



## **ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE VARISTORES OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL**

### **Renata Barbosa**

Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia de Materiais - Av. Aprígio Veloso, 882 - Campina Grande - PB. Bolsista do PIBIC/CNPq/UFPB [renatabarbossa@yahoo.com](mailto:renatabarbossa@yahoo.com).

### **Edson Guedes da Costa**

Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Elétrica - Av. Aprígio Veloso, 882 - Campina Grande - PB - CEP 58 109 970. [edson@dee.ufpb.br](mailto:edson@dee.ufpb.br)

### **Lucianna Gama Fernandes Vieira**

Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia de Materiais - Av. Aprígio Veloso, 882 - Campina Grande - PB - CEP 58 109 970. [lfygama@uol.com.br](mailto:lfygama@uol.com.br)

***Resumo.** Os varistores de óxido de zinco (ZnO) são dispositivos cerâmicos, semicondutores e policristalinos. Eles são compostos de grãos ZnO e fases intergranulares ricas em óxidos metálicos, distribuídas ao longo dos contornos de grãos. Os varistores de ZnO que apresentam características tensão-corrente não lineares. As características elétricas e térmicas dos varistores de ZnO estão associadas a uma microestrutura homogênea e ao controle do tamanho dos grãos cristalinos. Varistores são produzidos a partir de pós de ZnO oriundos do acetato de zinco. Foi utilizada a técnica de produção de suspensões coloidais através do processo de precipitação – centrifugação. Assim, pós-finos à base de ZnO, adequados para fabricação de varistores, foram preparados usando o processo sol-gel. Na rota de preparação, a sinterização foi conduzida em três condições diferentes de temperaturas (1000°C, 1100°C e 1200°C) durante 1, 2 e 3 horas. A análise termogravimétrica (ATG), difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e caracterização elétrica foram feitas nos pós ou nas pastilhas varistoras. Os resultados evidenciam ótimas propriedades varistoras para as pastilhas produzidas através da técnica de sol-gel e sinterizadas na temperatura de 1200°C.*

***Palavras-chave:** Varistores, Sol-Gel, Óxido de zinco.*

## **1. INTRODUÇÃO**

Varistores são dispositivos cerâmicos, semicondutores e policristalinos. A palavra varistor é derivada do termo “variable resistor”. No entanto, os varistores também são conhecidos como: resistores não-lineares, resistores variáveis, supressores de surto e limitadores de tensão. Com a evolução da ciência dos materiais, em 1968 a Matsushita Electric descobriu as características não-lineares de um composto cerâmico à base de óxido de Zinco. Os varistores à base de óxido de zinco apresentam uma alta não-linearidade e características elétricas e térmicas mais aperfeiçoadas.

Atualmente, os varistores de ZnO possuem uma vasta aplicação na engenharia elétrica, sendo comumente utilizado para proteger equipamentos eletrônicos, aparelhos de telecomunicações, equipamentos de informática, industriais, de eletrônica de potência, em pára-raios em linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica. Usualmente o dispositivo de proteção é conectado entre a linha e a terra, com a finalidade de limitar a sobretensão a níveis compatíveis com o isolamento dos outros equipamentos do sistema elétrico.

Os varistores de ZnO são compostos de grãos ZnO e fases intergranulares ricas em óxidos metálicos, distribuídas ao longo dos contornos de grãos. As características dos varistores são fortemente dependentes da composição química e das variáveis de processamento, tais como: tratamento térmico inicial, preparação do pó, tamanho médio das partículas, técnica de compactação, tempo e temperatura de sinterização, responsáveis pela formação da microestrutura característica dos varistores. A mais importante propriedade elétrica dos varistores é a sua característica não linear, densidade de corrente versus campo elétrico ( $J \times E$ ), da qual podem ser analisados diversos parâmetros elétricos. A alta característica não linear associada à alta capacidade de absorção térmica fez o varistor de óxido de zinco ser atrativo para as aplicações elétricas de potência, (Eda, 1989; Costa et al, 1998 e Gupta, 1990).

Os pós de ZnO são muito importantes devido a interessantes propriedades tais como piezoelectricidade, piroelétrica, dielétrica, óptica-acústica, eletro-óptica, fotoeletroquímica, semicondução e propriedades elétricas segundo Chu (2000). Entre outros, vários artigos publicados descrevem métodos para preparação de varistores a base de óxido de zinco, (Hashita et al, 1989; Seitz e Tiffée, 1987; e Sonder et al, 1986).

