

RELAÇÕES EMPÍRICAS ENTRE CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E ABSORÇÃO DE ENERGIA EM CERÂMICAS VARISTORAS

José Geraldo de Melo Furtado ¹

Renata Nunes Oliveira ²

Luiz Antônio Saléh ³

Eduardo Torres Serra ⁴

Resumo

A capacidade de absorção de energia é uma das mais importantes características de uma cerâmica varistora, uma vez que ela determina seu desempenho e sua vida útil. Este trabalho tem por objetivo determinar a capacidade de absorção de energia de cerâmicas varistoras selecionadas e relacioná-las com suas características microestruturais. Cerâmicas varistoras produzidas em laboratório sofreram caracterização eletrotérmica que consistiu na determinação do comportamento da corrente de fuga e do nível de energia suportável, sob condições de temperatura monitoradas. Por outro lado, a caracterização microestrutural foi efetuada com base em resultados de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e avaliação do grau de densificação dos compactos cerâmicos. Os resultados obtidos permitem relacionar o nível de energia suportável e o comportamento da corrente de fuga com as características microestruturais dos varistores estudados. Cerâmicas que apresentaram maior homogeneidade microestrutural e elevados valores de densificação exibiram melhor comportamento eletrotérmico e maior capacidade de absorção de energia. A composição química e as características microestruturais causaram também uma grande variabilidade dos resultados de capacidade de absorção de energia (de 72 J/cm³ a 750 J/cm³) e da componente resistiva da corrente de fuga (de 0,8 μA/cm² a 78 μA/cm²).

Palavras-chave: Varistor; Cerâmica varistora; Estabilidade eletrotérmica; Electrocerâmicas.

EMPIRICAL RELATIONS BETWEEN MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS AND ENERGY ABSORPTION IN VARISTOR CERAMICS

Abstract

The energy absorption capacity is one of the most important characteristics of a varistor ceramic, since it determines the varistor performance and its useful life. This work has for objective to determine the energy absorption capacity of selected varistors and to correlate it with their microstructural characteristics. Varistor ceramics produced in laboratory were characterized by electrothermal analysis that consisted of the determination of the leakage current behavior and the supportable energy level by means of the application of current impulses and transitory overvoltages, under monitored temperature conditions. On the other hand, the microstructural characterization was made by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and densimetric analysis. The results allow to correlate the supportable energy level and leakage current behavior with the microstructural characteristics of the studied varistors. Ceramics that had presented improved microstructural homogeneity and greater densification values had shown better electrothermal behavior and bigger energy absorption capacity. The chemical composition and the microstructural characteristics are responsible for a great variability of the results of energy absorption capacity (of 72 J/cm³ to 750 J/cm³) and of resistive leakage current (of 0.8 μA/cm² to 78 μA/cm²).

Key words: Varistor, Varistor ceramic; Electrothermal stability; Electroceramics.

¹D. Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL, Av. Horácio Macedo, 354, DTE - sala 121, Cidade Universitária, CEP 21941-911, Rio de Janeiro, RJ. furtado@cepel.br.

²Graduanda, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Av. Horácio Macedo, 2030, Bloco F – sala 212, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ. rnunes@cepel.br

³Técnico Sênior, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL. Av. Horácio Macedo, 354, DTE - sala 121, Cidade Universitária, CEP 21941-911, Rio de Janeiro, RJ. lasa@cepel.br.

⁴D.Sc., Pesquisador-consultor, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, CEPEL. Av. Horácio Macedo, 354, DP - sala 257, Cidade Universitária, CEP 21941-911, Rio de Janeiro, RJ. etserra@cepel.br.

I INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de óxido de zinco (ZnO) têm sido utilizadas como varistores na proteção de circuitos, equipamentos e redes elétricas contra sobretensões, desde que foram propostas por Matsuoka, Masuyama e Ida⁽¹⁾ em 1970. Estes dispositivos apresentam um comportamento não-linear entre a tensão (U) aplicada e a corrente elétrica (I) resultante, o qual tem origem na existência de barreiras de potencial eletrostático localizadas na região dos contornos de grãos destes materiais cerâmicos policristalinos. Nas aplicações em altas tensões, para proteção de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, bem como em subestações de energia, os varistores são normalmente empregados sob a forma de blocos como componentes ativos de pára-raios.⁽²⁾

Desde o início da década de 1970 o conhecimento acerca dos varistores tem sido continuamente ampliado, o que tem se refletido na produção industrial destes componentes e proporcionado uma constante melhoria nos seus desempenhos elétricos. Contudo, 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 principal desafio da atual tecnologia de varistores.^(3,4) Com efeito, uma das características mais importantes dos varistores à base de ZnO é o seu comportamento frente à degradação, tanto em baixas densidades de corrente, quando estão submetidos à tensão nominal de operação do sistema ou rede elétrica no qual estão inseridos, como quando sob a incidência de sobretensões. No primeiro caso, flui através do dispositivo uma corrente de fuga (I_F), que possui uma componente resistiva (I_{FR}) e provoca o aquecimento do material, e uma componente capacitiva (I_{FC}), devido à carga e descarga do mesmo. O fator de perdas (D), definido como a razão entre estas duas correntes, constitui-se numa medida das perdas dielétricas associadas ao dispositivo. Quanto maior o fator de perdas, maiores serão as perdas dielétricas devido à corrente resistiva, provocando o aquecimento do dispositivo, o que poderá levar ao efeito de avalanche e ao colapso eletrotérmico do varistor, via contínuo aumento da corrente de fuga. No segundo caso, quando da incidência de uma sobretensão, grandes quantidades de energia devem ser absorvidas pelo varistor, sem que, contudo, ele entre, igualmente num processo de avalanche térmica. Após a incidência do surto de tensão e a dissipação da energia absorvida, o varistor deve, idealmente, retornar ao seu estado normal de operação, sem que haja um aumento significativo de I_F seja em função do tempo ou da temperatura.

As propriedades elétricas mais importantes de um varistor são o coeficiente de não-linearidade (α), o qual é numericamente igual ao recíproco da inclinação da curva $I \times U$ na região não-linear,⁽⁴⁾ a capacidade de absorção da energia do surto transitório e seu grau de confiabilidade. Tais propriedades estão diretamente relacionadas com a curva $I \times U$ do varistor, a qual pode ser vista na Figura 1. O coeficiente de não-linearidade, na região de elevada densidade de corrente, é fortemente dependente da resistividade dos grãos presentes na microestrutura do material, de forma que a baixa resistividade dos grãos está associada a elevados valores de α . Ademais, altos valores de α , sob condições de elevadas densidades de corrente, permitem redução do nível de isolamento em circuitos

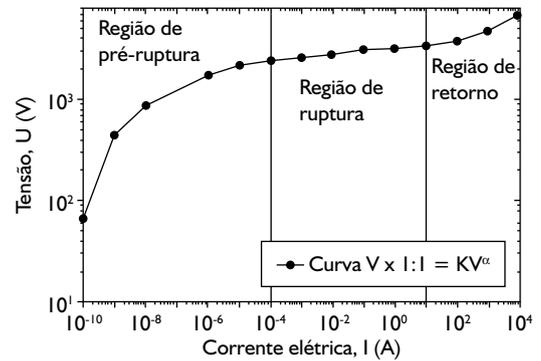


Figura 1. Curva $I \times U$ característica de cerâmicas varistoras, apresentando três regiões básicas: região de pré-ruptura, região de ruptura (onde o comportamento $I \times U$ é não-linear) e região de retorno (pós-ruptura).

e sistemas elétricos, resultando em economia de custos e na extensão do campo de aplicação dos varistores, mediante a expansão da região não-linear (região de ruptura) da curva $I \times U$ do varistor. Este aspecto é muito importante, especialmente no caso de varistores empregados em pára-raios, os quais são caracterizados pela absorção de altos níveis de energia associados a elevadas correntes de surto.

