,8	73	9,2
Z-CTR-2-B	1,6	2,4	8520	5,5	5,34	15,5	91	8,7



**Figura 57** - Energia de ativação ( $Q_{CG}$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZC.



**Figura 58** - Energia de ativação ( $Q_{CG}$ ) em função da concentração de  $Pr_6O_{11}$  para o sistema cerâmico varistor ZP.



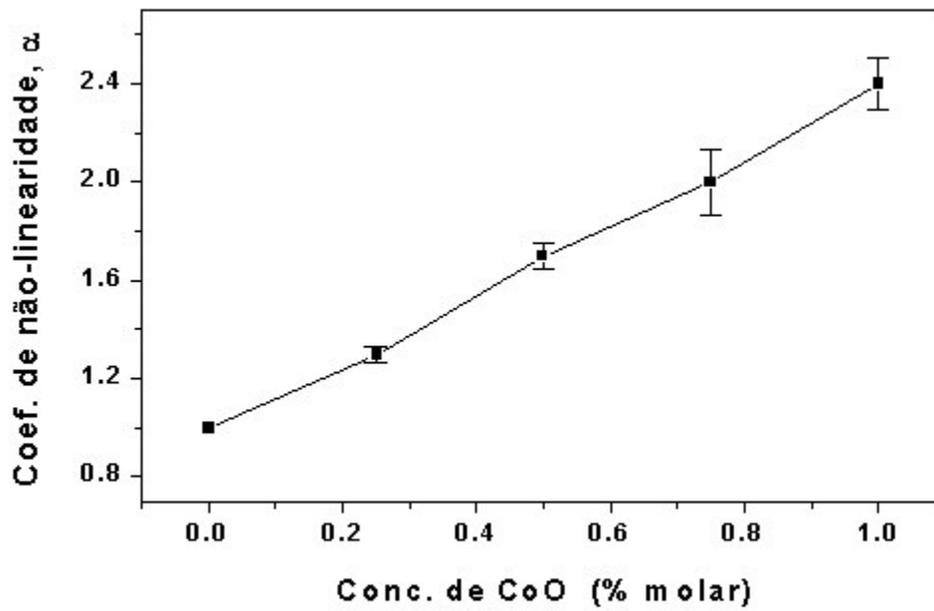
**Figura 59** - Energia de ativação ( $Q_{CG}$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZCP.

**Tabela 13** - Parâmetros microestruturais (tamanho médio de grão e grau de densificação) obtidos para os sistemas cerâmicos varistores estudados.

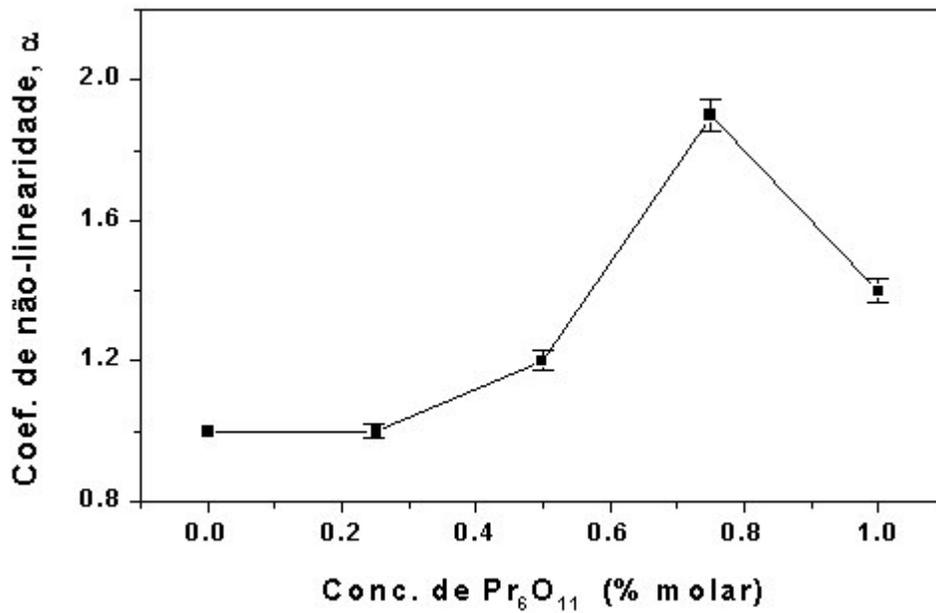
<b>Condições de Sinterização</b>	<b>Isotérmica 1200<sup>o</sup>C</b>		<b>TAC, final do processo</b>	
<b>Parâmetros Avaliados ⇒</b>	<b>d<sub>G</sub> (μm)</b>	<b>Grau de Densificação</b>	<b>d<sub>G</sub> (μm)</b>	<b>Grau de Densificação</b>
<b>Designação</b>				
Z <sub>100</sub>	6,65 ± 1,30	86,8 ± 0,5	7,52 ± 1,20	95,8 ± 0,2
ZC <sub>25</sub>	6,25 ± 0,90	88,5 ± 0,2	6,78 ± 0,60	95,9 ± 0,1
ZC <sub>50</sub>	5,75 ± 0,80	88,8 ± 0,2	6,35 ± 0,50	96,0 ± 0,1
ZC <sub>75</sub>	5,30 ± 0,90	89,2 ± 0,2	5,74 ± 0,60	96,1 ± 0,1
ZC <sub>100</sub>	4,70 ± 0,80	89,4 ± 0,3	5,12 ± 0,60	96,2 ± 0,2
ZP <sub>25</sub>	6,45 ± 1,20	89,1 ± 0,4	7,60 ± 1,00	96,1 ± 0,2
ZP <sub>50</sub>	6,32 ± 1,10	89,2 ± 0,3	7,68 ± 0,90	96,2 ± 0,1
ZP <sub>75</sub>	6,05 ± 1,20	89,4 ± 0,3	7,15 ± 0,90	96,3 ± 0,1
ZP <sub>100</sub>	6,26 ± 1,30	89,5 ± 0,2	7,56 ± 1,10	96,5 ± 0,1
ZC <sub>25</sub> P <sub>50</sub>	6,08 ± 1,00	89,9 ± 0,3	7,03 ± 1,00	96,8 ± 0,2
ZC <sub>50</sub> P <sub>50</sub>	5,90 ± 1,00	91,4 ± 0,3	6,85 ± 1,10	98,7 ± 0,2
ZC <sub>75</sub> P <sub>50</sub>	5,65 ± 1,10	91,7 ± 0,4	6,56 ± 0,80	99,0 ± 0,2
ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub>	5,42 ± 1,20	91,9 ± 0,3	6,30 ± 0,70	99,1 ± 0,2
ZC <sub>100</sub> P <sub>100</sub>	5,54 ± 1,60	91,3 ± 0,3	6,43 ± 0,70	98,3 ± 0,3
Z-CTR-1-A	7,85 ± 1,30	91,5 ± 0,5	8,35 ± 1,10	98,6 ± 0,4
Z-CTR-1-B	6,90 ± 0,70	91,8 ± 0,4	8,05 ± 0,90	98,9 ± 0,2
Z-CTR-2-A	8,25 ± 1,60	92,4 ± 0,3	9,45 ± 1,10	98,9 ± 0,3
Z-CTR-2-B	7,40 ± 1,10	93,2 ± 0,4	8,60 ± 0,80	99,1 ± 0,3

**Tabela 14** - Parâmetros de desempenho elétricos característicos dos sistemas cerâmicos varistores estudados.

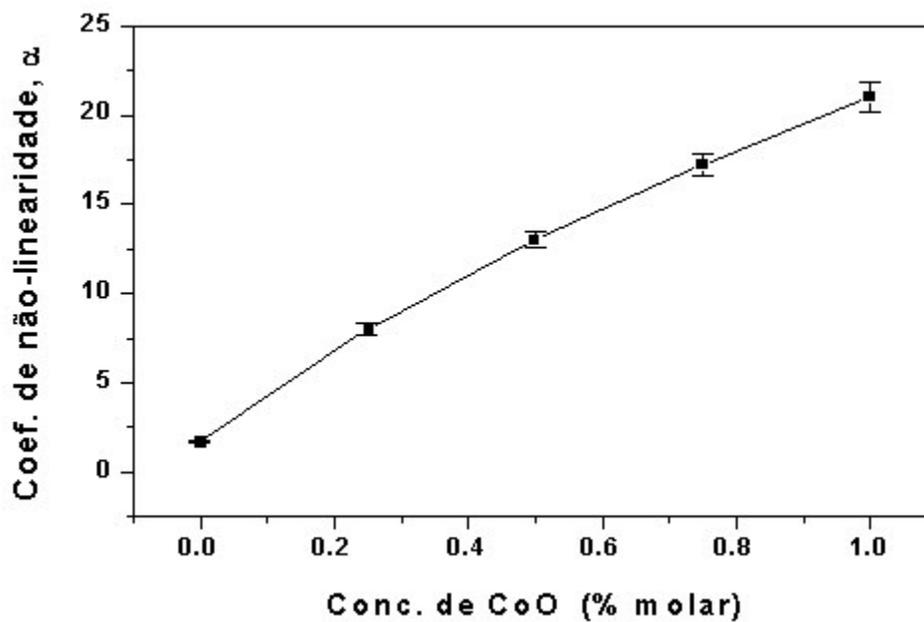
<b>Parâmetros Avaliados</b> $\Rightarrow$	$\alpha$	$\delta\alpha$ (%)	$E_R$	$\delta E_R$ (%)	$J_F$	$\delta J_F$ (%)
Designação						
Z <sub>100</sub>	1,0	-	-	-	-	-
ZC <sub>25</sub>	1,3	2,7	0,12	16,5	89	11,5
ZC <sub>50</sub>	1,7	3,2	0,19	15,3	83	9,6
ZC <sub>75</sub>	2,0	6,8	0,36	12,5	80	10,5
ZC <sub>100</sub>	2,4	4,5	0,70	9,4	74	8,3
ZP <sub>25</sub>	1,0	2,2	0,004	12,3	-	-
ZP <sub>50</sub>	1,2	2,3	0,01	15,8	118	13,0
ZP <sub>75</sub>	1,9	2,5	0,09	14,5	137	12,6
ZP <sub>100</sub>	1,4	2,5	0,04	15,5	165	12,5
ZC <sub>25</sub> P <sub>50</sub>	8,0	4,2	1,53	11,3	52	10,7
ZC <sub>50</sub> P <sub>50</sub>	13,0	3,5	2,10	10,7	55	7,8
ZC <sub>75</sub> P <sub>50</sub>	17,2	3,8	2,94	9,0	57	6,3
ZC <sub>100</sub> P <sub>50</sub>	21,0	4,0	3,62	6,6	58	4,7
ZC <sub>100</sub> P <sub>100</sub>	16,0	6,2	2,31	13,2	85	10,6
Z-CTR-1-A	5,5	7,3	0,78	7,6	142	6,0
Z-CTR-1-B	38,0	6,5	4,3	6,8	153	6,5
Z-CTR-2-A	3,2	14,0	0,30	28,0	228	24,8
Z-CTR-2-B	14,0	12,3	1,62	21,0	245	19,5



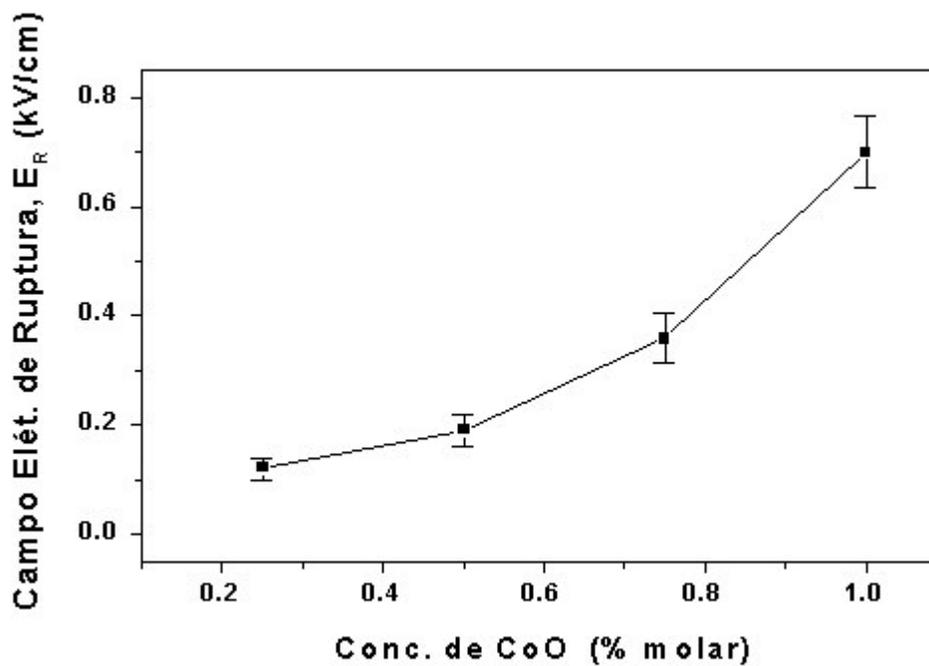
**Figura 60** - Coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZC.



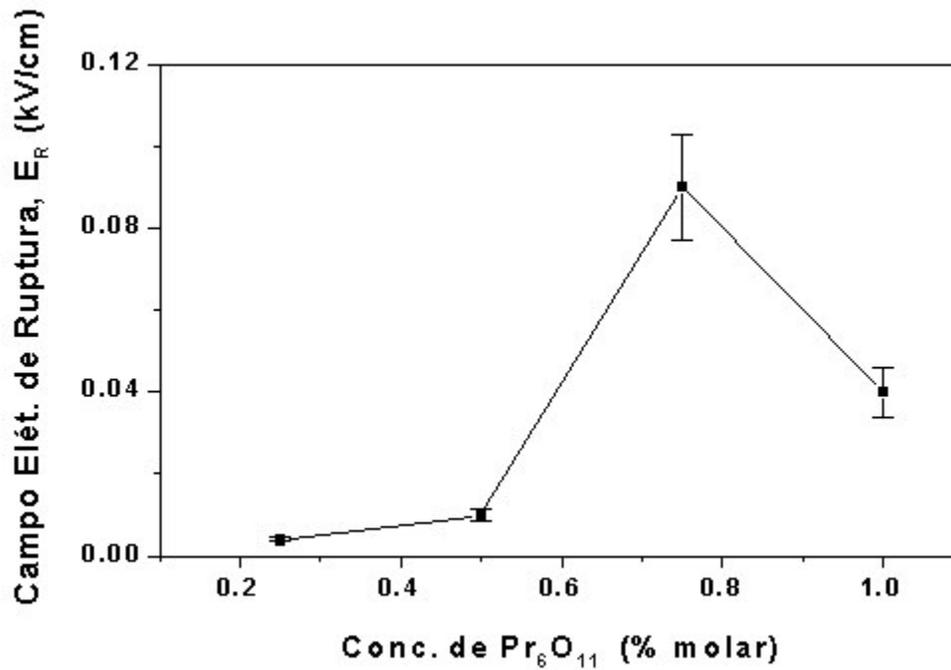
**Figura 61** - Coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em função da concentração de  $Pr_6O_{11}$  para o sistema cerâmico varistor ZP.



