

Tabela 4 - Distribuição de carga e diferença orbitais HOMO e LUMO

	Distribuição de Carga (me)		HOMO - LUMO eV
	Sn ₃ O ₆	H ₂ O	
(SnO ₂) ₃	0	0	8,63
(SnO ₂) ₃ .H ₂ O	-203,2	203,1	8,44
Sn ₃ O ₅ .(OH) ₂	+148,8	-148,8	7,98

Como se pode observar, também pela Tabela 4, a decomposição da água leva ao aumento na condutividade pela diminuição na banda de energia (HOMO - LUMO), o que está de acordo com resultados experimentais Yamazoe (4).

Um outro resultado muito importante, também de acordo com o experimental é a forte ligação das hidroxilas ao SnO₂, com a energia de interação cerca de quatro vezes maior do que a água molecular, o que faz do SnO₂ um catalizador da decomposição da molécula da água.

Conclusões

O método MNDO descreve bem a adsorção e a quimissorção da água ao cristal de SnO₂. A adsorção da água ocorre com a ligação de oxigênio da água ao átomo de estanho do cristal, sendo uma ligação fraca. Após a adsorção ocorre então o processo de decomposição da água, com formação de uma hidroxila da água e uma segunda no cristal.

Estas hidroxilas estão fortemente ligadas. Finalmente, o aumento de condutividade pode ser devido tanto ao processo de adsorção, quanto ao de decomposição.

Agradecimentos: CNPq, CAPES, PADCT, FINEP, FAPESP.

Referências

1. Kohnke, E.E.; J. Phy. Chen. Solids, 23, 1962, 1557.
2. Bauer, Von Werber H., Act. Cryst., 9, 1956, 515.
3. Dewar, M.J.S.; Thiel, W., J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 4899.
4. Yemezoe, N.; Fuchigomi, J.; Kishikava, M. and Seyama, T., Surface Science, 86, 1979, 335-44.

PROPRIEDADES NÃO ÔHMICAS E MICROESTRUTURA DE VARISTORES À BASE DE ZnO.

T.J. Alves de Melo (*)
E. Guedes da Costa (**)
Ana Helena de A. Bressiani (***)
R.H.G. Kiminami (*)

(*) Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Química
Campina Grande/Pb - Cep.58100 - Caixa Postal 10105

(**) Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Elétrica
Campina Grande/Pb - Cep.58100 - Caixa Postal 10105

(***) IPEN-CNEN/SP - Divisão de Materiais Cerâmicos
São Paulo/SP - Cep.05499 - Caixa Postal 11049

RESUMO

As propriedades elétricas, assim como a microestrutura dos varistores $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$, foram analisadas em relação às adições de alumina (5×10^{-3} mol%) e de óxido de manganês (1 mol%). As amostras apresentaram distribuição homogênea das fases, e superfícies de fratura com aspecto basicamente intergranular. Apenas duas fases, ZnO e $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ foram detetadas. A adição de 5×10^{-3} mol% de alumina comprometeu as características varistoras. Coeficientes de não-linearidade superiores a 10 foram obtidos em presença de óxido de manganês.

ABSTRACT

NON-OHMIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF ZnO-VARISTORS

Electrical measurements and microstructural analyses were performed in $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ ceramic samples with 5×10^{-3} mol% alumina and 1 mol% manganese oxide additions. All samples showed homogeneous phase distribution and intergranular fracture surfaces. Moreover, only ZnO and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phases have been detected. It has also been found that alumina addition altered the varistor characteristics. Values of nonlinearity coefficient higher than 10 have been determined in samples with manganese oxide addition.

I. INTRODUÇÃO

Os varistores à base de óxido de zinco (ZnO) são materiais eletro-cerâmicos que apresentam alta não-linearidade na curva tensão-corrente ($V \times I$), alta absorção de energia e baixa corrente de fuga (1). A sua utilização nos sistemas elétricos é motivada pelo grau de confiabilidade associada a essas importantes características elétricas que apresentam. Com a determinação da tensão de ruptura pode-se estabelecer a tensão de serviço do varistor, permitindo uma boa coordenação de isolamento, pois o alto coeficiente de não linearidade permite a suspensão do excedente da tensão acima da tensão de ruptura sem comprometer outros componentes ou equipamentos (2). Sendo materiais policristalinos, a absorção de energia nesses varistores ocorre essencialmente nos contornos de grãos distribuídos pelo seu volume, conferindo-lhes assim excelentes características elétricas. Estas características elétricas estão diretamente relacionadas então com a distribuição dos aditivos (Bi_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 , etc); com tamanho, ligação e distribuição dos grãos de óxido de zinco, isto é, com a microestrutura do varistor (3,4).