Os materiais cerâmicos podem ser obtidos utilizando-se os métodos de reação no estado sólido de mistura de pós, fusão / recristalização, e síntese química (precipitação), bem como outros métodos mais sofisticados: Reação de combustão, reações em fase gasosa, “freeze drying”, síntese hidrotérmica, reações em fase líquida não aquosa e método Pechine (ou útratos) e o sol-gel, Sousa (2000).

Uma das principais metas em processamento de pós-cerâmicos é a obtenção de microestruturas uniformes, de alta densidade, com tamanho de grão homogêneo. Dentre as técnicas de obtenção de pós-cerâmicos destaca-se o método sol-gel, em virtude de conduzir à pós com homogeneidade a nível molecular, com distribuição de tamanho de partículas que intensificam a densificação, bem como propiciam a sinterização da cerâmica em temperaturas abaixo daquelas requeridas para os processos convencionais, Jones (1989). No processo sol-gel, moléculas ou partículas coloidais em suspensão, Sol, são misturadas com um líquido em suspensão que provoca a união destes em uma rede tridimensional contínua, chamado Gel.

Com a finalidade da redução de custos na produção de varistores, o objetivo da pesquisa é produzir varistores a partir de pós de ZnO oriundos do acetato de zinco, para tanto, foi utilizada a técnica de produção de suspensões coloidais através do processo de precipitação – centrifugação. Na rota de preparação, a sinterização foi conduzida em três condições diferentes de temperaturas (1000°C, 1100°C e 1200°C) durante 1, 2 e 3 horas. As análises ATG, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e caracterização elétrica foram feitas nos pós ou nas amostras.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia empregada tem como objetivos principais: a produção e a caracterização de pós-cerâmicos para fabricação de varistores usando o método sol-gel; e a caracterização microestrutural e elétrica em função das variáveis de processamento.

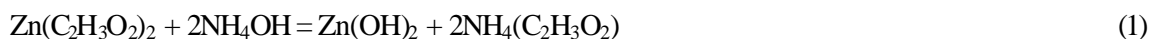
### 2.1 Materiais

O ZnO foi obtido de uma solução preparada a partir do acetato de zinco obtido pelo método sol-gel e os seguintes óxidos: Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), manganês ( $\text{MnO}_2$ ), níquel ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) foram adquiridos da empresa Merck do Brasil. Sendo estudado o seguinte sistema:

97,5 ZnO.1,0 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .0,5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ .0,5 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  .0,5 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (% mol), sinterizado à 1000°C, 1100°C, e 1200°, durante 1, 2 e 3 horas.

### 2.2 Metodologia

A técnica de produção de suspensões coloidais utilizando o processo de precipitação-centrifugação foi escolhida para a obtenção do ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>, pela facilidade de ser realizada. Como o varistor é basicamente de óxido de zinco, este foi preparado a partir do acetato de zinco. As equações de precipitação são as Eq. (1) e (2) seguintes:



Com o excesso de hidróxido de amônio pode ocorrer a formação de compostos solúveis como indica a reação abaixo:



A obtenção do óxido de zinco foi realizada conforme o diagrama de bloco da Fig. (1).

### 2.2.1 Obtenção de ZnO

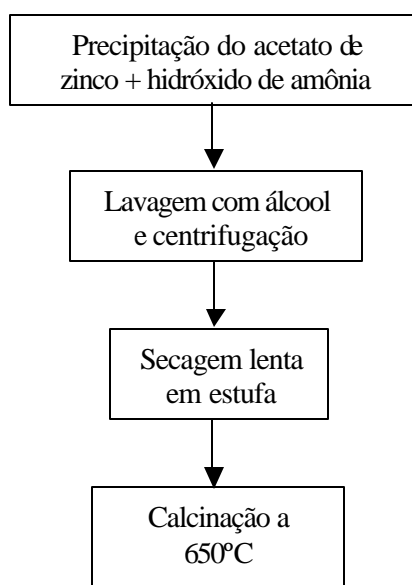


Figura 1 – Diagrama de bloco para a obtenção do ZnO.