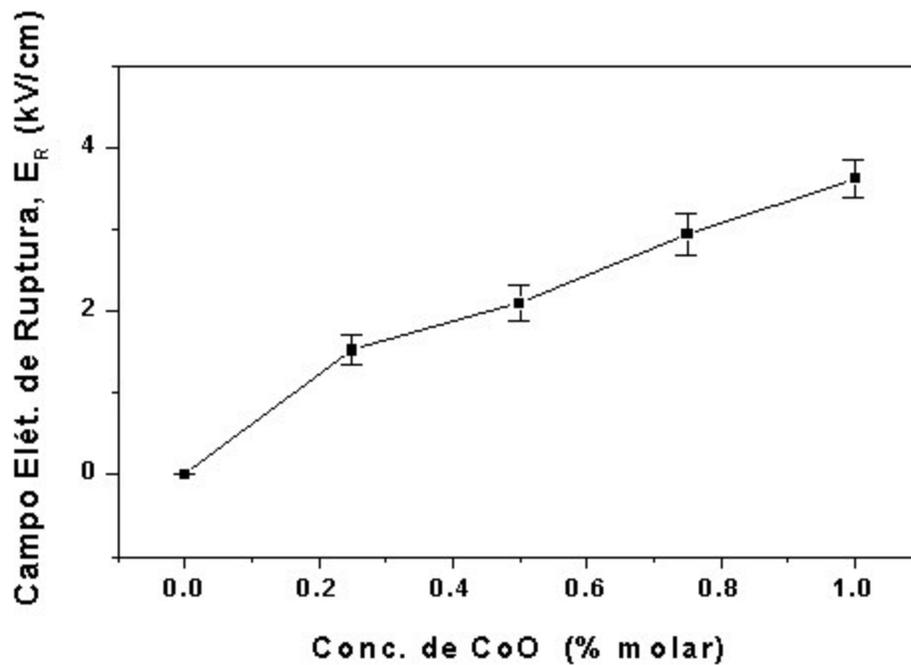
**Figura 62** - Coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZCP.



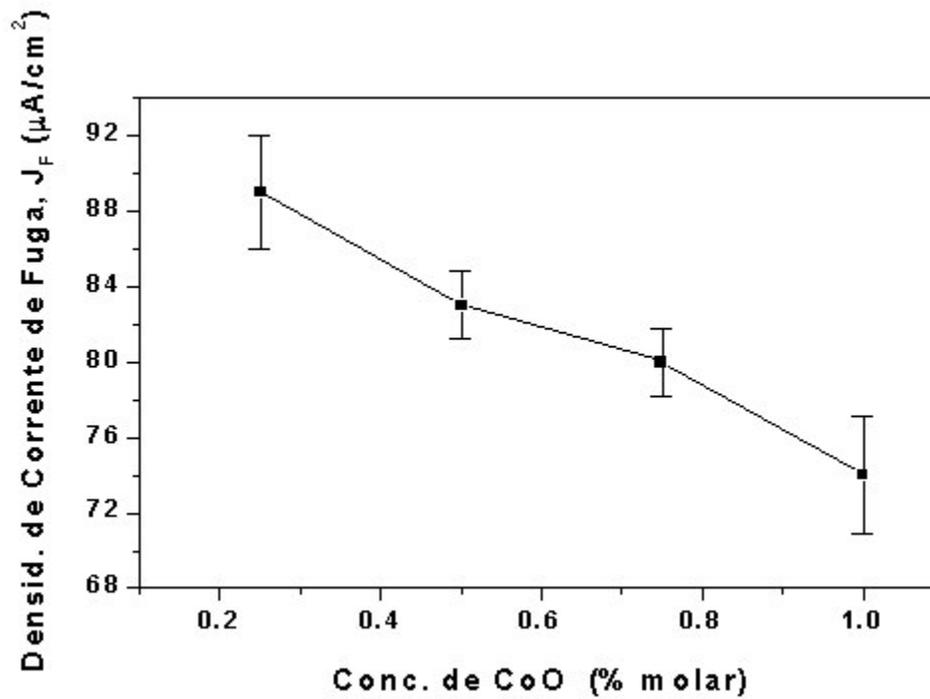
**Figura 63** - Intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZC.



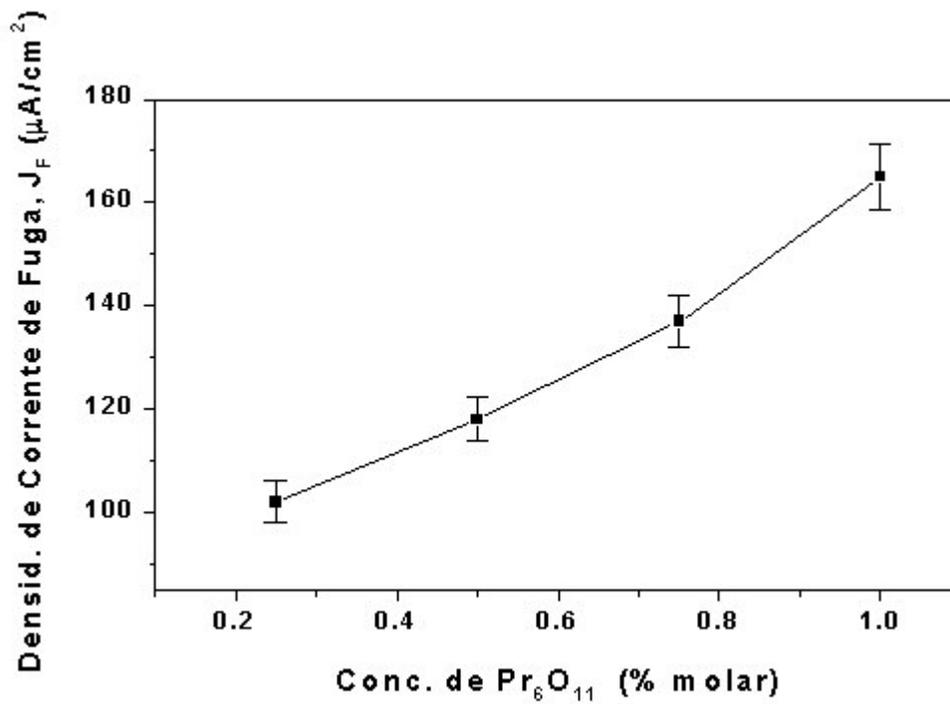
**Figura 64** - Intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) em função da concentração de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  para o sistema cerâmico varistor ZP.



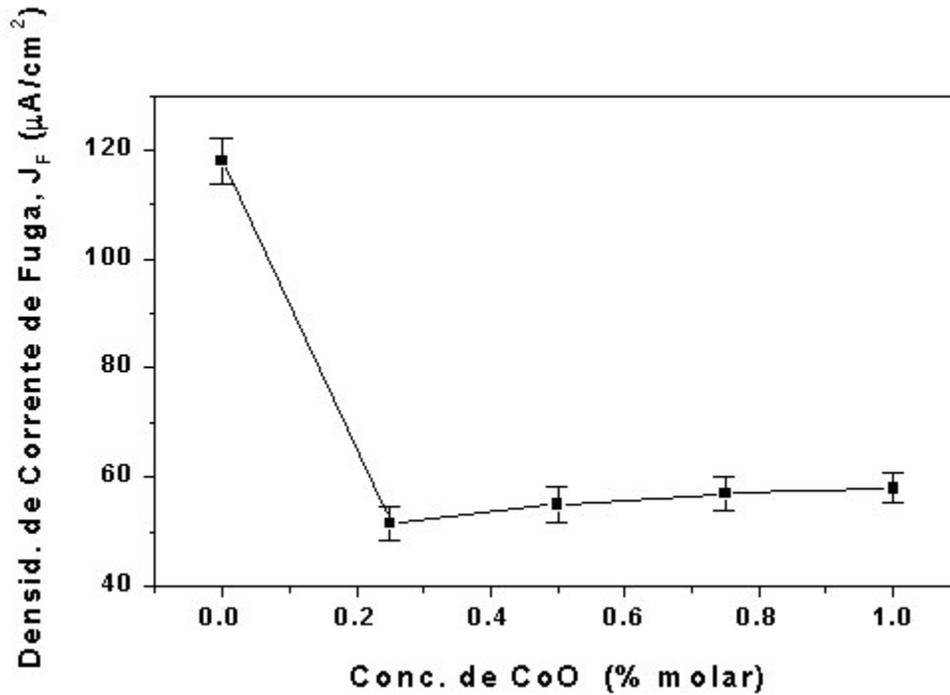
**Figura 65** - Intensidade do campo elétrico de ruptura ( $E_R$ ) em função da concentração de  $\text{CoO}$  para o sistema cerâmico varistor ZCP.



**Figura 66** - Densidade de corrente de fuga ( $J_F$ ) em função da concentração de  $\text{CoO}$  para o sistema cerâmico varistor ZC.



**Figura 67** - Densidade de corrente de fuga ( $J_F$ ) em função da concentração de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  para o sistema cerâmico varistor ZP.



**Figura 68** - Densidade de corrente de fuga ( $J_F$ ) em função da concentração de CoO para o sistema cerâmico varistor ZCP.

Com base na caracterização elétrica apresentada na Tabela 14 foram selecionados os seguintes sistemas cerâmicos para as análises subseqüentes:  $ZC_{75}P_{50}$ ,  $ZC_{100}P_{50}$ ,  $ZC_{100}P_{100}$ , Z-CTR-1-B e Z-CTR-2-B, em virtude de terem apresentado as melhores características varistoras.

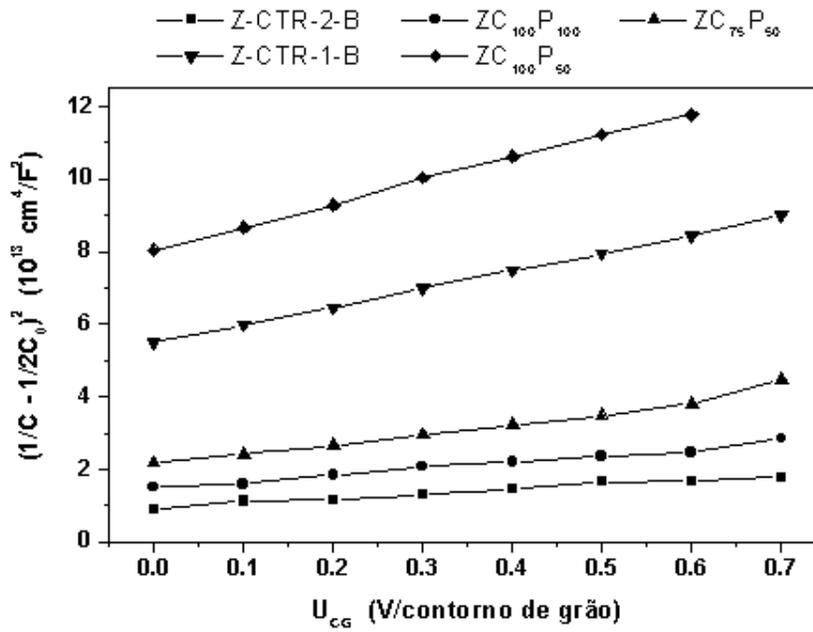
A partir de análises de espectroscopia de impedância e medições de capacitância contra tensão, exemplificada para os sistemas supracitados, na Figura 69, foi possível determinar as características da barreira de potencial eletrostático que se formam nas vizinhanças dos contornos de grão e definem o comportamento dos varistores. Essas características, para os sistemas selecionados, são apresentadas na Tabela 15. Na Figura 70 apresenta-se o comportamento da altura da barreira de potencial em função da tensão aplicada e na Figura 71 mostra-se o fator de dissipação de calor (perdas dielétricas) para os sistemas cerâmicos selecionados.

**Tabela 15** - Características da barreira de potencial (inferidas a partir de medições de capacitância contra tensão) em função do teor de CoO, para o sistema ZCP e para os sistemas Z-CTR-1-B e Z-CTR-2-B.