A sensibilidade da não-linearidade à adição de pequenas quantidades de óxidos tem motivado o desenvolvimento de muitas pesquisas no sentido de determinar os parâmetros microestruturais que maximizem a performance dos varistores.

Este trabalho apresenta resultados de um estudo que teve como objetivo analisar as propriedades elétricas do varistor $\text{ZnO}:\text{Bi}_2\text{O}_3,\text{Co}_3\text{O}_4$ em relação às adições de MnO_2 (1 mol%) e Al_2O_3 (0,005 mol%). Análise microestrutural, envolvendo difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, foi realizada para o estudo das fases intergranulares.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras policristalinas sinterizadas foram preparadas a partir de pós altamente puros (P.A.) de seus componentes óxidos. As composições estudadas são apresentadas na tabela 1. Os pós foram misturados em solução aquosa com ligante orgânico, secos e prensados em forma de discos com dimensões de 26,5mm de diâmetro e 2,0mm de espessura. Os discos foram sinterizados ao ar, durante 4,5h variando-se a temperatura de sinterização de 1000°C à 1150°C. Após o tratamento térmico, as duas faces do disco foram polidas e pintadas com tinta de prata, atuando como eletrodos.

TABELA 1. Composição química em mol% das amostras 1, 2 e 3 preparadas.

Componentes	Composição das amostras		
	1	2	3
ZnO	96	96	95
Bi_2O_3	3	3	3
Co_3O_4	1	1	1
MnO_2	-	-	1
Al_2O_3	-	5×10^{-3}	5×10^{-3}

A análise microestrutural foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras fraturadas, amostras polidas e amostras polidas e atacadas quimicamente (NaOH -6N, 1 min); difração de raios-X de superfícies polidas e microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostra preparada por afinamento iônico. O tamanho médio dos grãos foi determinado pelo método de TGZ em micrografias eletrônicas de varredura de superfícies polidas e atacadas, tendo-se medido no mínimo 300 grãos de diferentes regiões de cada amostra.

As medidas de capacitância e de tangente de perdas foram realizadas em ponte Schering de baixa tensão, nas frequências de 10 KHz, 1 KHz, 500 Hz e quando possível em 10 Hz. As medidas das características tensão versus corrente (campo elétrico x densidade de corrente) foram realizadas utilizando-se o circuito apresentado esquematicamente na figura 1. As medidas de corrente e de tensão geralmente foram feitas com a monitoração da temperatura. Para as medidas utilizou-se uma tensão constante de 10V eficaz.