Atualmente, a vida útil dos varistores à base de ZnO é restringida pelos processos degradativos que neles ocorrem, resultando no colapso eletrotérmico do varistor via contínuo aumento da corrente de fuga sob condições normais de operação. Esta instabilidade físico-química é assim, um aspecto crucial da tecnologia de varistores, e a redução da corrente de fuga é também um problema de grande importância, além de estar intimamente relacionado com o incremento do caráter não-linear do varistor em regiões de baixa densidade de corrente, através do controle das propriedades de contornos de grão.

Neste trabalho foram avaliadas as características de estabilidade eletrotérmica (comportamento térmico e temporal da componente resistiva da corrente de fuga e a capacidade de absorção de energia), as quais definem o nível de energia suportável pelos varistores. Foram analisadas as relações entre as características físico-químicas (microestruturais e químico-composicionais) dos varistores produzidos e seus comportamentos eletrotérmicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho são todos de alta pureza (P. A.). As peças cerâmicas foram obtidas empregando-se métodos químicos de preparação de pós, uma vez que

eles permitem um melhor controle granulométrico dos pós. Os sistemas analisados e suas composições químicas (em % molar) foram: sistema ZB (97,5 x ZnO-0,5 x Bi₂O₃-1,0 x Sb₂O₃-1,0 x CoO) e sistema ZP (97,5 x ZnO-0,5 x Pr₆O₁₁-1,0 x Nd₂O₃-1,0 x CoO). As misturas de pós cerâmicos foram preparadas a partir dos respectivos reagentes de forma a se obter as composições químicas finais (em base calcinada) supracitadas, a partir dos estudos desenvolvidos por Duarte⁽⁵⁾ e Ferreira⁽⁶⁾ acerca da influência das técnicas de preparação sobre o desempenho de cerâmicas varistoras. Para tanto, em cada caso, foram preparados os respectivos sistemas coloidais constituídos pelos reagentes de interesse (usando-se, separadamente, os precursores do óxido de zinco) e obtiveram-se os pós cerâmicos através da técnica de precipitação homogênea via termólise da uréia, em sistema reacional com temperatura controlada. Conforme a distribuição de tamanho de partícula (DTP) da formulação cerâmica, selecionada por sedigrafia (Micromeritics Sedigraph modelo 5100), denominou-se os sistemas cerâmicos produzidos por ZP-1, ZP-2, ZB-1 e ZB-2, conforme mostrado na Figura 2. Todos os blocos varistores estudados foram preparados em suas respectivas condições ótimas de processamento (sistema ZP com sinterização a 1.250°C-1.330°C; sistema ZB com sinterização a 1.160°C-1.240°C), de forma que os varistores resultantes apresentam seus melhores desempenhos em termos da caracterização elétrica básica. Os compactos sinterizados passaram por lixamento, polimento e conexão dos eletrodos metálicos.

Os varistores obtidos sofreram caracterização elétrica (analisadores 3245/916 Wayne Kerr e 576 Tektronix) que consistiu na obtenção dos dados U x I e na determinação dos parâmetros

elétricos associados (I_p , I_{FR} , I_{FC}), além do fator de perdas (D). O valor da corrente de fuga (I_p) foi medido numa intensidade de campo elétrico igual a 80% do valor do campo elétrico de ruptura para cada varistor considerado. Adicionalmente, as cerâmicas varistoras produzidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e análises densimétricas para avaliar o grau de densificação das peças cerâmicas em relação à densidade teórica do ZnO, e o tamanho médio de grão (TMG) foi obtido pelo método dos interceptos.

Na determinação do comportamento de I_{FR} , considerou-se como valor da tensão de referência àquele igual a 85% do valor de tensão associado ao respectivo campo elétrico de ruptura. A faixa de temperatura empregada nos ensaios para determinação do comportamento térmico de I_{FR} foi de 25°C a 175°C, com intervalos de 25°C, e os ensaios relativos ao comportamento temporal de I_{FR} foram realizados a 120°C. Neste último caso, as medições foram efetuadas entre o terceiro e o sexagésimo sexto minuto após a polarização das amostras nas respectivas tensões de referência. Considerou-se o valor de I_{FR} ao final do terceiro minuto como o valor inicial. As capacidades de absorção de energia (CAE) foram inferidas a partir da caracterização

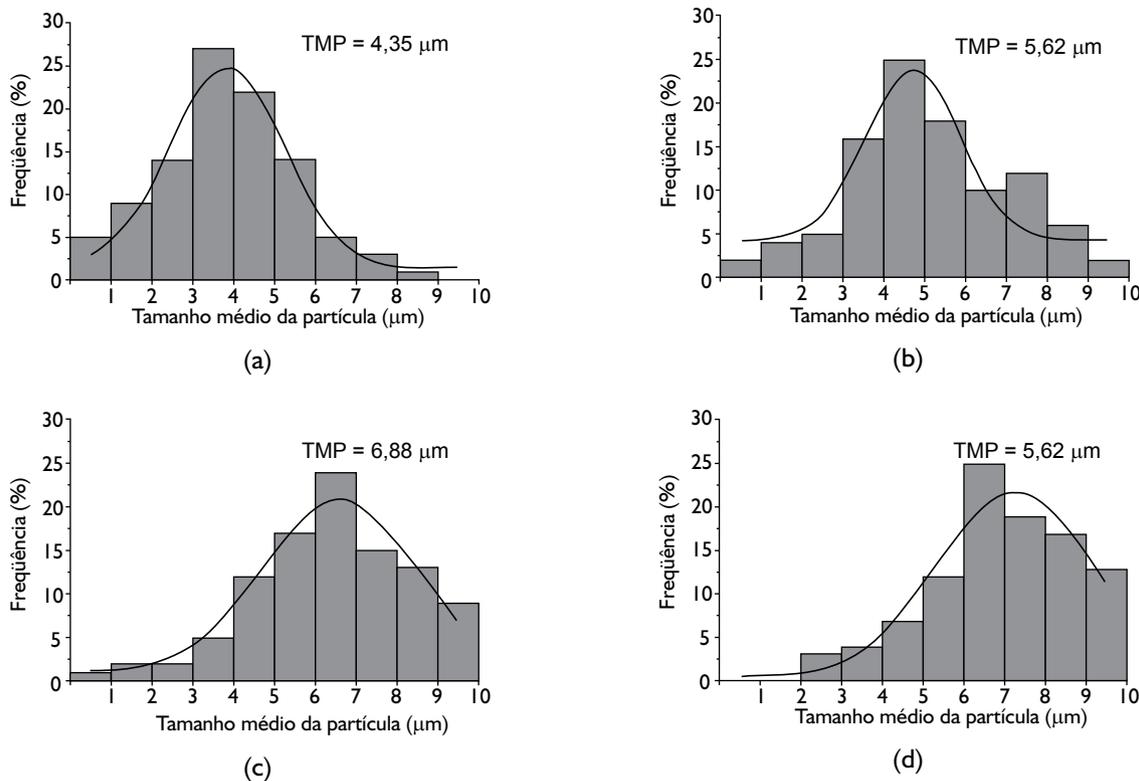


Figura 2. Distribuição de tamanho de partícula dos pós cerâmicos empregados na confecção dos varistores estudados: a) ZP-1; b) ZP-2; c) ZB-1; e d) ZB-2.

dielétrica e eletrotérmica dos blocos varistores comparativamente a um modelo térmico considerado.⁽⁷⁾ Em todos os resultados que se seguem os valores das grandezas correspondem ao valor médio obtido para quatro amostras de cada sistema sob estudo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta fotomicrografias (MEV) características dos blocos varistores analisados neste trabalho. O sistema ZP-1 (Figura 3a), resultante do processamento de um pó cerâmico que apresenta uma DTP mais uniforme e rica em frações abaixo de 5 μm mostra-se bastante densificado (baixa porosidade), seguido pelo sistema ZP-2 (Figura 3b). Distribuições de tamanho de grão mais amplas são verificadas para os sistemas ZB-1 e ZB-2, em função das respectivas DTP que deram origem a estes sistemas, conforme observado na Figura 2. Ademais, as amostras com formulação ZB mostram-se com maiores heterogeneidades microestrutural e composicional em relação aquelas com a formulação ZP, uma vez que as primeiras apresentam uma estrutura polifásica mais complexa, conforme verificado pelos resultados de difração de raios X (Figuras 3e e 3f). De fato, cerâmicas à base de ZnO dopadas com Bi_2O_3 - Sb_2O_3 dão origem a complexas estruturas polifásicas, envolvendo espinélios eletricamente isolantes (do tipo $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$), os quais não participam do processo de condução elétrica em varistores, fase pirocloro ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) metaestável, além de diversas fases ricas em bismuto.⁽⁸⁾ Por outro lado, as cerâmicas varistoras à base de ZnO dopadas com óxidos de terras-raras possuem uma microestrutura apresentando duas fases, consistindo de grãos de ZnO e uma fase rica nos respectivos óxidos de terras-

raras segregada, principalmente, nos pontos nodais e nos contornos de grãos.⁽⁸⁾

O comportamento eletrotérmico da componente resistiva da corrente de fuga pode ser visto na Figura 4. A Figura 4a apresenta as curvas que relacionam o logaritmo natural da I_{FR} ao recíproco da temperatura ($1/T$), descrevendo o comportamento térmico da I_{FR} no intervalo de 25°C a 175°C. A Figura 4b apresenta os resultados da evolução temporal de ΔI_{FR} (incremento temporal de I_{FR} a uma temperatura constante), num intervalo de tempo igual a sessenta e quatro minutos, para os sistemas varistores analisados a 120°C.

Segundo o gráfico da Figura 4a, nota-se claramente o estabelecimento de duas faixas de temperaturas, nas quais I_{FR} apresenta comportamentos diferentes, uma faixa de baixa temperatura (25°C-75°C) e outra de temperatura mais elevada (100°C-175°C). Este comportamento tem sido notado em diversas formulações para varistores à base de ZnO^(4,7) e denota a existência de pelo menos dois mecanismos térmicos que controlam o comportamento de I_{FR} , uma vez que também as inclinações das retas da Figura 4a são diferentes e estão associadas a diferentes energias de ativação que estão em jogo neste processo eletrotérmico. Estes resultados também mostram que, para uma dada formulação cerâmica, os varistores produzidos a partir de pós com DTP mais estreitas e

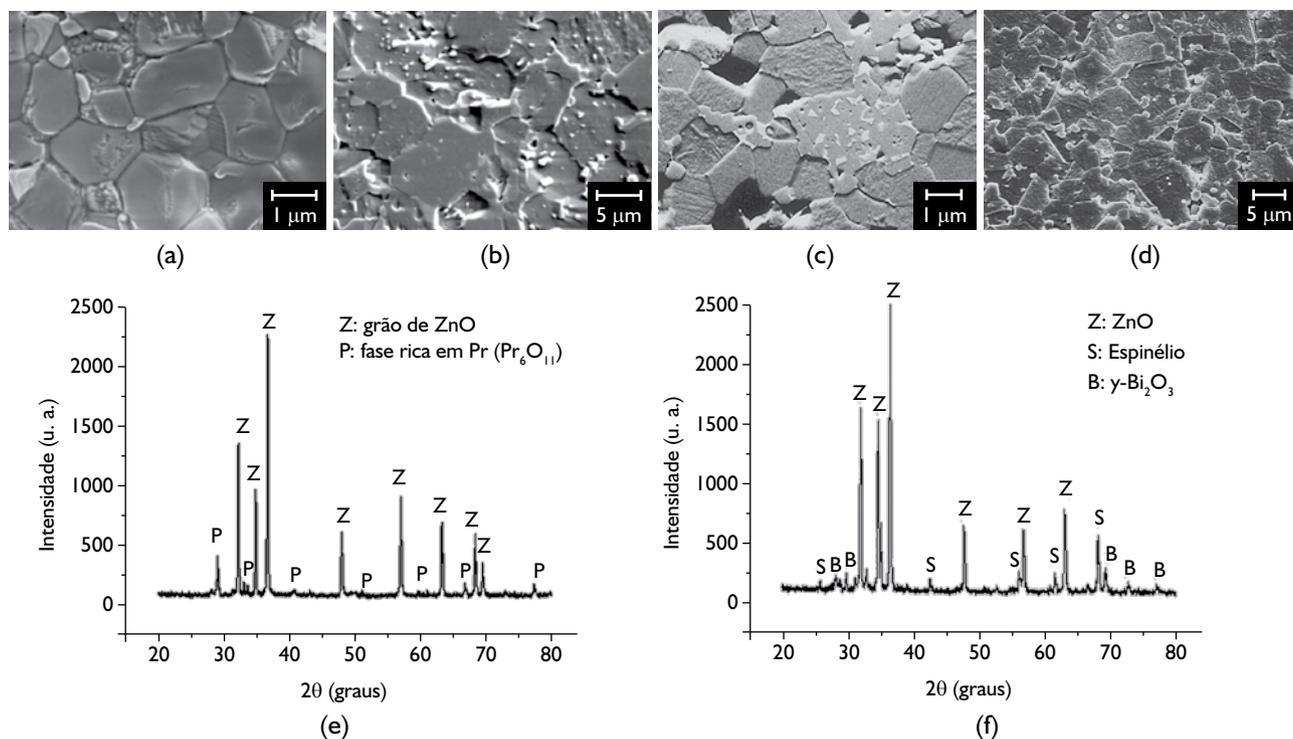
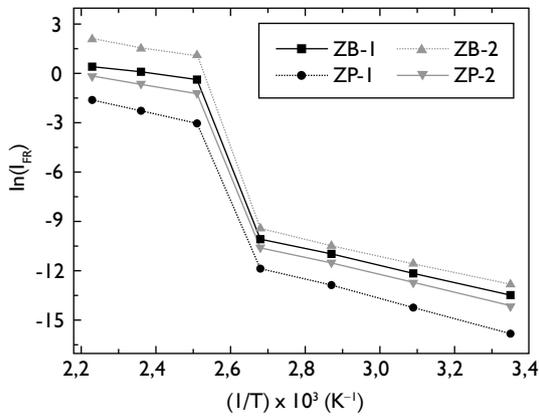
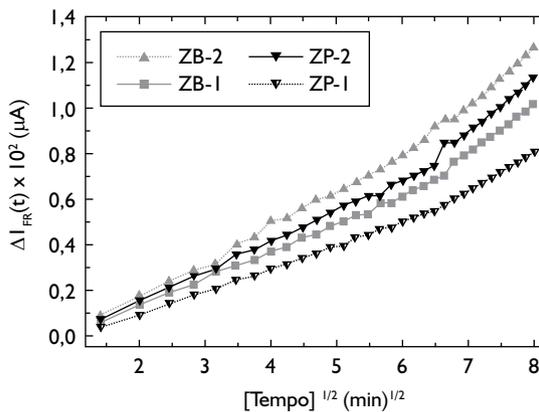


Figura 3. Características microestruturais das cerâmicas varistoras estudadas: Fotomicrografias (MEV) características das cerâmicas a) ZP-1; b) ZP-2; c) ZB-1; e d) ZB-2. Resultados de análise por difração de raios X dos sistemas cerâmicos segundo as formulações: e) ZP; e f) ZB.



(a)



(b)

Figura 4. Resultados da caracterização eletrotérmica para os sistemas varistores estudados: a) Comportamento térmico da componente resistiva da corrente de fuga (I_{FR}); e b) Curvas de ΔI_{FR} versus $t^{1/2}$ para as cerâmicas varistoras estudadas - ensaio realizado a 120°C .

uniformes e, principalmente, ricas em menores tamanhos de partícula, são ligeiramente mais estáveis; bem como que a formulação ZP resultou em varistores eletrotérmicamente mais estáveis que aqueles produzidos a partir da formulação ZB, uma vez que os primeiros apresentaram menores valores de $\ln(I_{FR})$, em ambas as faixas de temperatura consideradas. Por exemplo, a 150°C , o valor de I_{FR} para o sistema ZB-2 é cerca de 45 vezes maior do que aquele para o sistema ZP-1. Adicionalmente, verifica-se que as curvas de $\ln(I_{FR}) \times 1/T$ não se cruzam para toda a faixa de temperatura analisada, indicando que o comportamento térmico de I_{FR} depende fundamentalmente da composição química dos blocos varistores estudados.

Pela análise do gráfico da Figura 4b verifica-se que embora não exista uma diferenciação pronunciada de comportamento entre os quatro sistemas sob estudo, nota-se uma ligeira tendência ao incremento descontrolado em ΔI_{FR} , para os sistemas ZB, principalmente no terço final do intervalo de tempo considerado. Já os sistemas ZP mostram-se mais estáveis sob as condições analisadas. Particularmente, o sistema ZP-1 apresentou os menores valores de ΔI_{FR} dentro do intervalo de tempo considerado. No último minuto analisado a diferença entre os valores de ΔI_{FR} para os sistemas ZP-1 e ZB-2 é da ordem de 56%. Quanto maior for o valor de

ΔI_{FR} , a tensão e temperatura constantes, maior será a tendência à degradação eletrotérmica do respectivo dispositivo. Em acréscimo, a análise do fator de perdas (D), mostrada na Figura 5, indica que os maiores valores de D estão associados à formulação ZB e, notadamente ao sistema ZB-2, apresentando considerável redução para os sistemas ZB-1, ZP-2 e ZP-1. Nota-se também que, em média, os valores de D para os sistemas ZB são significativamente mais elevados que os apresentados pelos sistemas ZP, principalmente na região de baixas frequências, denotando que a composição química dos sistemas ZP-1 e ZP-2 (formulação ZP) é mais estável sob o ponto de vista das perdas dielétricas.

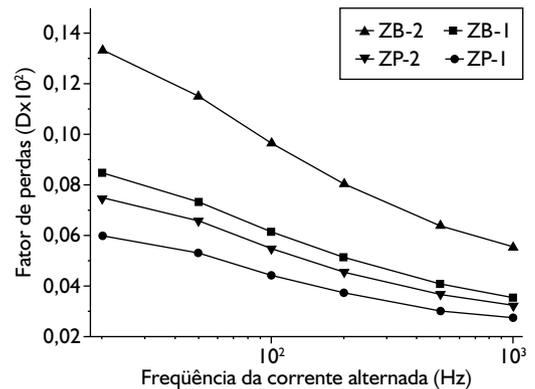
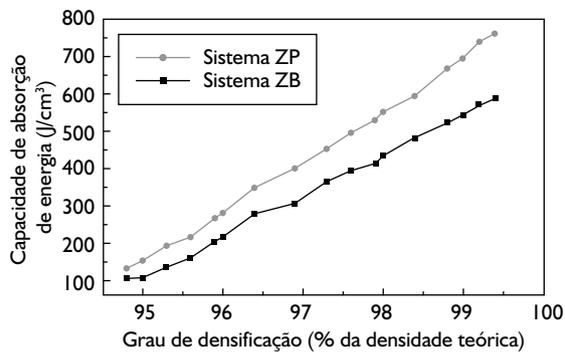


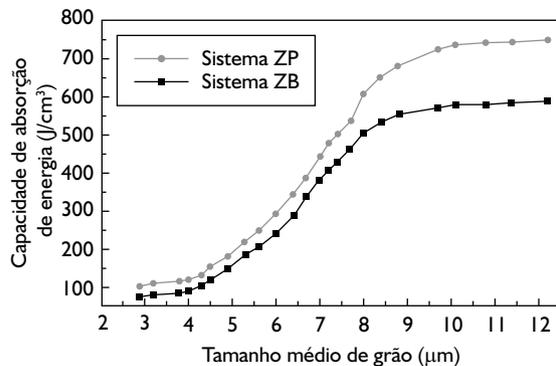
Figura 5. Fator de perdas dos varistores estudados em função da frequência da corrente alternada.

Quando à capacidade de absorção de energia, verifica-se a partir das Figuras 6a e 6b que a CAE aumenta com os incrementos do grau de densificação e do TMG característicos dos blocos varistores. Contudo, para os sistemas considerados, o incremento da CAE para TMG superiores a $8,5 \mu\text{m}$ é bastante reduzido. Tal fato, normalmente, não se constitui num problema uma vez que varistores apresentando TMG superiores a este valor não costumam ser solicitados por altos valores de energia. Entretanto, principalmente para aplicações em altas tensões, se necessita de elevados valores de tensão de ruptura, o que depende de uma microestrutura caracterizada por reduzido TMG.

Os melhores resultados em termos de CAE foram obtidos para o sistema ZP. Para todos os sistemas avaliados, à medida que o grau de densificação diminui (a porosidade aumenta) ocorre a degenerescência das características varistoras; notadamente, verifica-se o significativo incremento na corrente de fuga. Realmente, o efeito de avalanche e o conseqüente colapso eletrotérmico de uma cerâmica varistora estão associados ao aumento descontrolado de I_{FR} em função do



(a)



(b)

Figura 6. Comportamento da capacidade de absorção de energia em função: a) do grau de densificação do bloco varistor; e b) do tamanho médio de grão da microestrutura do bloco varistor.

tempo, da temperatura e dos ciclos de polarização, bem como à ineficiência na absorção e dissipação de energia, processos estes que apresentam maior probabilidade de ocorrência em dispositivos caracterizados por microestruturas com baixo grau de homogeneidade físico-química, uma vez que a presença de porosidades, camadas intergranulares espessas, proporcionam a existência de zonas microestruturais apresentando diferentes perfis de temperatura e de densidade de corrente, nas quais tem origem o processo degradativo.^(2,4)

4 CONCLUSÃO

Verificou-se que, em geral, os varistores à base de ZnO dopados com terras-raras apresentaram melhores características eletrotérmicas, como resultado de uma maior homogeneidade microestrutural, que os varistores convencionais (baseados no sistema ZnO-Bi₂O₃), exibindo, particularmente, valores de corrente de fuga da ordem da metade dos valores característicos do sistema convencional. O sistema à base de ZnO-Pr₆O₁₁, com menor tamanho médio de partícula, apresentou menor tendência à elevação da componente resistiva da corrente de fuga e maior capacidade de absorção de energia em relação aos demais sistemas estudados.

REFERÊNCIAS

- 1 MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IDA, Y. Non-linear electrical properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, (suppl), p. 94-101, Jan. 1970.
- 2 FRANCO, J. L. **Curso sobre pára-raios: aplicação em redes de distribuição, subestações e linhas de transmissão**. Curitiba: Franco Engenharia, 2000. p. 37-51.
- 3 LAGRANGE, A. Present and future of zinc oxide varistors. In: STEELE, B. C. H. (Ed.). **Electronic ceramics**. Londres: Elsevier, 1991. p. 1-27.
- 4 GUPTA, T.K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, Jul. 1990.
- 5 DUARTE, M.V.S. Síntese e caracterização elétrica e microestrutural de varistores à base de zno dopados com óxidos de terras-raras. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- 6 FERREIRA, F.S. Controle na química de preparação, dispersão e mistura de ingredientes na consolidação de microestruturas de varistores de ZnO. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- 7 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. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. São Paulo: ABC, 2004. [S.n.t.]. 1 CD-Rom. p. 12-24.
- 8 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. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 425-429, May 2005.

Recebido em: 14/12/07

Aceito em: 26/03/08

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 62., 2006, Vitória, ES. São Paulo: ABM, 2007.