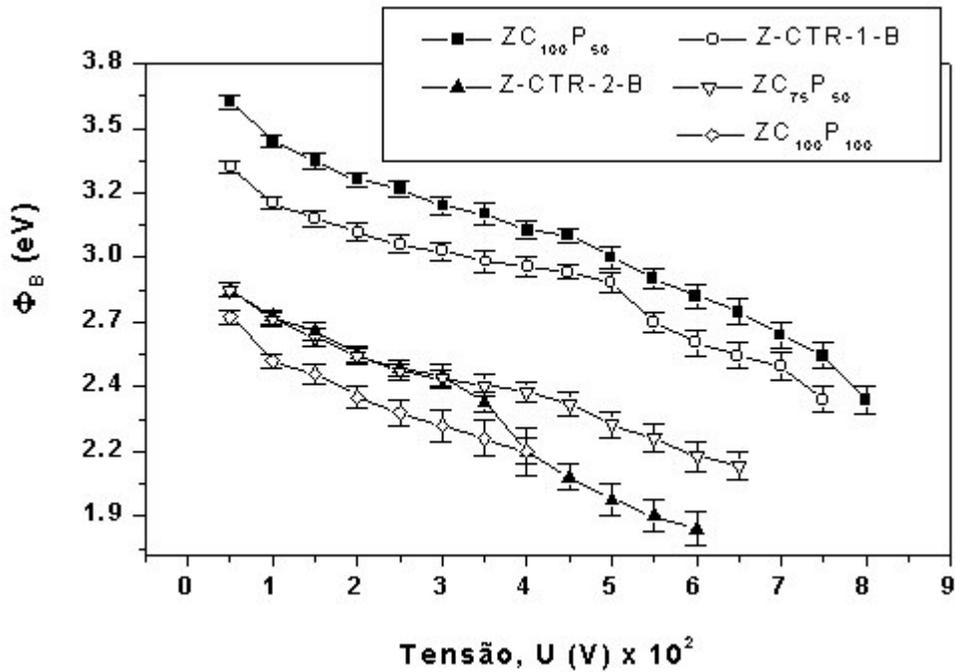
CoO (% molar)	$N_d$ ( $10^{18}/\text{cm}^3$ )	$N_s$ ( $10^{12}/\text{cm}^2$ )	$\phi_B$ (eV)	$\delta$ (nm)
<b>Sistema ZCP</b>				
0,00	1,83	3,620	2,60	4,90
0,25	1,10	2,598	2,23	5,80
0,50	0,80	2,380	2,52	7,45
0,75	0,64	2,186	3,21	11,40
1,00	0,51	2,080	3,53	14,75
<b>Sistemas com Concentrado de Terras-raras</b>				
Z-CTR-1-B	0,44	1,985	3,74	8,72
Z-CTR-2-B	0,86	2,295	2,59	10,30

**Tabela 16** - Relação entre a densidade de corrente de fuga e a espessura média da camada intergranular, para os sistemas ZP e ZCP.

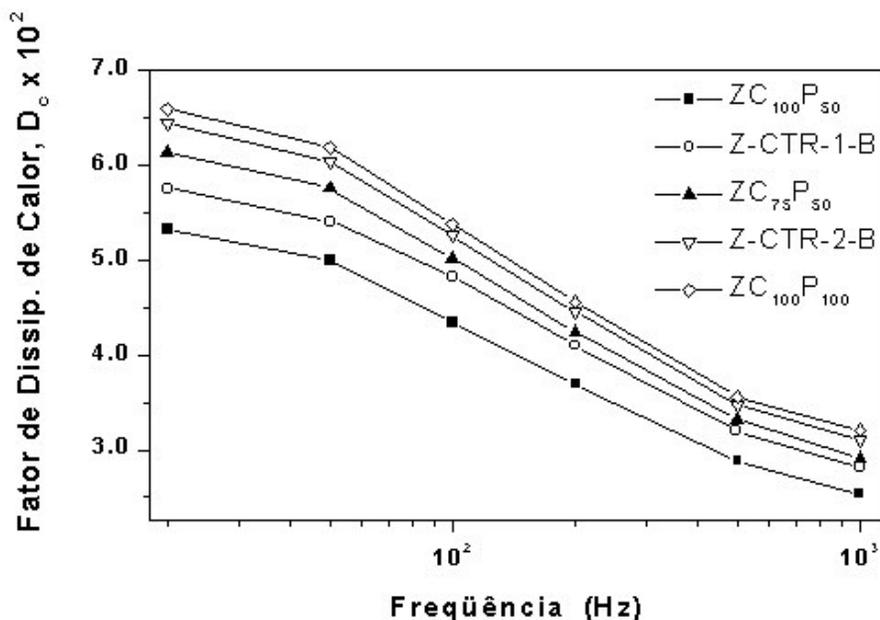
Sistema ZP		Sistema ZCP	
$h_{\text{CIG}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$J_F$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$h_{\text{CIG}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$J_F$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
$0,82 \pm 0,26$	$118,0 \pm 15,3$	$0,31 \pm 0,10$	$52,0 \pm 5,6$
$0,89 \pm 0,31$	$137,0 \pm 17,3$	$0,33 \pm 0,07$	$55,0 \pm 4,3$
$1,02 \pm 0,35$	$165,0 \pm 20,6$	$0,35 \pm 0,10$	$57,0 \pm 3,6$
		$0,38 \pm 0,06$	$58,0 \pm 2,7$
		$0,57 \pm 0,12$	$85,0 \pm 9,0$



**Figura 69** - Curvas de capacitância contra tensão para os sistemas cerâmicos varistores selecionados.



**Figura 70** - Altura da barreira de potencial ( $\phi_B$ ) versus tensão aplicada para os sistemas cerâmicos varistores selecionados.



**Figura 71** - Fator de dissipação de calor ( $D_c$ ) *versus* frequência da corrente alternada para os sistemas cerâmicos varistores selecionados.

Pelo exame dos resultados apresentados na Tabela 15, e considerando-se que os sistemas selecionados apresentam valores de densidade final muito próximos (e portanto, o efeito da porosidade é pequeno) verifica-se que para o caso do sistema ZCP a altura da barreira de potencial é fortemente dependente da concentração de CoO. De fato, a altura da barreira de potencial para uma concentração de CoO igual a 1,0% molar é comparável àquela existente em varistores comerciais (convencionais) [13, 14]. Entretanto, como neste caso não se utilizam dopantes que atuam como estabilizadores da barreira de potencial, tais como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{B}_2\text{O}_3$  [14], os valores da largura da barreira de potencial tendem a ser elevados, resultando no comportamento dielétrico apresentado na Figura 71. Nesse sentido, é interessante notar que o uso do CTR-1 possibilitou considerável redução da largura da barreira de potencial ao mesmo tempo que proporcionou o aumento de sua altura, contribuindo assim para a estabilização do sistema, o que pode ser verificado pelos baixos valores de fator de dissipação de calor apresentados na Figura 71 e está possivelmente relacionado à existência de cátions de terras-raras trivalentes presentes no CTR-1 [13, 14, 32, 42]. O mesmo não foi verificado com o uso do CTR-2, possivelmente em função das impurezas contidas neste insumo, a

despeito do fato de que a altura da barreira de potencial obtida seja comparável àquela apresentada pelo sistema  $ZC_{50}P_{50}$ .

Os resultados da evolução da altura da barreira de potencial em função da tensão aplicada, apresentados na Figura 70, são plenamente condizentes com os resultados da análise do fator de dissipação de calor, mostrados na Figura 71. Aqueles sistemas que sofrem uma redução mais suave da altura da barreira de potencial em função da tensão são os mesmos que apresentam menores perdas dielétricas. Novamente, como o efeito da porosidade, neste caso, não é muito significativo, este comportamento se deve a efetividade da barreira de potencial sob condições de polarização.

Uma vez que a condutividade (ou seu recíproco, a resistividade) de cerâmicas policristalinas apresenta dois componentes essenciais, quais sejam, a contribuição dos grãos (cerne dos grãos) e a contribuição dos contornos de grãos (onde se estabelece a camada de depleção), e considerando-se que é justamente durante o processo de sinterização (incluindo-se as condições de resfriamento a partir da máxima temperatura atingida) que são estabelecidas as condições que resultam nesta diferenciação de comportamento elétrico entre os grãos (cernes) e seus contornos, pode-se tentar correlacionar o tempo de sinterização com parâmetros que representem este duplo caráter resistivo. Para tanto, utilizou-se medições de resistência elétrica total das amostras dos sistemas considerados, em corrente contínua, e análise de frequência em corrente alternada, mediante experimentos de espectroscopia de impedância, para se obter a contribuição dos contornos de grãos. Em virtude da superposição de fenômenos e da dispersão dos dados, neste último caso, foi necessário o uso de métodos de deconvolução para isolar os parâmetros característicos do comportamento elétrico dos contornos de grão [211-213].

Uma vez que num material policristalino a resistividade elétrica nas proximidades dos contornos de grão é fortemente afetada pela presença de porosidade intergranular e por fases secundárias segregadas (constituindo-se na CIG) e resultando, em geral, em aumento da resistividade, quando comparado às condições relativamente livres no interior dos grãos (resultando em baixa resistividade), então, a partir das considerações acerca do comportamento da impedância, conforme a abordagem da espectroscopia de impedância [212], definiram-se dois parâmetros básicos que podem ser obtidos das análises de frequências: o “fator de resistência” ( $F_R$ ) e o “fator de frequência” ( $F_F$ ). O primeiro está associado ao impedimento ao transporte de carga elétrica nas vizinhanças dos contornos de grão, ou seja, às condições da camada de

depleção, e pode ser obtido pela razão entre a resistência elétrica (ou resistividade) associada aos contornos de grão (obtida por espectroscopia de impedância) e a resistência elétrica total de cada amostra. Já o segundo parâmetro, o  $F_F$ , é a razão entre a frequência característica associada à resistência elétrica dos contornos de grão e aquela associada à resistência típica dos grãos; o qual é um valor sensível à presença de poros e à espessura da camada intergranular. Assim, o produto destes dois fatores, ' $F_R \times F_F$ ', está diretamente relacionado às características volumétricas entre os grãos, ou seja às condições de porosidade e das camadas intergranulares.

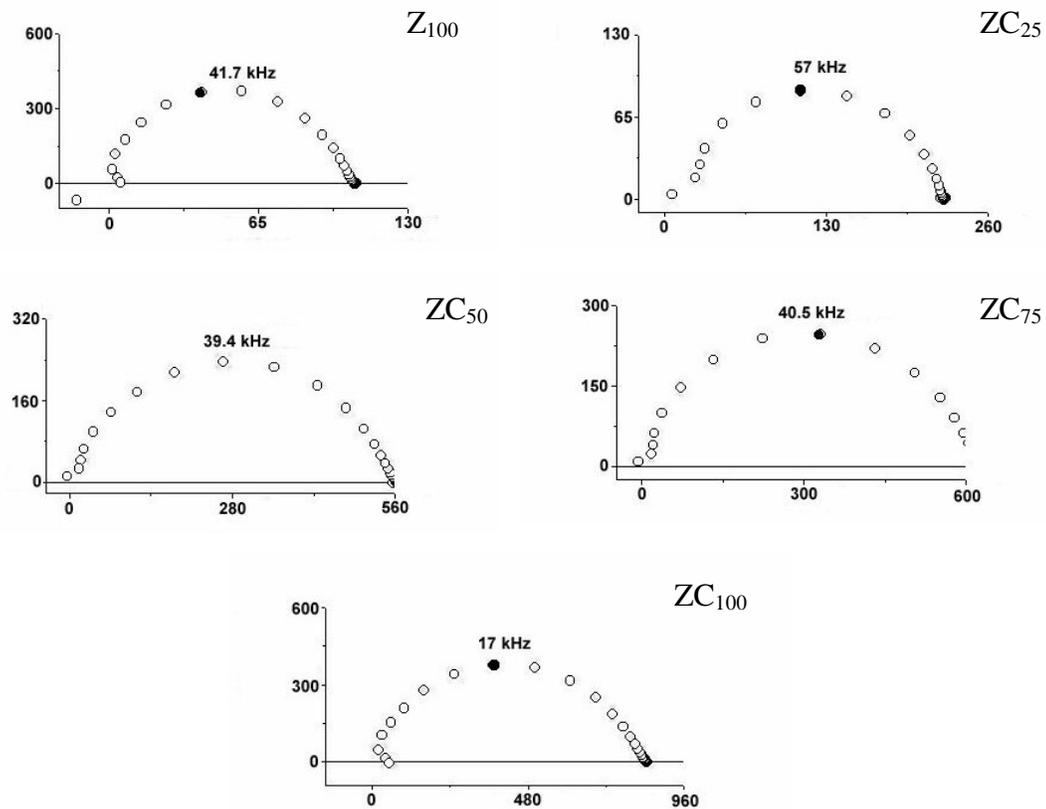
Dessa forma, com base em medições de espectroscopia de impedância, ilustradas nas Figuras 72 a 75 para todos os sistemas varistores estudados, separou-se as contribuições resistivas associadas aos grãos e aos contornos de grãos, as quais são mostradas nas Figuras 76, 77, 78 e 79, para os sistemas  $ZC_{100}P_{50}$ , Z-CTR-2-B, Z-CTR-1-B, e  $ZC_{100}P_{100}$ , respectivamente.

Nota-se que, para os sistemas considerados, a resistência elétrica associada aos contornos de grão é muito mais sensível ao tempo de sinterização. De fato, a prolongada exposição do dispositivo cerâmico à temperaturas elevadas afeta consideravelmente as condições das camadas intergranulares. Contudo, quando os sistemas em questão não são caracterizados pela grande quantidade de formação de fase líquida (e portanto, por condições intergranulares não tão severas quanto às tipicamente observadas em materiais onde a SPFL se processa com maiores quantidades de formação de fase líquida) então pode-se associar o processo de relaxação evidenciado nas análises de espectroscopia de impedância, essencialmente, com a eliminação de porosidade intergranular, ou seja, com uma medida indireta de densificação. Esta é, evidentemente, um caso extremo (tipicamente de ocorrer em condições de SFS) e, na prática, para os sistemas aqui considerados, ambos os processos parecem estar ocorrendo: eliminação de porosidade intergranular e alterações na estrutura das CIG. Adicionalmente, verifica-se que estas considerações vão ao encontro das conclusões obtidas por Nóbrega e colaboradores para o papel do grau de densificação sobre o desempenho de cerâmicas varistoras convencionais à base de ZnO [214, 215].