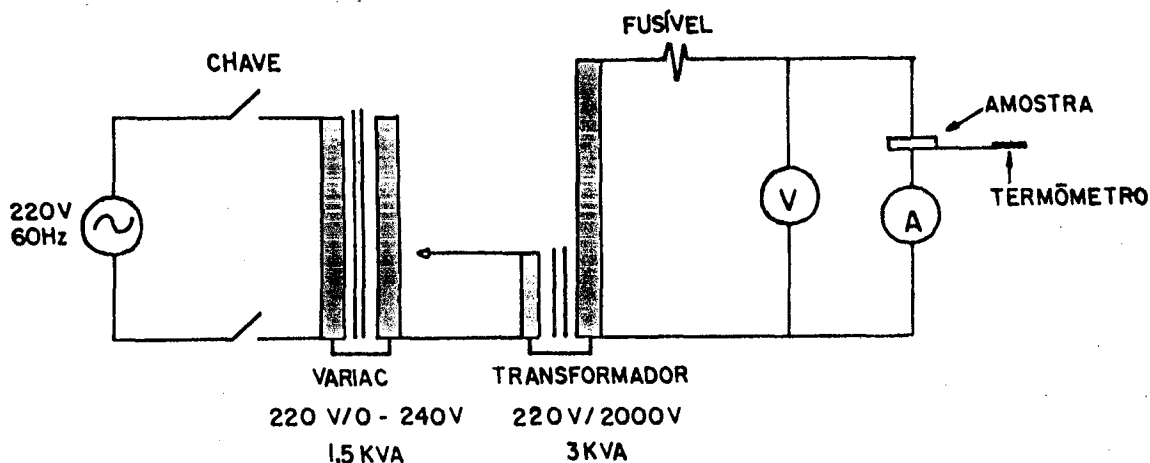


FIGURA 1 - Circuito de ensaio em tensão alternada

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise das superfícies polidas permitiu observar que a distribuição das fases é bastante homogênea em todas as amostras, não havendo diferenciação transversal, nem radial, não obstante a grande dimensão das amostras utilizadas (Φ 26,5mm). As superfícies fraturadas apresentam aspecto basicamente intergranular, como mostra a figura 2.

A tabela 2 apresenta os resultados da avaliação do tamanho médio dos grãos de ZnO. Observa-se que a adição de pequenas quantidades de alumina (amostra 2) ao composto $ZnO \cdot Bi_2O_3 \cdot Co_3O_4$ (amostra 1) inibe o crescimento de grão, resultando num menor tamanho médio dos grãos em todas as temperaturas analisadas. As amostras contendo 1 mol% de MnO_2 (amostra 3) apresentam os maiores tamanhos médio dos grãos, sendo crescentes com a temperatura de sinterização.

TABELA 2 - Tamanho médio dos grãos de ZnO (μm).

Amostra	D (μm)		
	1000	1100	1150
1		4,8	6,1
2	2,6	4,5	5,6
3	2,7	5,2	6,4

A figura 4 apresenta microestrutura da amostra 3 tratada à 1100°C analisada por MET. Foi observado nos pontos triplos um acúmulo de fase intergranular cristalina, que se prolonga pelos contornos de grãos com espessura bastante reduzida (figura 4). No entanto, em alguns contornos de grãos a fase intergranular possui espessura de até 1 μm (figura 5). Não foi detectada fase amorfa nos contornos de grão e pontos triplos.

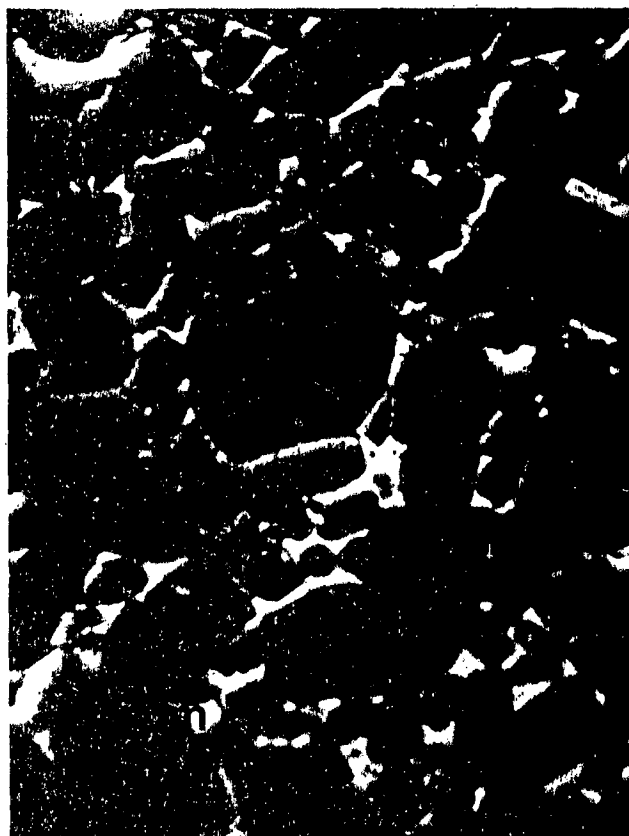


FIGURA 2. Micrografia eletrônica de varredura de superfície fraturada da amostra 1 - T = 1100°C

FIGURA 3. Micrografia eletrônica de varredura de superfície polida e atacada da amostra 2 - T = 1150°C

A partir dos difratogramas de raios-X das superfícies polidas apenas duas fases foram detetadas: ZnO e β -Bi₂O₃.