Após a obtenção do ZnO pelo método sol-gel, as pastilhas varistoras foram confeccionadas segundo o diagrama de bloco da Fig.(2).

Os pós foram prensados em prensa hidráulica uniaxial em duas etapas, primeiramente duas pré-prensagens a 105 MPa por 1 minuto para a retirada do ar e em seguida uma prensagem a 210 Mpa por 5 minutos para real conformação das pastilhas.

As pastilhas obtidas apresentaram o formato de discos com aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2,2 mm de espessura. Estas pastilhas foram sinterizadas com dois patamares de queima e condições normais de atmosfera, o primeiro patamar a 330°C por 2,5 h e o segundo patamar a 1000°C, 1100°C e 1200°C por 1, 2 e 3 horas.

Em seguida as pastilhas foram lixadas e metalizadas com uma fina camada de prata em suas superfícies basares.

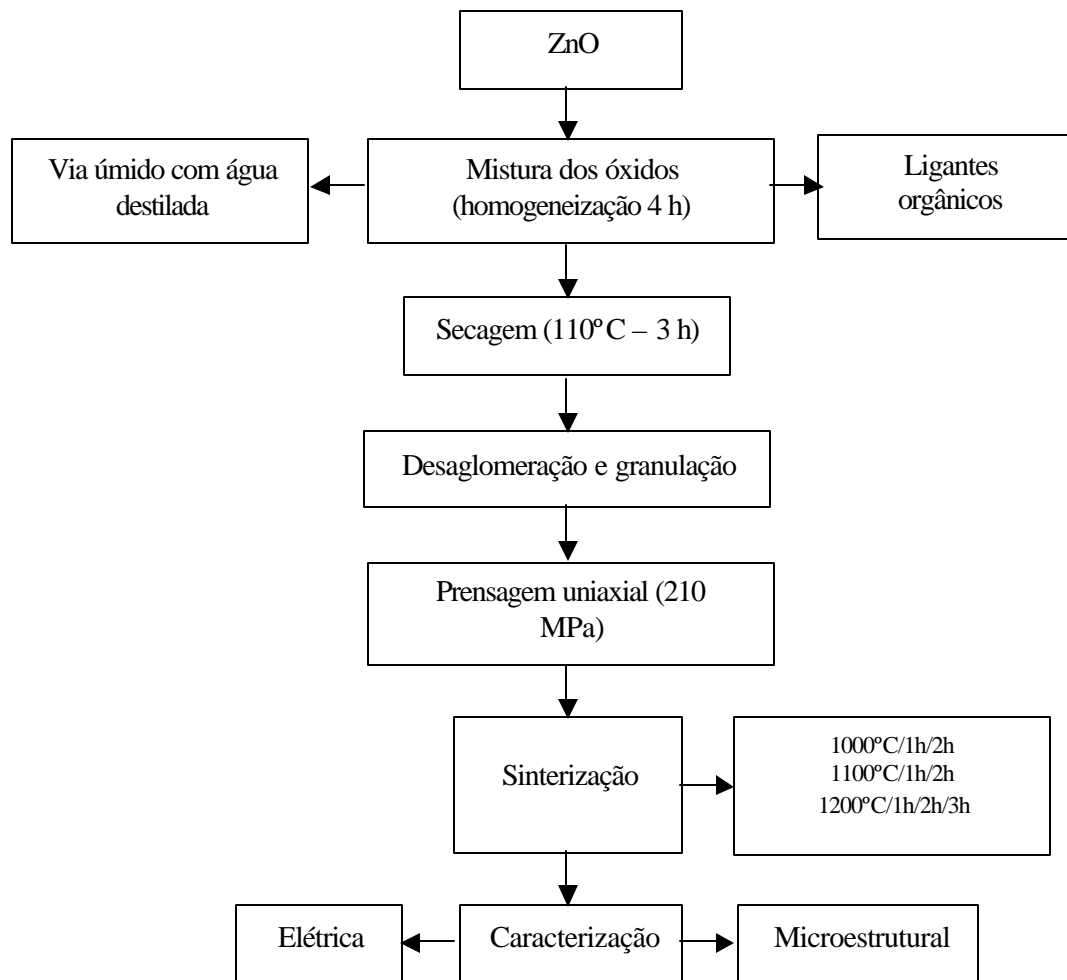


Figura 2 – Diagrama de bloco para confecção das pastilhas varistoras.

## 2.3 Características dos Pós

### 2.3.1 Análise Termogravimétrica

A verificação da estabilidade térmica da preparação do pó foi conduzida por análises termogravimétricas. Uma varredura na faixa de temperatura de 20 a 1000°C foi realizada com medição da perda de massa em uma atmosfera de ar sintético. A varredura simula as mesmas condições encontradas na sinterização. A taxa de aquecimento de 12,50°C/min foi adotada. O sistema de Análises Térmicas, modelo RB-3000-20 foi utilizado.

### 2.3.2 Difração de Raios-x

Os ensaios de difração de Raios X foram realizados nos pós de ZnO obtidos pelo processo sol-gel. Os ensaios foram realizados no laboratório de Cristalografia da Université de Limoges – França. A radiação usada na construção do difratograma foi a  $K\alpha$  do cobre.

### 2.3.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os ensaios de espectroscopia de infravermelho foram realizados nos pós de ZnO obtidos pelo processo sol-gel. O método do brometo de potássio foi utilizado. Os ensaios foram realizados no aparelho Nicolet Avantan 360.

### 2.3.4 Caracterização Elétrica

Os ensaios elétricos têm como objetivo a determinação da curva característica densidade de corrente – campo elétrico com a qual se obtém o coeficiente de não linearidade,  $\alpha$ , e o campo de ruptura,  $E_r$ . Os dados para a construção das curvas características densidade de corrente em função do campo elétrico foram obtidos utilizando-se tensão alternada na frequência de 60 Hz. A variação da tensão foi obtida através de um autotransformador de 5 kVA, associado a transformador de 2 kVA com relação de 220 V / 2000 V. As medições de corrente e tensão foram feitas com um multímetro digital Fluke.

O campo de ruptura,  $E_r$ , foi determinado com o auxílio da curva característica  $J \times E$ . A densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup> foi adotada como referência Gupta (1990).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Caracterização do Pó

#### 3.3.1 Análise Termogravimétrica

A curva de análise termogravimétrica para o pó de ZnO obtido pela síntese é representada na Fig.(3). Uma varredura na faixa de temperatura de 20 a 1000°C foi realizada com medição da perda de massa em uma atmosfera de ar sintético. O gráfico indica uma grande perda de massa, em torno de 46%, na região de 38 a 383°C. Essa perda de massa se deve principalmente a perda de água adsorvida e a pirólise do material orgânico presente no gel.

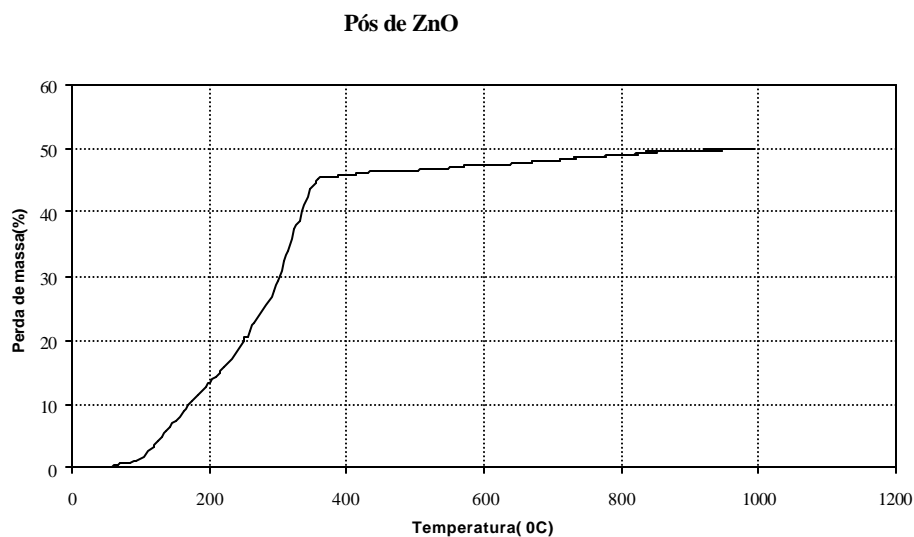


Figura 3 – Análise termogravimétrica.

#### 3.3.2 Difração de Raios-X

Os ensaios de difração de Raios X foram realizados nos pós de ZnO obtidos pelo processo sol-gel, calcinados em temperaturas de 200 a 1000°C que estão ilustrados na Fig.(4). Picos característicos de platina decorrentes da aparelhagem foram observados. No início da calcinação,

nas temperaturas de 200 a 500°C, observa-se uma pequena desorganização cristalina do material, indicando que nessa temperatura ainda se tem material amorfo. Com o aumento da temperatura os picos vão se tornando mais definidos, estreitos o que indica uma maior organização da estrutura e conseqüentemente a obtenção de pós bem cristalinos.

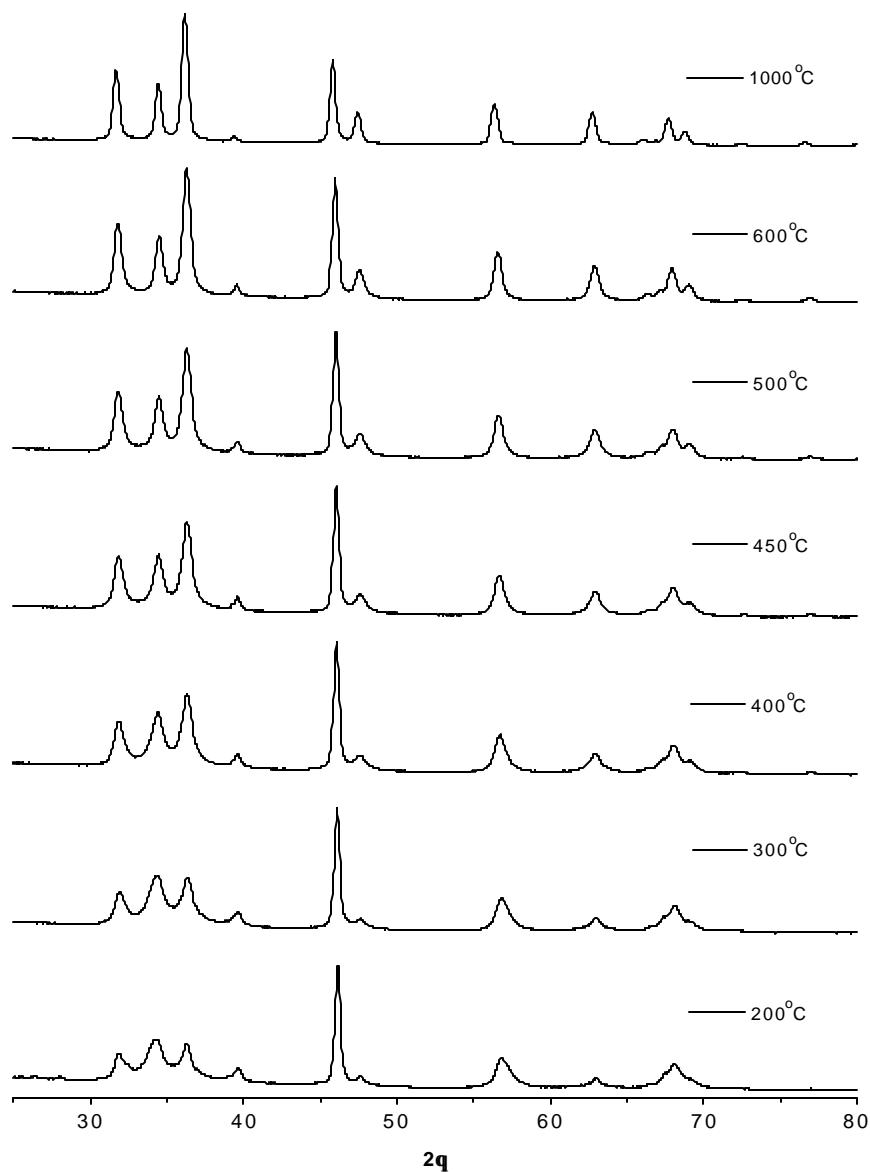


Figura 4 – Difratoograma do ZnO obtido pela precipitação do acetato de zinco.

### 3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os ensaios de espectroscopia de infravermelho foram realizados nos pós de ZnO obtidos pelo processo sol-gel. A Figura (5) mostra o espectro do ZnO obtido através do método em estudo calcinado a 650°C. A figura apresenta duas bandas: em 3503  $\text{cm}^{-1}$ , devido às moléculas de água e grupos OH; e ao redor 438  $\text{cm}^{-1}$ , referente aos modos de estiramento da ligação ZnO, Antunes et al (1993). Ela também apresenta os picos: em 2360  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído às vibrações das

moléculas de  $\text{CO}_2$ ; e o pequeno pico em  $1647 \text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido às frequências vibracionais do grupo acetato.

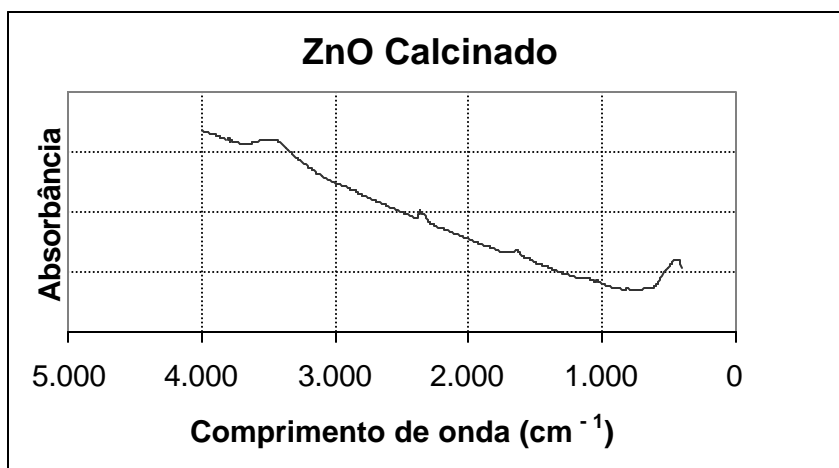


Figura 5– Espectroscopia de Infravermelho do ZnO.

### 3.3.4 Características Elétricas

Os ensaios elétricos têm como objetivo a determinação da curva característica densidade de corrente – campo elétrico com a qual se obtém o coeficiente de não linearidade,  $\alpha$ , e o campo de ruptura,  $E_r$ .

As pastilhas, obtidas pela sinterização nas temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ , não apresentaram propriedades varistoras e impossibilidade na determinação do campo de ruptura. Acredita-se que elas sejam formadas por uma microestrutura de tamanho de grão muito pequeno, causando um elevado número de barreiras de potenciais, exigindo valores elevados de tensão, o que deixaria o varistor sem função. As pastilhas, obtidas pela sinterização na temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , apresentaram boas propriedades varistoras. Para o tempo de sinterização de 1h, o expoente não linear,  $\alpha$ , assume o valor de 15 e o campo de ruptura o valor de  $1220 \text{ V/cm}$ . Para o tempo de 2h,  $\alpha$  assume o valor de 14 e o campo de ruptura  $1014 \text{ V/cm}$  e para o período de 3h,  $\alpha$  corresponde a 16 e o campo de ruptura  $765 \text{ V/cm}$  segundo BARBOSA (2001).

## 4. CONCLUSÃO

Várias pesquisas têm sido motivadas pela grande aplicabilidade dos varistores na proteção de circuitos e de redes elétricas, como supressores de sobretensão, surtos ou transitórios elétricos; pela necessidade da redução de custo; por uma maior eficiência na proteção; por uma maior estabilidade das suas propriedades ao longo do tempo, dentre outros.

Com a finalidade da redução de custos, o objetivo da pesquisa foi obter e caracterizar varistores a partir de pós de ZnO oriundos do acetato de zinco, que apresenta menor custo produção. Para tanto, a técnica de produção de suspensões coloidais através do processo de precipitação – centrifugação foi utilizada.

Os resultados obtidos durante os estudos conduzidos neste trabalho permitem formular as seguintes conclusões:

O ensaio de Análise Termogravimétrica indica que a perda de massa deve-se principalmente a perda de água adsorvida e a pirólise do material orgânico presente no gel;

A análise por difratometria de raios – X do material estudado indica que nas temperaturas iniciais de calcinação ainda se tem material amorfo, mas com o aumento da temperatura de calcinação são obtidos pós-cristalinos;

No método em estudo verificou-se também a perda de material orgânico na calcinação, confirmado pelos espectros de infravermelho;

Através das caracterizações elétricas durante as temperaturas de sinterização de 1000°C e 1100°C, acredita-se que são formadas por uma microestrutura com tamanho de grão muito pequeno, causando um elevado número de barreiras potenciais, exigindo valores elevados de tensão, o que deixaria o varistor sem função. A produção de varistores requer temperaturas acima de 1200°C.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores desejam externar os seus agradecimentos ao PIBIC/CNPq/UFPB pelo financiamento da pesquisa e dedicam este trabalho a Professora Maria Cláudia Silva, inicialmente orientadora do projeto.

## 6. REFERÊNCIAS

- Antunes, A.C., Cerri, J. A., Reane, A., Longo, E e Varela, J., 1993, “Sensores à base de ZnO dopado com Óxido de Zinco”.
- Barbosa, R., 2001, “Efeito do ZnO obtido pelo método sol-gel sobre as propriedades microestruturais e elétricas dos varistores” , Relatório de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq/UFPB.
- Chu, Y., 2000, ” Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method”, *Ceramics International* 26, 733-737.
- Costa, A. C. F. M. et. al, 1998, “Características elétricas do Sistema Varistor ZnO. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. MnO<sub>2</sub> dopado com Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Associação Brasileira de Cerâmica.*, 44 287-288.
- Eda, K., 1989, “Zinc oxide varistors”, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 5-6.
- Gupta, T. K., 1990, “Applications of Zinc Oxide Varistors” *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 7, 1817-1840.
- Hashita, S. et al, 1989, ” Zinc oxide varistors made from powders prepared by amine processing”, *Journal of American Ceramic Society* 72, 338-340.
- Jones, R. W., 1989, “Fundamental Principles of sol-gel technology, the institute of metal”, London.
- Seitz, K. e Tiffée, I., 1987, ” Characterization of varistor-type raw materials prepared by the evaporative decomposition of solution technique”, *American Ceramic Society Bulletin* 66,1384-1388.
- Sonder, E. et al, 1986, ”ZnO varistors made from produced using a urea process”, *American Ceramic Society Bulletin* 65, 665-668.
- Sousa, V. C., 2000, “Síntese de pós por reação de combustão para obtenção de varistores de ZnO”, Tese Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

## PROPERTIES OF VARISTORS OBTAINED FROM SOL-GEL PROCESS

### Renata Barbosa

Federal University of Paraíba - Department of Materials Engineering - Av. Aprígio Veloso,882-Campina Grande-PB. Aluna do PIBIC/CNPq/UFPB [renatabarbosa@yahoo.com](mailto:renatabarbosa@yahoo.com).

### Edson Guedes da Costa

Federal University of Paraíba - Department of Electrical Engineering - Av .Aprígio Veloso, 882 - Campina Grande-PB - CEP 58 109 970. [edson@dee.ufpb.br](mailto:edson@dee.ufpb.br) .



**Lucianna Gama Fernandes Vieira**

Federal University of Paraíba - Department of Materials Engineering - Av .Aprígio Veloso, 882 - Campina Grande-PB - CEP 58 109 970. [lfvgama@uol.com.br](mailto:lfvgama@uol.com.br)

**Abstract.** *varistors Oxide of zinc (ZnO) are polycrystalline semiconductor ceramic devices having nonlinear voltage-current characteristics. They are made from ZnO grains with boundaries surrounded by a high concentration of metal oxides. Their electrical and thermal behavior depends on the microstructure homogeneity and on the control of crystal grain sizes. Varistors are made from ZnO powder obtained from zinc acetate. Here, the Sol-Gel technique was used to obtain the zinc acetate. In the preparation of the samples, the sintering process was carried out at three different temperatures (1000°C, 1100°C and 1200°C) during 1, 2 and 3 hours. The samples were analyzed using the thermo-gravimetric, X-rays diffraction and infrared spectroscopy techniques. Electrical measurements were made to characterize the varistor blocks. The best results were obtained for the sample sintered at 1200°C.*

**Palavras-chave:** *Varistors, Sol-Gel, Zinc oxide.*