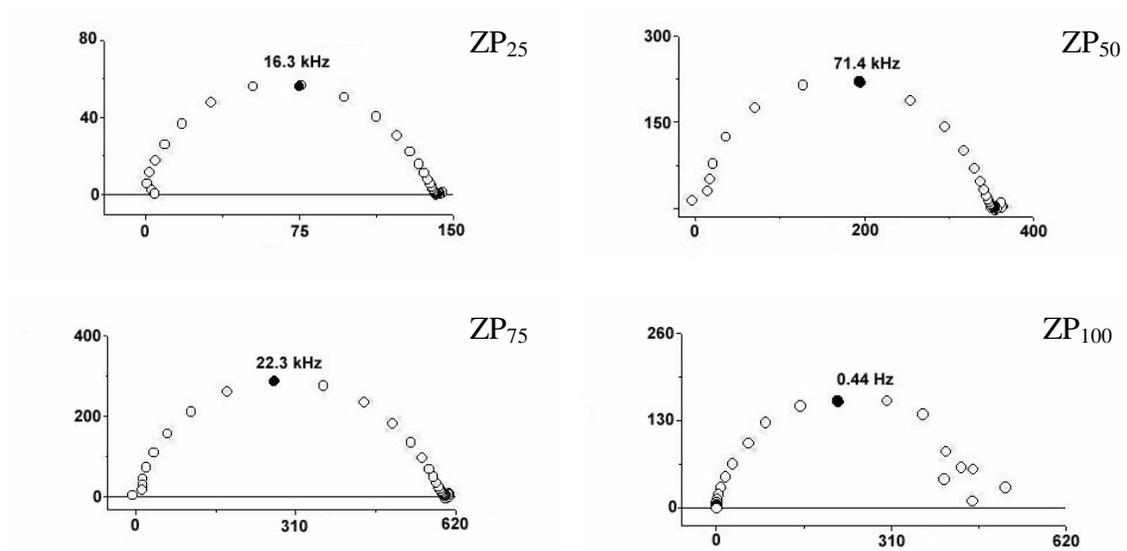
A Figura 80 mostra a relação entre ' $F_R \times F_F$ ' e o tempo de sinterização, evidenciando uma contínua e assintótica redução de ' $F_R \times F_F$ ' com o incremento do tempo; o que, em virtude das considerações acima, poderia ser interpretado como uma medida da densificação dos sistemas considerados e, por analogia com os estudos que

têm sido desenvolvidos nesta tese, com uma estabilização, ou seja redução de corrente de fuga, para os casos analisados.

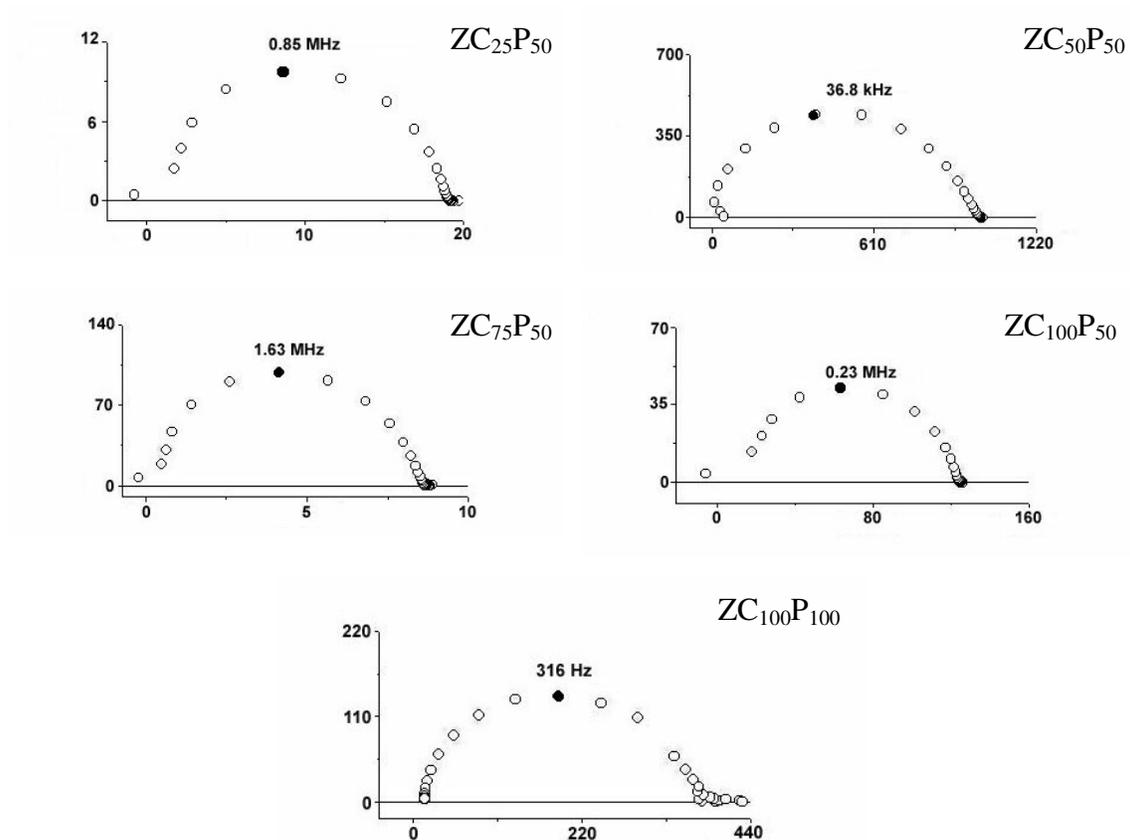
Já a Figura 81 mostra que existe boa correlação linear entre “ $(F_R \times F_F)^{4/3}$ ” e o “(tempo de sinterização) $^{-1/4}$ ”. Ou seja, “ $F_R \times F_F$ ” sofre uma rápida redução em função do aumento do tempo.



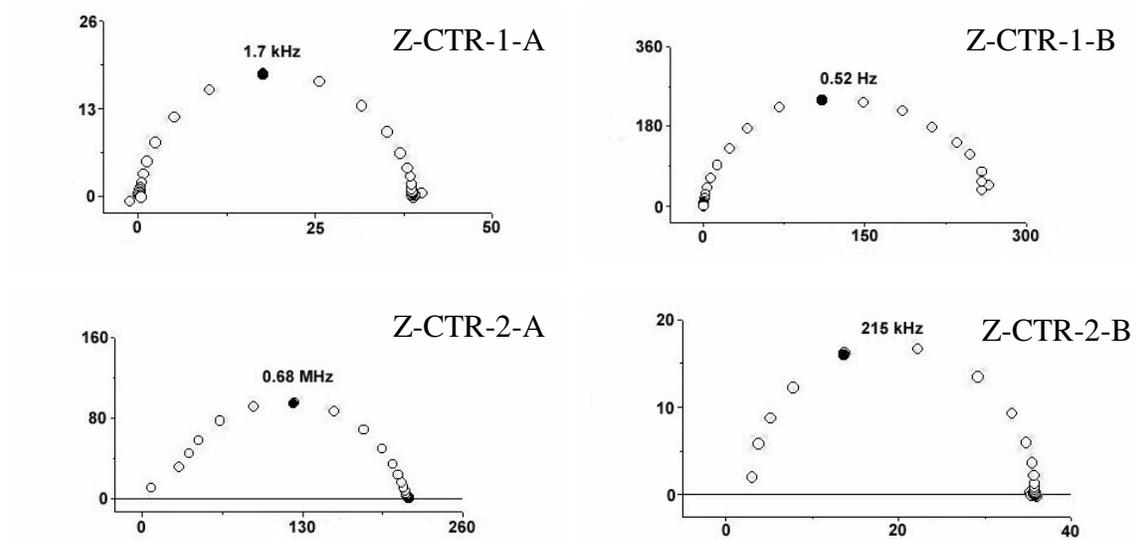
**Figura 72** - Curvas de espectroscopia de impedância características dos sistemas cerâmicos varistores Z<sub>100</sub> e ZC.



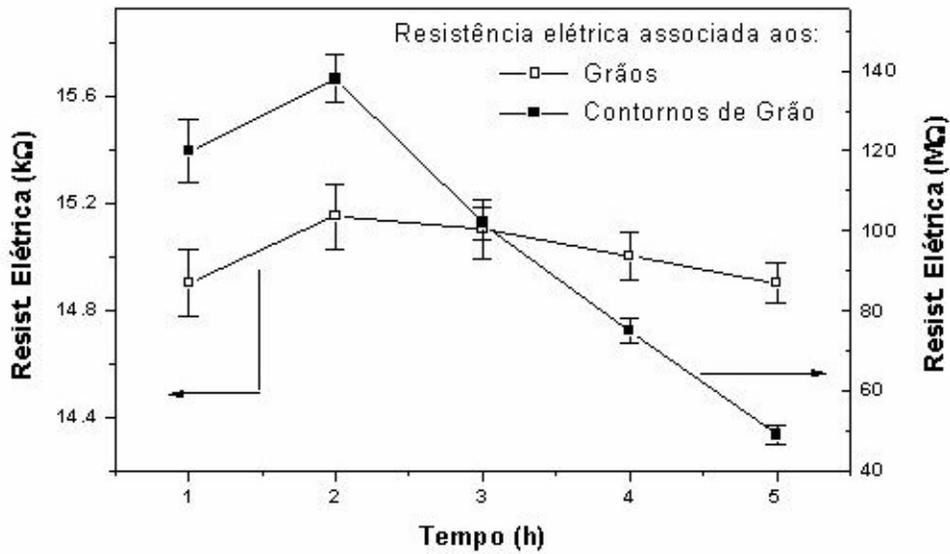
**Figura 73** - Curvas de espectroscopia de impedância características do sistema cerâmico varistor ZP.



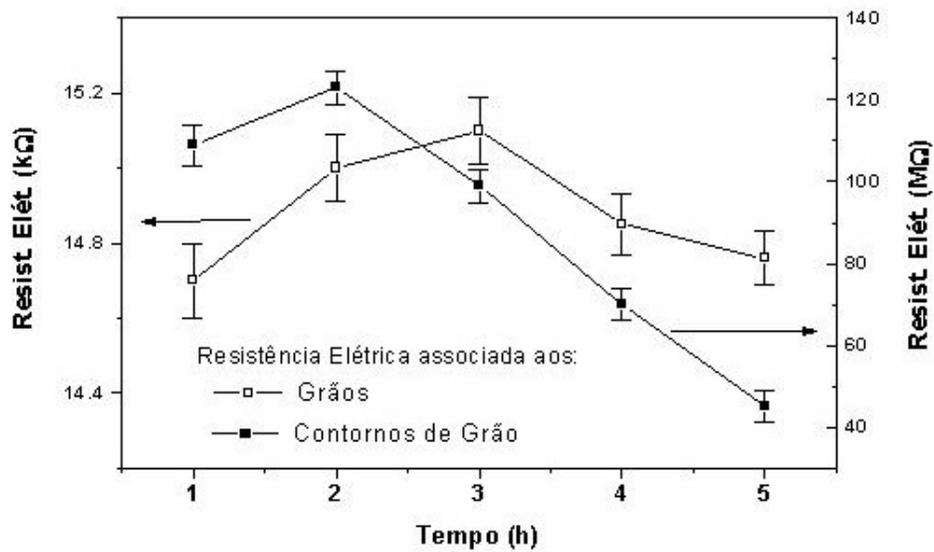
**Figura 74** - Curvas de espectroscopia de impedância características do sistema cerâmico varistor ZCP.



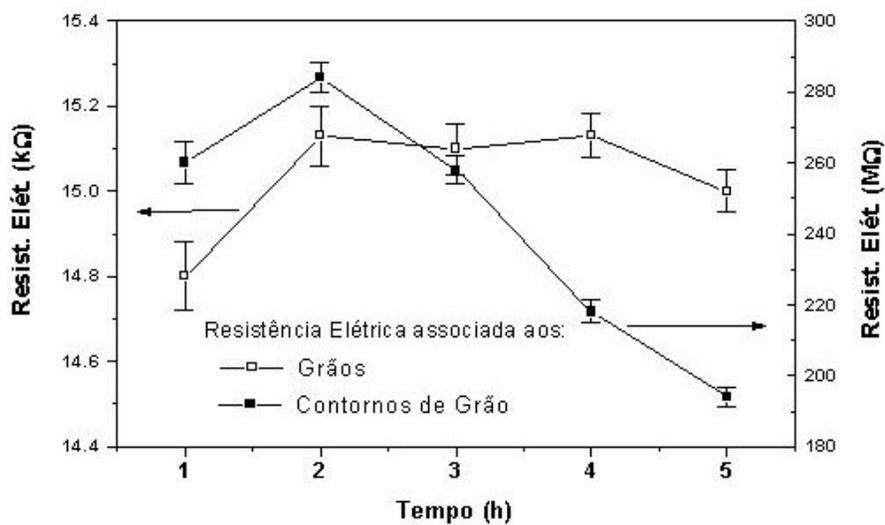
**Figura 75** - Curvas de espectroscopia de impedância características dos sistemas cerâmicos varistores Z-CTR-1-A, Z-CTR-1-B, Z-CTR-2-A, Z-CTR-2-B.



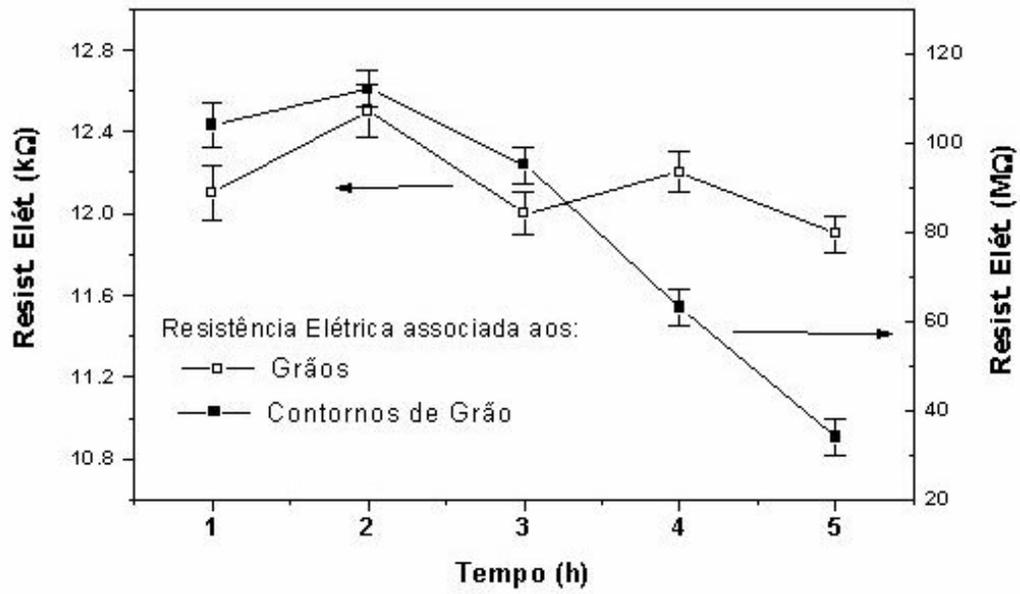
**Figura 76** - Resistências elétricas associadas aos grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor  $ZC_{100}P_{50}$ , em função do tempo de sinterização.