As tabelas 3, 4 e 5 apresentam os resultados da capacitância (c), tangente de perdas (Tgy) e da constante dielétrica (k) das amostras analisadas. Amostras com mesmas composições e submetidas ao mesmo tratamento térmico apresentaram resultados bastante similares. Assim sendo, os valores tabelados se referem à medidas realizadas em uma amostra para cada condição de temperatura de tratamento térmico. Como era esperado (5), os valores de capacitância aumentam com a diminuição da frequência. Valores elevados da constante dielétrica ($K > 700$) em varistores foram também observados por Iga et alli (5), que propuseram um modelo de condução baseado em barreiras de deflexão para justificar estes valores, já que nem o ZnO ($K \approx 8,5$) e nem o material intergranular ($4 < \epsilon < 25$) os justificam para os tamanhos de grão, espessura dos discos e área dos eletrodos normalmente utilizados. Dos resultados de coeficientes de não-linearidade (α), campo de ruptura (V/cm) e densidade de corrente (V/cm), apresentados na tabela 6, e figura 6, 7 e 8, verifica-se que a composição 1 teve um decréscimo destas propriedades varistoras à 1150°C. A mesma composição acrescida de pequenas quantidades de alumina (amostra 2) teve as suas características elétrica fortemente afetadas. A alumina, na quantidade utilizada, além de ter inibido o crescimento de grão, como já discutido (tabela 3), deve ter também causado um aumento da condutividade nos contornos de grãos de amostra, pois a resistividade da mesma diminui, provocando uma queda do efeito varistor. Esse efeito foi constatado anteriormente, também por outros pesquisadores em outros tipos de varistores (6,7,8).



FIGURA 4. Campo claro da amostra 3
T = 1100°C



FIGURA 5. Campo claro da amostra 3
T = 1100°C

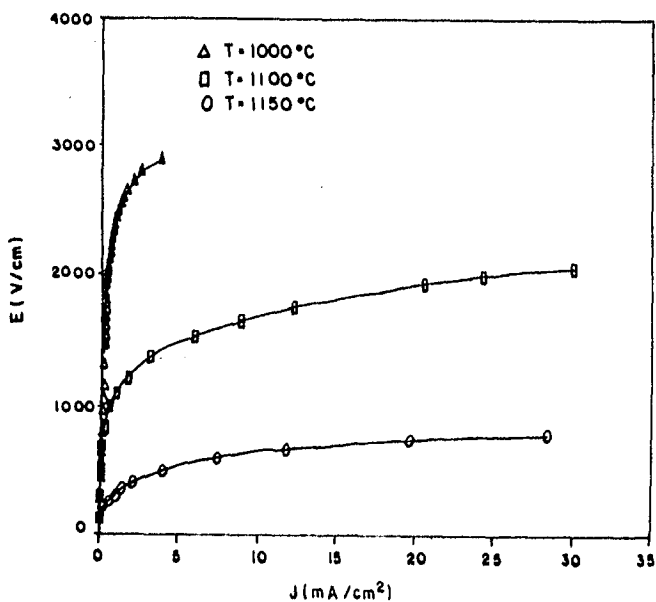


FIGURA 6. Variação do campo elétrico x densidade de corrente das amostras 1, com a temperatura.

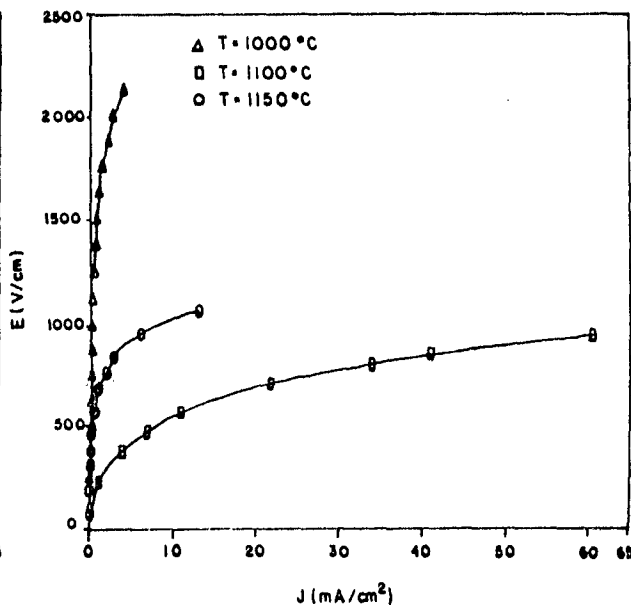


FIGURA 7. Variação do campo elétrico x densidade de corrente das amostras 2, com a temperatura.

TABELA 3 - Características elétricas da amostra 1 variando com a temperatura e a frequência.

Temperatura (°C)	Frequência (KHz)	Capacitância (pF)	Tangente de perdas (Tg)	Constante dielétrica (K)
1000	10	1550	0,1550	798,22
	1	2050	0,3480	1.055,72
	0,5	-	-	-
	0,1	-	-	-
1100	10	2970	0,0710	1.614,56
	1	3300	0,0820	1.793,95
	0,5	3400	0,0880	1.848,32
	0,1	≈3700	-	-
1150	10	8400	0,3500	4.417,71
	1	13500	0,4200	7.099,90
	0,5	≈14500	-	-
	0,1	-	-	-

TABELA 4 - Característica elétricas da amostra 2 variando com a temperatura e a frequência.

Temperatura (°C)	Frequência (KHz)	Capacitância (pF)	Tangente de perdas (Tg)	Constante dielétrica (K)
1000	10	1780	0,0840	949,52
	1	2000	0,0750	1.066,87
	0,5	2050	0,0775	1.093,55
	0,1	≈2100	-	-
1100	10	8900	0,5200	4.892,60
	1	16000	-	8.795,69
	0,5	≈19000	-	-
	0,1	-	-	-
1150	10	4400	0,1600	2.625,63
	1	5100	0,1590	3.043,35
	0,5	5500	0,1645	3.282,04
	0,1	6150	-	3.669,92

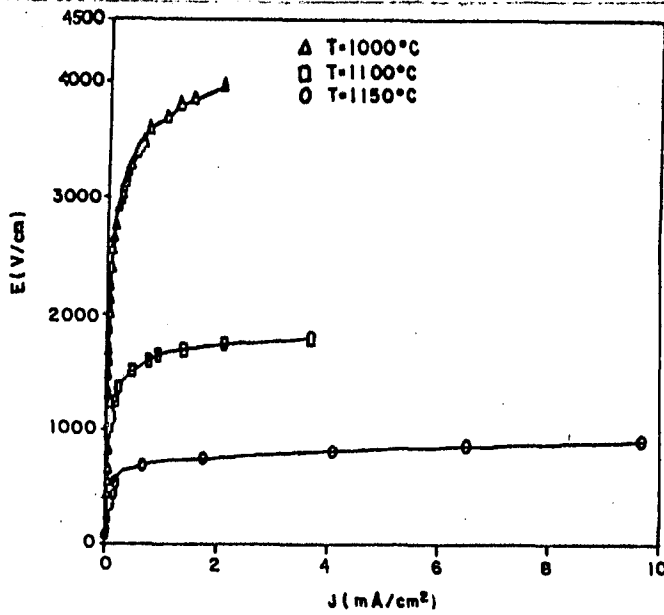


FIGURA 8. Variação do campo elétrico x densidade de corrente das amostras 3, com a temperatura.

TABELA 5 - Características elétricas da amostra 3 e variando com a temperatura e frequência

Temperatura (°C)	Frequência (KHz)	Capacitância (pF)	Tangente de perdas (Tg)	Constante dielétrica (K)
1000	10	1420	0,0473	727,58
	1	1500	0,0400	768,57
	0,5	1520	0,0440	778,82
	0,1	1570	-	804,44
1100	10	3200	0,0900	1.674,61
	1	3650	0,0960	1.940,10
	0,5	3800	0,1045	1.988,60
	0,1	≈4200	-	-
1150	10	7000	0,1000	4.011,30
	1	8000	0,0110	4.519,77
	0,5	8300	0,1250	4.689,26
	0,1	≈9500	-	-

TABELA 6 - Valores de coeficiente não-linear e do campo de ruptura dos componentes com a temperatura e composição.