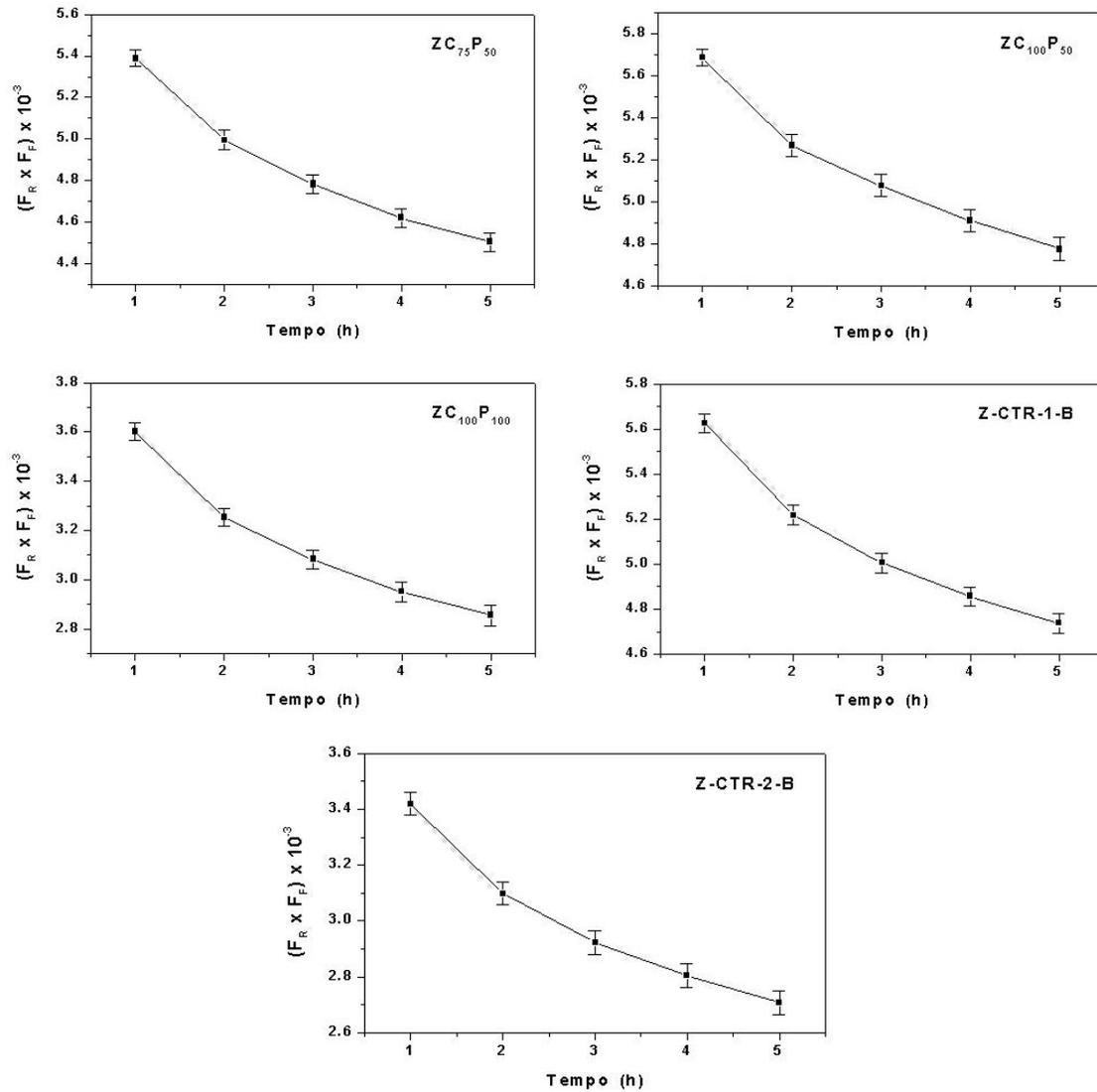
**Figura 77** - Resistências elétricas associadas aos grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor Z-CTR-2-B, em função do tempo de sinterização.



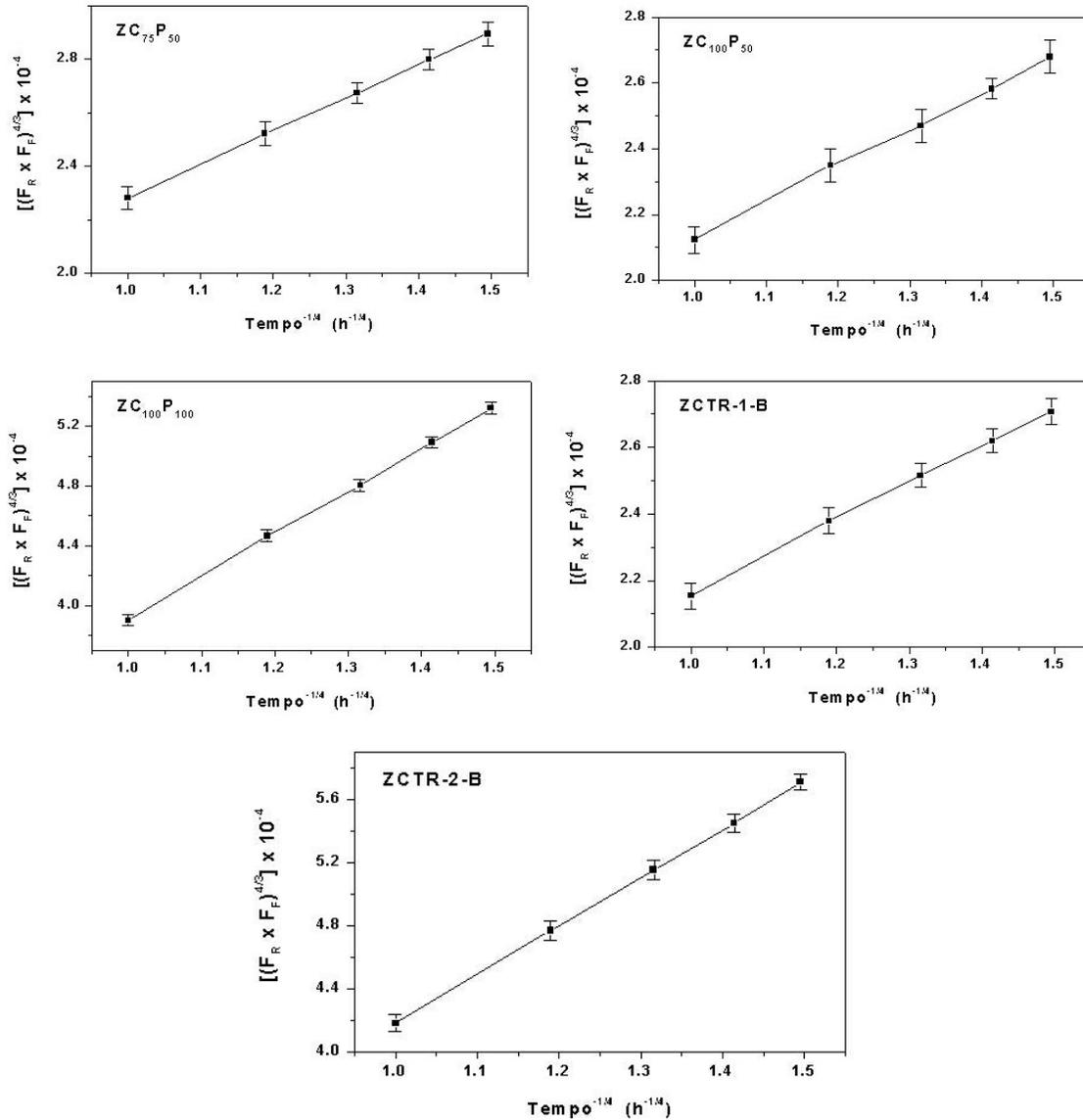
**Figura 78** - Resistências elétricas associadas aos grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor Z-CTR-1-B, em função do tempo de sinterização.



**Figura 79** - Resistências elétricas associadas aos grãos e aos contornos de grão, para o sistema cerâmico varistor  $ZC_{100}P_{100}$ , em função do tempo de sinterização.



**Figura 80** - Evolução do parâmetro " $F_R \times F_F$ " em função do tempo de sinterização para os sistemas cerâmicos varistores selecionados.



**Figura 81** - Representação gráfica mostrando evidência de correlação linear entre o parâmetro  $[(F_R \times F_F)^{4/3}]$  e o fator de tempo  $(\text{tempo de sinterização})^{-1/4}$  para os sistemas cerâmicos varistores selecionados.

## 5. CONCLUSÕES

Os estudos efetuados e os resultados obtidos durante a realização desta tese permitiram formular as seguintes conclusões:

- (1) No que diz respeito à adequabilidade do emprego de concentrados de óxidos de terras-raras como agentes promotores de sinterização e formação de estrutura básica para sistemas cerâmicos varistores do tipo  $\text{ZnO-CoO-Me}_x\text{O}_y$ , onde  $\text{Me}_x\text{O}_y$  indica o concentrado de óxido de terras-raras empregado, foi verificado que, sob as condições de processamento estudadas, cerâmicas dopadas com o concentrado de alta pureza resultaram em varistores que apresentaram comportamento elétrico e características elétricas não-lineares relevantes; e que portanto, podem se constituir em base para varistores destinados a diferentes aplicações. O mesmo não se pode dizer do concentrado de óxidos de terras-raras de menor pureza, o qual resultou na produção de varistores com características elétricas não-lineares apenas medianas e acentuada corrente de fuga. Evidentemente, isto não exclui a possibilidade de que um maior refino químico possa tornar possível a utilização de um concentrado industrial de óxidos de terras-raras na fabricação de cerâmicas varistoras. Ressalta-se, contudo, que estas considerações não levaram em conta qualquer estudo de viabilidade técnica e econômica e portanto, restringem-se ao campo das propriedades dos materiais em questão.
  
- (2) Dentre os sistemas cerâmicos estudados, aqueles que se caracterizaram essencialmente pela sinterização em fase sólida (ou seja, o ZnO puro e o sistema ZnO-CoO), apresentaram como mecanismos predominantes ao longo do processo de sinterização a difusão via contornos de grão (ZnO puro) e a difusão via reticulado cristalino (sistema ZnO-CoO), a qual se torna mais significativa à medida que o sistema torna-se mais rico em CoO, o que é compatível com o processo de formação de solução sólida entre o CoO e o ZnO.
  
- (3) Os sistemas cerâmicos dos tipos  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO}$  apresentaram comportamentos condizentes com o predomínio do processo de sinterização em

presença de fase líquida; mas, em virtude da caracterização microestrutural e da análise das curvas de densificação, parece ocorrer significativa contribuição de processos difusionais via contornos de grão.

- (4) Os sistemas cerâmicos caracterizados pela presença de mais de um tipo de óxido de terra-rara, ou seja, os sistemas do tipo  $ZnO-Me_xO_y$  (com ou sem  $CoO$ ) que foram produzidos a partir de concentrados de óxidos de terras-raras, apresentaram comportamentos durante a sinterização que não permitiu o estabelecimento de um processo ou mecanismo predominante, em virtude, possivelmente, da complexidade composicional e microestrutural destes sistemas que, de alguma forma, está relacionada à intensa superposição de mecanismos de sinterização.
- (5) Dentre todos os sistemas cerâmicos avaliados, aqueles que conseguiram sustentar altas taxas de densificação durante um maior intervalo de grau de densificação, resultaram em corpos cerâmicos densos e que exibiram melhores características varistoras.
- (6) Em geral, as condições do corpo a verde influenciam significativamente o comportamento dos respectivos sistemas cerâmicos durante os estágios iniciais do processo de sinterização.
- (7) Para os sistemas cerâmicos avaliados, a resistência elétrica associada aos contornos de grão é mais significativamente dependente do tempo de sinterização que a resistência elétrica associada aos grãos.
- (8) A partir de análises de espectroscopia de impedância estabeleceu-se uma correlação entre características volumétricas da região de contornos de grão (essencialmente porosidade intergranular e condições das camadas intergranulares) e o tempo de sinterização.

(9) Houve comprovação, através de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), de que existe grande variabilidade de tipos de configuração característicos das regiões de contornos de grãos, com presença ou ausência de camadas intergranulares típicas.

(10) Finalmente, os estudos realizados permitiram constatar que utilizando-se o método cerâmico tradicional (mistura de pós, no caso óxidos) é possível obter sistemas varistores à base de ZnO dopados com óxidos de terras-raras, que apresentam características elétricas não-lineares relevantes, e que podem ser aperfeiçoadas mediante dopagem ou técnicas de processamento.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Efetuar análises de sinterização que permitam distinguir os processos e mecanismos predominantes na sinterização de sistemas cerâmicos varistores à base de ZnO dopados com múltiplos óxidos de terras-raras.
- 2) Efetuar estudos de dopagem e tratamentos térmicos que permitam aperfeiçoar as características varistoras relevantes (especialmente quanto à estabilidade eletrotérmica) apresentadas por sistemas cerâmicos do tipo ZnO-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-CoO, onde Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> indica uma mistura de óxido de terras-raras.
- 3) Empreender um estudo de viabilidade técnica e econômica acerca da produção de cerâmicas varistoras, englobando as alternativas de varistores à base de ZnO dopados com óxidos de terras-raras e de varistores à base de SnO<sub>2</sub>.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – MODINE, F. A., MAJOR, R. W., ‘Zinc Oxide Varistor Time Response’ In: *Advances in Varistor Technology*, Edited by LEVINSON, L. M., Ceramic Transactions v.3, The American Ceramic Society, Inc., pp. 176-185, 1989.
- [2] – CAMINHA, A. C., "Introdução à Proteção dos Sistemas Elétricos", Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1977.
- [3] – EDA, K., ‘Zinc Oxide Varistors’, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v.5, n.6, pp. 28-41, 1989.
- [4] – ARAÚJO, C. A., CÂNDIDO, J. R. R., SOUZA, F. C., DIAS, M. P., "Proteção de Sistemas Elétricos", Ligth e Editora Interciência, 2002.
- [5] – ANÔNIMO, "Cerâmicas Avançadas: uma proposta de programa para o desenvolvimento", Comissão de Cerâmicas Avançadas da ABC, *Revista Metalurgia & Materiais - ABM*, V.49, N.415, p.168-176, 1996.
- [6] – COHENDET, P., LEDOUX, M. J., ZUSCOVITCH, E., ‘New Advanced Materials, Economic Dynamics and European Strategy’, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [7] – LAGRANGE, A., ‘Present and Future of Zinc Oxide Varistors’ In: *Electronic Ceramics*, edited by STEELE, B. C. H., Elsevier Applied Science, London, UK, pp. 1-27, 1991.
- [8] – PEARTON, S. J., NORTON, D. P., IP, K., HEO, Y. W., STEINER, T., ‘Recent Progress in processing and properties of ZnO’, *Progress in Materials Science*, n.50, pp. 293-340, 2005.
- [9] – MATSUOKA, M., MASUYAMA, T., IDA, Y., ‘Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali-Earth Metal Oxide’, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.8, pp. 1275-1276, 1969.

- [10] - MATSUOKA, M., MASUYAMA, T., IDA, Y., "Non-linear Electrical Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Supp. J. Jpn. Soc. Appl. Phys.*, v.39, pp. 94-101, 1970.
- [11] – MISHIN, Y., HERZIG, C., BERNARDINI, J., GUST, W., "Grain Boundary Diffusion: Fundamentals to recent developments", *International Materials Reviews*, v.42, n.4, pp. 155-178, 1997.
- [12] – MERKLE, K. L., "Grain Boundary Engineering - Scientific Achievement", Disponível em [http://www.msd.anl.gov/groups/im/highlights/GB\\_Engineering.pdf](http://www.msd.anl.gov/groups/im/highlights/GB_Engineering.pdf). Acesso em: Jan. 2005.
- [13] – CLARKE, D. R., "Varistor Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.3, pp. 485-502, 1999.
- [14] – GUPTA, T. K., "Application of Zinc Oxide Varistors", *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.7, pp. 1817-1840, 1990.
- [15] – MUKAE, K., "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.66, n.9, pp. 1329-1331, 1987.
- [16] – MUKAE, K., TSUDA, K., NAGASAWA, I., "Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide- $\text{Co}_3\text{O}_4$  Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.16, n.8, pp. 1361-1368, 1977.
- [17] – MUKAE, K., NAGASAWA, I., "Effect of Praseodymium Oxide and Donor Concentration in the Grain Boundary Region of ZnO Varistors", *Adv. In Ceramics*, v.7, n.1, pp. 331-342, 1981.
- [18] – FURTADO, J. G. M., SALÉH, L. A., SERRA, E. T., OLIVEIRA, G. S. G., NÓBREGA, M. C. S., "Microstructural Evaluation of Rare-earth-Zinc oxide-based Varistor Ceramics", *Anais do 59<sup>o</sup> Anual da ABM*, São Paulo, Brasil, Ref. 3991, julho de 2004.

- [19] – BARTOWIAK, M., MAHAN, G. D., MODINE, F. A., ALIM, M. A., ‘Influence of Ohmic Grain Boundaries in ZnO Varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.79, n.1, pp. 273–281, 1996.
- [20] – VOJTA, A., CLARKE, D. R., ‘Microstructural Origin of Current Localization and Puncture Failure in Varistor Ceramics,’ *J. Appl. Phys.*, v.81, n.2, pp. 985–993, 1997.
- [21] – EL-MELIEGY, E. M., SALEH, H. I., SELIM, M., ‘Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors’, *Materials Characterization*, v.52, pp. 371-378, 2004.
- [22] – LEE, J-R., ‘Effect of Pressure and Thermal History on Grain Boundary Solute Coverage in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Relation to Varistor Properties’, Tese de Doutorado, Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [23] – DIENEL, H. F., ‘Silicon Carbide Varistors: Properties and Construction,’ *Bell Lab. Rec.*, **34**, pp. 407–11, 1956.
- [24] – FROSCH, C. J., ‘Improved Silicon Carbide Varistors,’ *Bell Lab. Rec.*, **32**, pp. 336–40, 1954.
- [25] – LOUREIRO, S. A., ‘Estudo da sinterização e das propriedades elétricas do carbeto de silício visando aplicação como varistor’, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2000.
- [26] – MARTZLOFF, F.D., "Coordination of surge protectors in low-voltage ac power circuits.", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*. Vol. PAS-99 No. 1, 1980.
- [27] – MARTZLOFF, F. D., LEVINSON, L. M., "Surge-Protective Devices", *Electronic Ceramics - Properties, Devices and Applications*, Marcel Dekker, pp. 275-305, 1988.

[28] – KOSMAN, M. S., PETTSOLD, E. G., *Uch. Zap. Leningr. Gos. Pedagog Inst. im A. I. Gertsena*, **207**, p. 191, 1961.

[29] – ANÔNIMO, "Metal Oxide Varistors - Protective Levels, Current and Energy Ranges of Parallel Varistors", EFI Electronics Corporation, Salt Lake City, EUA, 1998.

[30] – ANÔNIMO, "Zinc-Oxide Arrester: Design and Characteristics", Ohio Brass Co., EUA, 1999.

[31] – PIKE, G. "Breakdown in ZnO Varistors by High Power Electrical Pulses", Sandia Report, Sandia National Laboratories, EUA, 2001.

[32] – FURTADO, J. G. M., SALÉH, L. A., SERRA, E. T., OLIVEIRA, G. S. G., "Características microestruturais e estabilidade eletrotérmica de cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco", *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais*, Porto Alegre, Brasil, dezembro de 2004.

[33] – FURTADO, J. G. M., NÓBREGA, M. C. S., "Efeitos do tratamento de recozimento sobre as características elétricas de cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco", *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais*, Porto Alegre, Brasil, dezembro de 2004.

[34] – VERDOLIN, R. T., "Determinação da Capacidade de Absorção de Energia em Pára-raios de Óxido de Zinco", Relatório Técnico, CEPTEL/ELETROBRAS, 1998.

[35] – ANÔNIMO, "Pára-raios de Distribuição", Relatório de divulgação, PROQUIP, ELETROBRAS, 1997.

[36] – MATSUOKA, M., "Progress in Research and Development of Zinc Oxide Varistors", *Adv. In Ceramics*, v.7, pp. 290-308, 1981.

[37] – LEE, Y-S., LIAO, K-S., TSENG, T-Y., "Microstructure and Crystal Phase of Praseodymium Oxide in Zinc Oxide Varistor Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.9, pp. 2379-2384, 1996.

- [38] – ALLES, A. B., BURDICK, V. L., ‘The Effect of Liquid-Phase Sintering on the Properties of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -Based ZnO Varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.70, n.11, pp. 6883-6890, 1991.
- [39] – ALLES, A. B., PUSKAS, R., CALLAHAN, G., BURDICK, V. L., ‘Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxide Varistors’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.8, pp. 2098-2102, 1993.
- [40] – CHUN, S-Y., SHINOZAKI, K., MIZUTANI, N., ‘Formation of Varistor Characteristics by the Grain-Boundary Penetration of  $\text{ZnO-PrO}_x$  Liquid into ZnO Ceramics’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.11, pp. 3065-3068, 1999.
- [41] – DUARTE, M. V. S., ‘Síntese e Caracterização Elétrica e Microestrutural de Varistores à Base de ZnO Dopados com Óxidos de Terras-Raras’, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [42] – FURTADO, J. G. M., ‘Características Elétricas e Microestruturais de Varistores à Base de ZnO Dopados com Óxidos de Terras-Raras’, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
- [43] – VERDOLIN, R. T., ‘Características de Funcionamento dos Pára-raios’ In: *Fabricação de Pára-raios*, CEPTEL/ELETROBRÁS, Rio de Janeiro, pp. 36-58, 1997.
- [44] – NAKANO, K., OZAWA, J., ‘Recent aspects of zinc oxide lightning arresters’, *Hitachi Ver.*, v.33, n.3, pp. 157-160, 1984.
- [45] – KASTRUP FILLHO, O., ‘Aplicação de Pára-raios de ZnO em Linhas de Transmissão’ In: *Curso sobre Pára-raios de Distribuição, Estação e Linhas de Transmissão*, CEPTEL/ELETROBRÁS, Rio de Janeiro, 1997.
- [46] – FRANCO, J. L., ‘Curso sobre Pára-raios – Aplicação em redes de distribuição, subestações e linhas de transmissão’, *Franco Engenharia*, pp. 37-51, 2000.

[47] – SANTOS, J. D., LONGO, E., LEITE, E. R., ‘Model for Zinc Oxide Varistor’, *J. Mater. Res.*, v.13, n.5, pp. 1152-1157, 1998.

[48] – GAUCKLER, L. J., ‘Processing and Properties of Advanced Structural Ceramics’ In: *High-tech Ceramics – Viewpoints and Perspectives*, edited by KOSTORZ, G., Academic Press, London, UK, pp. 59-105, 1989.

[49] – GUPTA, T. K., ‘Microstructural Engineering through donor and acceptor doping in the Grain and Grain Boundary of a Polycrystalline Semiconducting Ceramic’, *J. Mater. Res.*, v.7, n.12, pp. 3280-3295, 1992.

[50] – TULLER, H. L., BAEK, K-K., ‘Electrical Activity at Individual Grain Boundaries and Interfaces in Semiconducting Oxides’ In: *Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics*, edited by LEVINSON, L. M., HIRANO, S-I., Ceramic Transactions, v.41, The American Ceramic Society, Ohio, USA, pp. 19-34, 1994.

[51] – LEVINSON, L. M., HILL, D. C., ‘Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics’, *Advances in Ceramics*, v.1, The American Ceramic Society, Ohio, USA, 1981.

[52] – ANSEAU, M. R., ‘Considerations of some key concepts in fundamental Materials Science’, *Journal of Materials Science*, v.17, pp. 1-9, 1982.

[53] – LENGAUER, M., RUBESA, D., DANZER, R., ‘Finite element modelling of the electrical impulse induced fracture of a high voltage varistor’, *Journal of the European Ceramic Society*, v.20, pp. 1017-1021, 2000.

[54] – MANTAS, P.Q., BAPTISTA, J.L., ‘The Barrier Height Formation in ZnO Varistors’, *Journal of the European Ceramic Society*, v.15, pp. 605-615, 1995.

[55] – BARTKOWIAK, M., MAHAN, G. D., MODINE, F. A., ‘Voronoi network model of ZnO varistors with different types of grain boundaries’, *J. Appl. Phys.*, v.80, n.11, pp. 6516-6522, 1996.

- [56] – GARCIA-BELMONTE, G., BISQUERT, J., FABREGAT-SANTIAGO, F., ‘Effect of trap density on the dielectric response of varistor ceramics’, *Solid-State Electronics*, v.43, pp. 2123-2127, 1999.
- [57] – GROVENOR, C. R. M., "Grain boundaries in semiconductors", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v.18, pp. 4079-4119, 1985.
- [58] – JOSHI, D. P., SEN, K., "Effect of Grain Size on the Resistivity of Polycrystalline Material", *Solar Cells*, v.9, pp. 261-267, 1983.
- [59] – MAIER, J., "Transport in electroceramics: micro and nano-structural aspects", *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, pp. 1251-1257, 2004.
- [60] – RANDLE, V., "The Measurement of Grain Boundary Geometry", *Electron Microscopy in Materials Science Series*, Institute of Physics Publishing, 1993.
- [61] – BOLLMANN, W., "Crystal Lattices, Interfaces, Matrices", *Phil. Mag.*, 49A, pp. 73-80, 1984.
- [62] – LIU, F., KIRCHHEIM, R., "Grain boundary saturation and grain growth", *Scripta Materialia*, v.51, pp. 521-525, 2004.
- [63] – KOBAYASKI, M., MIZUNO, M., ‘Development of zinc oxide non-linear resistors and their applications to gapless surge arresters’, *IEEE Trans.*, v. pas-97, n.4, July/August, pp. 1149-1157, 1978.
- [64] – STANDLER, R. B., "Protection of Electronic Circuits from overvoltages", John Wiley & Sons, 1989.
- [65] – ERIKSSON, J., Tese de Mestrado, Uppsala University, 1997.
- [66] – PORST, A., ‘Semicondutores’, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1976.

[67] – MAHAN, G. D., LEVINSON, L. M., PHILIPP, H. R., ‘Theory of Conduction in ZnO Varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.50, n.4, pp. 2799-2812, 1979.

[68] – MOULSON, A., HERBERT, J. M., ‘Electroceramics – Materials, Properties and Applications’, Chapman & Hall, London, UK, pp. 136-140, 1995.

[69] – LEVINSON, L. M., PHILIPP, H. R., ‘AC Properties of Metal-Oxide Varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.47, n.3, pp. 1117-1122, 1976.

[70] – CHIANG, Y-M., IKEDA, J. A. S., ‘Grain Boundary Segregation in Semiconducting Oxides” In: *Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics*, edited by LEVINSON, L. M., HIRANO, S-I., Ceramic Transactions, v.41, The American Ceramic Society, Ohio, USA, pp. 3-18, 1994.

[71] – GAMBINO, J. P., KINGERY, W. D., PIKE, G. E., PHILIPP, H. R., ‘Effect of Heat Treatments on the Wetting Behavior of Bismuth-Rich Intergranular Phases in ZnO:Bi,Co Varistors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.72, n.4, pp. 642-645, 1989.

[72] – CLARKE, D. R., ‘Grain Boundary Segregation in a Commercial ZnO-Baesd Varistor”, *J. Appl. Phys.*, v.50, n.11, pp. 6829-6832, 1979.

[73] – KINGERY, W. D., SENDE, J. B. V., MITAMURA, T., ‘A Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Grain Boundary Segregation in a ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Varistor”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.62, n.4, pp. 221-225, 1979.

[74] – MORRIS, W. G., CAHN, J. W., ‘Adsorption and Microphases at Grain Boundaries in Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics Containing Bismuth Oxide” In: *Grain Boundaries in Engineering Materials*, Edited by WALTER, J. L., WESTBROOK, J. H., WOODFORD, D. A., pp. 223-234, 1975.

[75] – BOTELHO, L. C. L., ‘Ohm’s Law: a Path-Integral Study at Classical and Quantum Level”, CBPF-NF-028/99, CBPF/CNPq, Rio de Janeiro, 1999.

[76] – EINZINGER, R. ‘Metal Oxide Varistors’, *Ann. Ver. Mater. Sci.*, v.17, pp. 299-321, 1987.

[77] – CANESSA, E., NGUYEN, V. L., ‘Non-linear I-V characteristics of double Schottky barriers and polycrystalline semiconductors’, *Condensed Matter Group - International Center for Theoretical Physics*, Trieste, Itália, 1992.

[78] – OLIVEIRA, M. J., ‘Avaliação do Efeito da Temperatura Ambiente na Capacidade de Absorção de Energia em Pára-raios de ZnO’, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

[79] – CARLSON, W. G., GUPTA, T. K., ‘Improved Varistor Nonlinearity via Donor Impurity Doping’, *J. Appl. Phys.*, v.53, pp. 5746-5753, 1982.

[80] – MIYOSHI, T. MAEDA, K., TAKAHASHI, K., YAMAZAKI, T., ‘Effects of Dopants on the Characteristics of ZnO Varistors’ In: *Advances in Ceramics*, v.1, *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, Edited by LEVINSON, L. M., HILL, D., The American Ceramic Society, Ohio, USA, pp. 309-314, 1981.

[81] – BOWEN, L. J., AVELLA, F. J., ‘Microstructure, Electrical Properties, and Failure Prediction in Low Clamping Voltage Zinc Oxide Varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.54, n.5, pp. 2764-2772, 1983.

[82] – GUPTA, T. K., ‘Effect of Material and Design Parameters on the Life and Operating Voltage of a ZnO Varistor’, *J. Mater. Res.*, v.2, n.2, pp. 231-238, 1987.

[83] – CARLSON, W. G., GUPTA, T. K., SWEETANA, A., ‘A Procedure for Estimating the Lifetime of Gapless Metal Oxide Surge Arresters for AC Application’, *IEEE Trans. Power Delivery*, PWRD-1, v.2, pp. 67-74, 1986.

[84] – LAWLESS, W. N., GUPTA, T. K., ‘Thermal Properties of Pure and Varistor ZnO at Low Temperature’, *J. Appl. Phys.*, v.60, n.2, pp. 607-611, 1986.

- [85] – LAWLESS, W. N., CLARK, C.F., PATTON, B. R., KHAN, F. S., ‘Electrical and Thermal Properties of a Varistor at Cryogenic Temperatures’, *J. Appl. Phys.*, v.64, n.8, pp. 4223-4228, 1998.
- [86] – SWEETANA, A., KUNKLE, N. T., HINGORANI, N., TAHILIANI, V., ‘Design, Development, and Testing of 1200 and 550 kV Gapless Surge Arresters’, *IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conference*, 1981.
- [87] – MODINE, F. A., MAJOR, R. W., ‘Zinc Oxide Varistor Time Response’ In: *Advances in Varistor Technology*, Edited by LEVINSON, L. M., Ceramic Transactions v.3, The American Ceramic Society, Inc., pp. 176-185, 1989.
- [88] – BROWN, H. E., ‘Zinc Oxide Rediscovered’, New Jersey Zin Co., New York, 1957.
- [89] – ANÔNIMO, ‘The Mineral Zincite’, Almethyst Gallerie, Inc., Disponível em <http://galleries.com/minerals/oxides/zincite/zincite.htm>, Acesso: Dez. 2004.
- [90] – SHREVE, R. N., BRINK JR., J. A., ‘Chemical Process Industries’, McGraw-Hill, Inc., 1997.
- [91] – RUSSELL, J. B., ‘Química Geral’, McGraw-Hill Ltda, pp. 322-324, 1982.
- [92] – COTTON, F. A., WILKINSON, G., GAUS, P. L., ‘Basic Inorganic Chemistry’, third edition, John Wiley & Sons, Inc., pp. 125-143, 1995.
- [93] – PETZOW, G., "Man, Materials and Technology - Opportunities and Concerns" In: *High-tech Ceramics - Viewpoints and Perspectives*, edited by KOSTORZ, G., Academic Press, London, UK, p.6-9, 1989.
- [94] – WATTS, R. K., "Point Defects in Crystals", John Wiley & Sons, London, 1979.
- [95] – GREENWOOD, N. N., "Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry", ButterWorth & Co., Londres, 1970 .

- [96] – BLACKBURN, W. H., DENNEN, W. H., “Principles of Mineralogy”, second edition, Wm. C. Brown Publishers, 1994.
- [97] – BUCHANAN, R. C., PARK, T., “Materials Crystal Chemistry”, Marcel Dekker, Inc., pp. 57-113, 1997.
- [98] – MELLO, H. A., BIASI, R. S., “Introdução à Física dos Semicondutores”, Ed. Edgard Blücher Ltda., pp. 70-106, 1975.
- [99] – LOTT, K., SHINKARENKO, S., KIRSANOVA, T., TÜRN, L., GOROHOVA, E., GREBENNIK, A., VISHNJAKOV, A., "Zinc nonstoichiometry in ZnO", *Solid State Ionics*, n.173, pp. 29-33, 2004.
- [100] – WANG, Y. J., WANG, J. F., LI, C. P., CHEN, H. C., SU, W. B., ZHONG, W. L., ZHANG, P. L., ZHAO, L. Y., "Effects of niobium and zinc dopants on the electrical properties of SnO<sub>2</sub>-based varistor system", *J. Mat. Sci. Lett.* v.20, n.19, 2001.
- [101] – BERNARDINI, J., *Defect Diffusion Forum*, pp.393-404, 1993.
- [102] – BARSOUM, M., “Fundamentals of Ceramics”, Materials Science and Engineering Series, The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997.
- [103] – KROGER, F. A., “The Chemistry of Imperfect Crystals”, v.2, Ed. North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1974.
- [104] – BUCHANAN, R. C., “Ceramics Materials for Electronics”, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 134-139, 1986.
- [105] – KROGER, F. A., VINK, H. J., “Solid State Physics”, v.3, edited by SEITZ, F., TURNBULL, D., Academic Press, New York, Chap. 5, 1956.

- [106] – SELIM, F. A., GUPTA, T. K., HOWER, P. L., CARLSON, W. G., ‘Low-Voltage ZnO Varistor: Device Process and Defect Model’, *J. Appl. Phys.*, v.51, n.1, pp. 765-768, 1980.
- [107] – EINZINGER, R., ‘Grain-Boundary Phenomena in ZnO Varistors’, In: *Grain Boundaries in Semiconductors*, edited by LEAMY, H. J., PIKE, G. E., SEAGER, C. H., pp. 343-355, North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1982.
- [108] – MATSUOKA, M., ‘Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics’, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.10, n.6, pp. 736-746, 1971.
- [109] – SCHWING, V., HOFFMANN, B., ‘Model Experiments Describing the Microcontact of ZnO Varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.57, n.12, pp. 5372-5379, 1985.
- [110] – SUKKAR, M. H., TULLER, H. L., ‘Defect Equilibria in ZnO Varistors Materials’, In: *Advances in Ceramics*, v.7, edited by YAN, M. F., HEUER, A. H., The American Ceramic Society, pp. 71-90, 1983.
- [111] – WERT, C., THOMSON, R., ‘Physics of Solids’, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [112] – JAMNIK, J., MAIER, J., ‘Transport across and along interfaces in ceramics’, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, n.2, pp. 600-603, 1985., 1997.
- [113] – SRIKANT, V., SERGO, V., CLARKE, D. R., ‘Epitaxial Aluminium – Doped Zinc Oxide Thin Films: II, Defect Equilibria and Electrical Properties’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.7, pp. 1935-1939, 1995.
- [114] – BERNASCONI, J., ‘Zinc Oxide – Based Varistors: A Possible Mechanism’, *Solid State Commun*, v.21, pp. 867-870, 1977.
- [115] – BERNASCONI, J., KLEIN, H. P., KNECHT, B., STRÄSSLER, S., ‘Investigation of Various Models for Metal Oxide Varistors’, *J. Electron. Mater.*, v.5, n.5, pp. 473-495, 1976.

[116] – EINZINGER, R., ‘Metal Oxide Varistor Action – A Homojunction Breakdown Mechanism’, *Appl. Surf. Sci.*, v.1, pp. 329-340, 1978.

[117] – LEVINSON, L. M., PHILIPP, H. R., ‘The Physics of metal oxide varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.46, n.3, pp. 1332-1341, 1975.

[118] – PIKE, G. E., ‘Electronic Properties of ZnO Varistors: A New Model’ In: *Grain Boundaries in Semiconductors*, edited by LEAMY, H. J., PIKE, G. E., SEAGER, C. H., v.5, pp. 369-380, North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1982.

[119] – PIKE, G. E., KURZ, S. R., GOURLEY, P. L., PHILIPP, H. R., LEVINSON, L. M., ‘Electroluminescence in ZnO Varistors: Evidence for Hole Contribution to the Breakdown Mechanism’, *J. Appl. Phys.*, v.57, n.12, pp. 5512-5518, 1985.

[120] – BLATTER, G., GREUTER, F., ‘Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors’, *Semicond. Sci. Technol.*, v.5, n.1, pp. 111-137, 1990.

[121] – BLATTER, G. GREUTER, F., ‘Carrier Transport through Grain Boundaries in Semiconductors’, *Phys. Rev. B.: Condens. Matter.*, v.33, n.6, pp. 3952-3966, 1986.

[122] – BLATTER, G., BAERISWYL, D., ‘High Field Transport Phenomenology: Hot Electron Generation at Semiconductor Interfaces’, *Phys. Rev. B.: Condens. Matter.*, v.36, n.12, pp. 6446-6466, 1987.

[123] – NEVILLE, R. C., MEAD, C. A., ‘Surface Barriers on Zinc Oxide’, *J. Appl. Phys.*, v.41, n.9, pp. 3795-3800, 1970.

[124] – GRACIET, M., SALMON, R., FLEM, G. L., HAGENMULLER, P., BUCHY, F., ‘Physico-Chemical Properties and Conduction Mechanisms in ZnO – Based ceramic Varistors’, *Nouveau Journal de Chimie*, v.4, n.1, pp. 29-33, 1980.

[125] – CLARKE, D. R., ‘The Microstructural location of the intergranular metal-oxide phase in a zinc oxide varistor’, *J. Appl. Phys.*, v.49, n.4, pp. 2407-2411, 1978.

[126] – NAKAMURA, Y., HARADA, T., KURIBARA, H., KISHIMOTO, A., MOTOHIRA, N., YANAGIDA, H., ‘Nonlinear Current-Voltage Characteristics with Negative Resistance Observed at ZnO-ZnO Single Contacts’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.11, pp. 3069-3074, 1999.

[127] – HASKELL, B., SOURIS, S., HELFAND, M. A., ‘Varistor Behavior at Twin Boundaries in ZnO’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.8, pp. 2106-2110, 1999.

[128] – NAN, C-W., TSCHÖPE, A., HOLTEN, S., KLIEM, H., BIRNINGER, R., ‘Grain size-dependent electrical properties of nanocrystalline ZnO’, *J. Appl. Phys.*, v.85, n.11, pp. 7735-7740, 1999.

[129] – TOMLINS, G. W., ROUTBORT, J. L., MASON, T. O., ‘Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide’, *J. Appl. Phys.*, v.87, n.1, pp. 117-123, 2000.

[130] – KOBAYASHI, K-I., WADA, O., KOBAYASHI, M., TAKADA, Y., ‘Continuous Existence of Bismuth at Grain Boundaries of Zinc Oxide Varistor without Intergranular Phase’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.8, pp. 2071-2076, 1998.

[131] – CASTRO, M. S., ALDAO, C. M., ‘Thermionic, Tunnelling, and Polarization Currents in Zinc Oxide Varistors’, *Journal of the European Ceramic Society*, v.17, pp. 1533-1537, 1997.

[132] – MUKAE, K., TSUDA, K., NAGASAWA, Y., ‘Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.50, pp. 4475-4476, 1979.

[133] – LEVINSON, L. M., PHILIPP, H. R., ‘High-frequency and high-current studies of metal oxide varistors’, *J. Appl. Phys.*, v.47, n.7, pp. 3116-3121, 1976.

- [134] – MANTAS, P. Q., SENOS, A. M. R., BAPTISTA, J. L., “Varistor-capacitor characteristics of ZnO ceramics”, *Journal of Materials Science*, v.21, pp. 679-686, 1986.
- [135] – KITTEL, C., “Elementary Solid State Physics”, John Wiley & Sons., 1962.
- [136] – VERGHESE, P. M., CLARKE, D. R., “Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors”, *J. Appl. Phys.*, v.87, n.9, pp. 4430-4438, 2000.
- [137] – HILL, N. A., WAGHMARE, U., “First principles study of strain/electronic interplay in ZnO; Stress and temperature dependence of the piezoelectric constants” In: *Physics of Insulators Workshop at the Aspen Center for Physics*, 2000.
- [138] – ALBRECHT, J. D., RUDEN, P. P., LIMPIJUMNONG, S., LAMBRECHT, W. R. L., BRENNAN, K. F., “High field electron transport properties of bulk ZnO”, *J. Appl. Phys.*, v.86, n.12, pp. 6864-6867, 1999.
- [139] - CALLISTER, W. D. Jr., “Materials Science and Engineering - An Introduction”, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, p.80, 1997.
- [140] - DAWSON, J., "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powder", *Ceramic Bulletin*, v.67, n.10, pp.1673-1678, 1988.
- [141] - PRAES, P. E. & SILVA, M. M. da, "Uma Revisão da Síntese de Pós Cerâmicos via Alcóxidos - Estudo de Caso: Alcóxidos de Terras-raras", *Série Tecnologia Mineral*, n.71, MCT/CNPq/CETEM, Rio de Janeiro, Brasil, pp.3-22, 1995.
- [142] - ROOSEN, A. & BOWEN, H. K., "Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders", *J. Am. Cer. Soc.*, v.71, n.11, pp.970-977, 1988.
- [143] - BROOK, R. J., "Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties", *Proc. Br. Ceram.*, v.32, pp.24-37, 1982.

- [144] - BOSCHI, A. O., "Fabricação de Cerâmicas Avançadas", *Informativo INT*, n. 411, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil, pp.3-18, 1988.
- [145] - BOSCHI, A. O., *Tese de Doutorado*, University of Leeds, UK, 1986.
- [146] - AKSAY, A., "Microstructure control through colloidal consolidation", *Advances in Ceramics*, MANGLES, J. A. (editor), v.9, pp.94-104, 1984.
- [147] - YAN, M. F., "Sintering of ceramics and metals", *Advances in Powder Technology*, GHIM, G. Y. (editor), pp.99-133, 1981.
- [148] - COSTA, B. J. "Processamento Químico de Pós Cerâmicos para a Produção de Cerâmicas Avançadas", *Boletim Técnico*, N.66, Instituto Nacional de Tecnologia do Paraná, Curitiba, Brasil, pp.2-10, 1993.
- [149] - SEGAL, D. L., "Powders for Electronic Ceramics", In: *Electronic Ceramics*, edited by STEELE, B. C. H., Elsevier Applied Science, London, UK, pp.185-201, 1991.
- [150] - MORGAN, P. E. D., "Chemical Processing for Ceramics and Polymers", In: *Processing of Crystalline Ceramics*, PALMOR III, H., *et al.*(editors), New York, USA, pp.67-76, 1978.
- [151] - RHODES, W. H. & NATANSOHN, S., "Powders for Advanced Structural Ceramics", *Ceramic Bulletin*, v.68, n.10, pp.1804-1815, 1989.
- [152] - TAKEHANA, M., NISHINI, T., SUGAWARA, K., SUGAWARA, T., "Preparation of Zinc Oxide Varistors by a Wet Chemical Method", *Materials Sci. Engineering Bull.*, v.41, pp.186-189, 1996.
- [153] - FAN, J., FREER, R., "Varistor properties and microstructure of ZnO-BaO ceramics", *J. Mater. Sci.*, v.32, pp.415-419, 1997.

- [154] – FERREIRA, F. S., ‘Controle na Química de Preparação, Dispersão e Mistura de Ingredientes na Consolidação de Microestruturas de Varistores de ZnO’, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- [155] – BRANKOVIC, Z., MILOSEVIC, O., USKOKOVIC, D., POLETI, D., KARANOVIC, L., ‘Nanostructured Constituents of ZnO-Based Varistors Prepared by Mechanical Attrition’, *NanoStructured Materials*, v.4, n.2, pp. 149-157, 1994.
- [156] – CHU, S-Y., YAN, T-M., ‘Characteristics of Sol-Gel synthesis of ZnO-based powders’, *Journal of Materials Science Letters*, v.19, pp. 349-352, 2000.
- [157] – HERRING, C., "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solids", *J. Appl. Phys.*, v.21, pp. 301-303, 1950.
- [158] – DUVIGNEAUD, P. H., REINHARD, D., "Activated Sintering of Tin Oxide", *Sci. Ceram.* 12, Ed. P. Vincenzini, Ceramurgica s.r.l, pp. 287-292, 1980.
- [159] – GOUVEIA, H., LAS, W. C., VARELA, J. A., PERAZOLLI, L., GOUVÊA, D., "Sinterização do Dióxido de Estanho dopado com Manganês", *Cerâmica*, n.40, pp. 265-272, 1994.
- [160] – LANCE, D., VALDIVIESO, F., GOEURIOT, P., "Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina", *J. Europ. Cer. Soc.*, v.24, pp.2749-2761, 2004.
- [161] – MÜLLER, A., "Solidificação e análise térmica dos metais", Ed. UFRGS, Porto Alegre, 2002.
- [162] – CHIAVERINI, V., "Metalurgia do Pó", ABM, São Paulo, 2001.
- [163] – LANGE, F. F., "Sinterability of Agglomerated Powders", *J. Am. Cer. Soc.*, v.67, n.2, pp.83-89, 1984.
- [164] – GOUVÊA, D., Tese de Doutorado, UFSCAR, São Carlos, 1995.

[165] – FRENKEL, J., "Viscous Flow of Crystalline Bodies under Action of Surface Tension", *J. Phys.*, v.9, n.5, pp. 385-391, 1945.

[166] – OGBUGI, L. U. J. T., "Sintering Stress in Alumina: Finite Element Analysis", *Ceramics International*, v.16, pp. 195-200, 1990.

[167] – KUCZYNSKI, G. C., "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles", *Trans. AIME*, n.185 (2), pp. 169-178, 1949.

[168] – COBLE, R. L., "Initial Sintering of Alumina and Hematite", *J. Am. Cer. Soc.*, v.41, n.2, pp.55-62, 1958.

[169] – COBLE, R. L., "Effects of Particle-Size Distribution on Initial-Stage Sintering", *J. Am. Cer. Soc.*, v.56, n.9, pp.461-466, 1973.

[170] – COBLE, R. L., GUPTA, T. K. "Sintering and Related Phenomena", Ed. G. C. Kuczynski, New York, 1967.

[171] – WOOLFREY, J. L., BANNISTER, A., "Non isothermal techniques for Studying Initial-Stage Sintering", *J. Am. Cer. Soc.*, v.55, n.4, pp.390-394, 1972.

[172] – BACMANN, J. J., CIZERON, G., "Analitical techniques for Sintering Process", *J. Am. Cer. Soc.*, v.51, n.4, pp.209-216, 1968.

[173] – SU, H., JOHNSON, D. L., "Master Sintering Curve: a practical approach to sintering", *J. Am. Cer. Soc.*, v.79, n.12, pp.3211-3217, 1996.

[174] – SU, H., JOHNSON, D. L., "Master Sintering Curve ", *Rational Design and Processing of Advanced Ceramics Workshop*, NIST, 1995.

[175] – HANSEN, J. D., RUSIN, R. P., TENG, M-H., JOHNSON, D. L., "Combined-stage sintering model", *J. Am. Cer. Soc.*, v.75, n.7, pp.1129-1135, 1992.

[176] – WONG, J., ‘Microstructure and Phase Transformation in a Highly Non-Ohmic Metal Oxide Varistor Ceramic’, *J. Appl. Phys.*, v.46, n.4, pp. 1653-1659, 1975.

[177] – SANTHANAM, A. T., GUPTA, T. K., CARLSON, W. G., ‘Microstructural Evaluation of Multicomponent ZnO Ceramics’, *J. Appl. Phys.*, v.50, n.2, pp. 852-859, 1979.

[178] – INADA, M., ‘Crystal Phase of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics’, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.17, n.1, pp. 1-10, 1978.

[179] – CHUN, S-Y., WAKIYA, N., FUNAKUBO, H., SHINOZAKI, K., MIZUTANI, N., ‘Phase Diagram and Microstructure in the ZnO-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.4, pp. 995-998, 1997.

[180] – CHIANG, Y. M., LEE, J-R., WANG, H., ‘Microstructure and Intergranular Phase Distribution in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO’, In: *Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level*, edited by TOMSIA, A. P., GLAESER, A., Plenum Press., New York, pp. 131-147, 1998.

[181] – STUCKI, F., GREUTER, F., ‘Key Role of Oxygen at Zinc Oxide Varistor Grain Boundaries’, *Appl. Phys. Lett.*, v.57, n.5, pp. 446-448, 1990.

[182] – TAO, M., ALI, B., DORLANNE, O., LOUBIERE, A., ‘Different Single Grain Junctions within a ZnO Varistor’, *J. Appl. Phys.*, v.61, n.4, pp. 1562-1567, 1987.

[183] – WEN, Q., CLARKE, D. R., ‘Modelling the Electrical Characteristics of Polycrystalline Varistors using individual Grain Boundary Properties’, In: *Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics*, edited by LEVINSON, L. M., HIRANO, S-I., Ceramic Transactions, v.41, The American Ceramic Society, Ohio, USA, pp. 217-230, 1994.

[184] – KINGERY, W. D., ‘Introduction to Ceramics’, John Wiley & Sons, New York, 1976.

- [185] – CHEN, P-L., CHEN, I-W., ‘Sintering of fine oxide powders - Sintering Mechanisms’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.3, pp. 637-645, 1997.
- [186] – COBLE, R. L., GUPTA, T. K. "Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth", *J. Am. Cer. Soc.*, v.51, n.9, pp.521-525, 1968.
- [187] – COBLE, R. L., GUPTA, T. K. "Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth during the final stage of the Process", *J. Am. Cer. Soc.*, v.51, n.9, pp.525-528, 1968.
- [188] – EDA, K., IGA, A., MATSUOKA, M., ‘Current Creep in Non-ohmic ZnO Ceramics’, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.18, n.5, pp. 997-998, 1979.
- [189] – EDA, K. IGA, A., MATSUOKA, M., ‘Degradation Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics’, *J. Appl. Phys.*, v.51, n.5, pp. 2678-2684, 1980.
- [190] – MOLDENHAUER, W., BÄTHER, K. H., BRÜCKNER, W., HIZN, D., BÜHLING, D., ‘Degradation Phenomena in ZnO Varistors’, *Phys. Status Solidi A*, v.67, n.2, pp. 533-542, 1981.
- [191] – BAI, S-N., TSENG, T-Y., ‘Degradation Phenomena Due to Impulse-Current in Zinc Oxide Varistors’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.10, pp. 2685-2689, 1995.
- [192] – CASTRO, M. S., BENAVENTE, M. A., ALDAO, C. M., ‘Degradation in ZnO Varistors’, *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.5, pp. A341-A342, 1993.
- [193] – BINKS, D. J., GRIMES, R. W., ‘Incorporation of Monovalent Ions in ZnO and their Influence on Varistor Degradation’, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.9, pp. 2370-2372, 1993.
- [194] – PIZARRO, A. R., LEITE, E. R., LONGO, E., ‘Características Elétricas e da Degradação de Varistores de ZnO Comerciais’, In: *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. I, pp. 12-19, 1990.

- [195] – GUPTA, T. K., CARLSON, W. G., “Defect-Induced Degradation of Barrier in ZnO Varistor”, In: *Advances in Ceramics – Additives and Interfaces in Electronic Ceramics*, edited by YAN, M. F., HEUER, A. H., v.7, pp. 30-40, 1983.
- [196] – SATO, K., TAKADA, Y., “A Mechanism of Degradation in Leakage Currents through ZnO Varistors”, *J. Appl. Phys.*, v.53, pp. 8819-8824, 1982.
- [197] – ROHATGI, A., PANG, S. K., GUPTA, T. K., STRAUB, W. D., “The Deep Level Transient Spectroscopy Studies of a ZnO Varistor as a Function of Annealing”, *J. Appl. Phys.*, v.63, n.11, pp. 5375-5379, 1988.
- [198] – CHOI, J. S., YO, C. H., “Study of the Nonstoichiometric Composition of Zinc Oxide”, *J. Phys. Chem. Solids.*, v.37, n.12, pp. 1149-1151, 1976.
- [199] – ALLSOPP, H. J., ROBERTS, J. P., “Nonstoichiometry of Zinc Oxide and Its Relation to Sintering”, *Trans. Faraday Soc.*, v.55, pp. 1386-1393, 1959.
- [200] – GUPTA, T. K., CARLSON, W. G., “A Grain-Boundary Defect Model for Instability/Stability of ZnO Varistor”, *J. Mater. Sci.*, v.20, pp 3487-3492, 1985.
- [201] – LEITE, E. R., CATÃO, P. S. P., CERRI, J. A., LONGO, E., VARELA, J. A., “Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Elétricas e na Degradação de Varistores de ZnO”, In: *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. I, pp. 48-56, 1990.
- [202] – GUPTA, T. K., MILLER, A. C., “Improved Stability of ZnO Varistor via Donor and Acceptor Doping at the Grain Boundary”, *J. Mater. Res.*, v.3, n.4, pp. 745-754, 1988.
- [203] – MENDELSON, M. I., “Average grain size in polycrystalline ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.52, n.8, pp. 443-449, 1969.
- [204] - BAUERLE, J. E., "Study of solid electrolyte polarization by complex admittance method", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657, 1969.

[205] - RAHAMAN, M. N., DE JONGHE, L. C., BROOK, R. J., "Effect of shear stress on sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n.1, pp. 53-58, 1986.

[206] - GUNAY, V., GELECEK-SULAN, O., OZKAN, O. T., "Grain growth kinetic in  $x\text{CoO}-6\text{wt.}\%\text{Bi}_2\text{O}_3-(94-x)\text{ZnO}$  ceramic system", *Ceram. Intern.*, v.30, pp. 105-110, 2004.

[207] - HNG, H. H., HALIM, L., "Grain growth in sintered  $\text{ZnO}-1\text{mol}\% \text{V}_2\text{O}_5$  ceramics", *Mats. Letts.*, v.57, pp. 1411-1416, 2003.

[208] - NIELSEN, E. R., "Liquid-Phase Sintering of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ZnO}$  additives", *Rockwool International*, 2002.

[209] - CORKER, D. L., WHATMORE, R. W., RINGGAARD, E., WOLNY, W. W. "Liquid-Phase Sintering of PZT Ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, pp.2039-2045, 2000.

[210] – WONG, J., "Sintering and varistor characteristics of  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  ceramics", *J. Appl. Phys.*, v.51, n.8, pp. 4453-4459, 1980.

[211] – BAUERLE, J. E., "Study of solid electrolyte polarization by complex admittance method", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657, 1969.

[212] – MACDONALD, J. R., "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, New York, 1987.

[213] – DONG, M., "Caractérisation de Matériaux Ferroélectriques et Conducteurs Ioniques par la Spectroscopie d' Impedance", Tese de Doutorado, Université Bordeaux I, Bordeaux, França, p. 20, 1997.

[214] - NÓBREGA, M. C. S., "Relações entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Elétricas de Cerâmicas para Varistores", Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1990.

[215] - NÓBREGA, M. C. S., MANNHEIMER, W. A., "Varistor Performance of ZnO Based Ceramics Related to their Densification and Structural Development", *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.6, pp. 1504-1508, 1996.