Amostra	Temperatura (°C)	Coeficiente não-linear (α)	Campo de ruptura (V/cm)
1	1000	9,7	2550,0
	1100	13,0	1571,5
	1150	5,2	314,2
2	1000	5,3	1769,2
	1100	3,5	265,5
	1150	6,8	722,2
3	1000	10,7	3656,5
	1100	16,0	1658,9
	1150	9,2	772,7

A adição de 1 mol% de óxido de manganês (amostra 3) melhorou consideravelmente as propriedades varistoras, superando os valores de coeficiente não-linear de varistor inicial (amostra 1). Neste caso, o MnO_2 formou solução sólida com o ZnO e em presença do Co_3O_4 aumentou a resistência do contorno de grão, melhorando assim as características elétricas (9). Nestas composições (amostra 3), provavelmente maiores valores destas propriedades varistoras podem ser atingidos com menores quantidades de alumina ($<5 \times 10^{-3}$), isto decorrente ao comportamento observado na amostra 2.

IV. CONCLUSÕES

As propriedades elétricas assim como a microestrutura dos varistores $ZnO \cdot Bi_2O_3 \cdot Co_3O_4$ foram analisadas em relação as adições de alumina (5×10^{-3} mol%) e do óxido de manganês (1 mol%).

Observou-se que: em todas as amostras houve uma distribuição de fases bastante homogênea, e as superfícies fraturadas apresentaram aspecto basicamente intergranular. Duas fases, ZnO e $\beta-Bi_2O_3$ foram detetadas, a partir dos difratogramas de raios-X. Adição de alumina utilizada foi no caso excessiva, atuando como inibidor do crescimento de grão e os íons Al^{3+} em excesso causam o aumento da condutividade nos contornos de grãos, o que provocou uma queda das características varistoras, em todas as temperaturas utilizadas. A adição do MnO_2 melhorou as propriedades elétricas e estas propriedades podem certamente ser melhoradas com adições de alumina inferior a 5×10^{-3} mol%.

AGRADECIMENTOS - Os autores agradecem ao CNPq e RHAÉ pela concessão do Auxílio de Pesquisa e Bolsas de Estudos que viabilizaram o desenvolvimento do presente trabalho. Especialmente ao Prof. Ubirajara do DEE/CCT/UFPB pela doação de parte dos óxidos utilizados.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L.M. Levinson, M.R. Philipp. "The Properties of Metal-Oxide Varistors", J. Appl. Phys., 47 - 1117 (1976).
- [2] E. Enrico. "Análise delle Caratteristiche di Fuzionamento Mediante una Série die Prove de Laboratorio". Tese de Doutorado, 1980/81. Università Degli Studi di Milano, Itália.
- [3] M. Matsouka. "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics". Jpn.j. Appl. Phys., 10[6], 736-746 (1971).
- [4] J. Wong and W.G. Morris. "Microstructure and Phases in Nonohmic $ZnO-Bi_2O_3$ Ceramics". Am. Ceram. Soc. Bull., 53 [11] 816-20 (1974).
- [5] A. Iga, M. Matsouka, and T. Masuyama. "Effect of Phase Transition of Intergranular Bi_2O_3 Layer in Nonohmic ZnO Ceramics". Jpn.j. Appl. Phys., 18[8] 1439-46 (1979).
- [6] Hu Shouxiang; Wang Shiliang, Yu Yuchum, and Li Singjião. "Effect of Aluminium doping on the eletrical properties of ZnO Varistor". (1985).
- [7] Y.L. Tsai; C.L. Huang; C.C. Wei. "Improvement of Nonlinearity in a ZnO Varistor by Al_2O_3 Doping, J. Mat. Sc. Lett. 4, 1305-1307 (1985).
- [8] E.A. Zucherato; E.A. Zucherato; E. Longo e J.A. Varela - "Análise Crítica da Influência da Alumina em Varistores". Anais do 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, vol. 1, 13-28 (1989).
- [9] J.M. Driear; J.P. Guertin; T.O. Sokoly and L.B. Hackney. "Effect of Dopant Valence State on the Microstructure of ZnO Varistors". Advances in Ceramics, vol.7, ed. by Van E.M. and Hever, A.H. The Amer. Cer. Soc., Inc. Columbus, Ohio, (1983).

CAPÍTULO 2

CERÂMICA AVANÇADA MATERIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO