

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Thiago Arantes Nogueira

**Efeitos da Temperatura de Operação no Envelhecimento
Artificial de Varistores a Óxido de Zinco por Impulsos de
Alta Corrente de Curta Duração**

Itajubá-MG

Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Thiago Arantes Nogueira

**Efeitos da Temperatura de Operação no Envelhecimento
Artificial de Varistores a Óxido de Zinco por Impulsos de
Alta Corrente de Curta Duração**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Elétrica como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Ciências em Engenharia Elétrica**

**Área de Concentração:
Sistemas Elétricos de Potência**

Orientador: Prof. Dr. Estácio Tavares Wanderley Neto

Coorientador: Prof. Dr. Álvaro Antônio Alencar de Queiroz

Itajubá-MG

Fevereiro de 2017

DEDICATÓRIA

Ao Professor Manuel Luís Barreira Martinez (in memoriam), amigo e mentor, de extrema importância para o desenvolvimento desta pesquisa, mas que nos deixou antes que pudesse colher os frutos da semente aqui plantada. Que a saudade sentida seja sempre atenuada pelas boas lembranças.

RESUMO

Para-raios são equipamentos utilizados na proteção de sistemas elétricos e possuem como elemento ativo na sua atuação os varistores a óxido de zinco. Sua resposta frente a surtos atmosféricos é objeto de estudo de vários trabalhos. Os resultados destes trabalhos em geral têm foco na caracterização elétrica e levaram à idealização da proposta desenvolvida nesta dissertação, na qual algumas amostras envelhecidas por impulsos atmosféricos em laboratório foram selecionadas para uma série de análises físico-químicas visando à identificação das mudanças microestruturais causadas por estas descargas. Escolheu-se amostras submetidas a impulsos de mesma amplitude e buscou-se a verificação dos efeitos da temperatura de operação nestas mudanças. Para o estudo microestrutural, as amostras foram adequadamente preparadas e submetidas às seguintes análises físico-químicas: microscopia ótica por reflexão, para a verificação do processo de preparo e obtenção de uma imagem generalizada da superfície; microscopia eletrônica de varredura, para uma verificação mais detalhada do contorno de grãos e a medição de seus diâmetros; espectroscopia por dispersão de energia, para a análise elementar semiquantitativa dos varistores; ensaio de microdureza Vickers, para a medição da dureza das amostras e difratometria de raios X, para a verificação da estrutura cristalina. Os resultados obtidos permitiram observar as mudanças ocorridas após os impulsos, com foco na caracterização dos materiais, e verificar a influência direta do aumento da temperatura de operação na aceleração do envelhecimento de varistores a óxido de zinco frente a surtos atmosféricos.

Palavras-chave: varistor, ZnO, microestrutura, envelhecimento acelerado, impulsos de alta corrente de curta duração, análises físico-químicas.

ABSTRACT

Surge-arresters are devices used on the protection of electrical systems, making use of zinc oxide varistors as its actuation's active element. Its response when subjected to lightning surges is an object of study of several papers. The results are usually focused on the electrical characterization, and that lead to the idealization of this present work, where some of the aged samples through simulated lightning discharges were selected for a series of physical-chemical analysis in order to identify the microstructural changes caused by those surges. The chosen samples were submitted to surges of the same current amplitude, so that the effects of the temperature could be observed. For so, the samples were accordingly prepared and submitted to the following physical-chemical analysis: optical microscopy by reflection for the verification of the preparation process and obtainment of a general image of the surface, scanning electron microscopy for a more detailed visualization of the grain boundaries and the measurement of its diameter, energy dispersion spectroscopy for the semi quantitative elemental analysis, Vickers micro hardness test to evaluate the hardness of the samples and X-ray diffractometry to analyze the crystalline structure. The obtained results satisfyingly accomplished the objective proposed on this paper, where the influence of increased operation temperature on zinc oxide varistor ageing by lightning surges, with focus on the material characterization, was observed analyzing the different structural changes that occurred on each sample.

Keywords: varistor, ZnO, microstructure, accelerated ageing, short high current impulses, physical chemical analysis.

SUMÁRIO

RESUMO.....	II
ABSTRACT	III
SUMÁRIO	IV
NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	Erro! Indicador não definido.
2.1. Sobretensões	9
2.2. Propriedades elétricas de varistores de potência a ZnO.....	13
2.3. Relação entre microestrutura e propriedades elétricas	14
2.3.1. Níveis e bandas de energia.....	15
2.3.2. Mecanismo de condução: dupla barreira de Schottky	18
2.4. Processo de fabricação	20
2.5. Envelhecimento e degradação.....	21
2.5.1. Polarização das barreiras de potencial	23
3. ENSAIOS ELÉTRICOS DE ENVELHECIMENTO.....	25
3.1. Características dos varistores de potência previamente analisados.	25
3.2. Metodologia de envelhecimento e análise dos varistores	25
3.2.1. Envelhecimento por impulsos de corrente exponenciais	26
3.2.2. Monitoração da corrente de fuga e sua componente resistiva	28
3.3. Definição das amostras a serem analisadas nesta dissertação	30
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	32
4.1. Preparo das amostras	32
4.1.1. Metodologia	32
4.1.2. Análise dos resultados.....	35
4.2. Microscopia ótica de reflexão (MOR)	35

4.2.1. Princípio de funcionamento	36
4.2.2. Análise dos resultados.....	36
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
4.3.1. Princípio de funcionamento	38
4.3.2. Análise dos resultados.....	41
4.4. Análise da Distribuição de Tamanhos de Grão.....	42
4.4.1. Metodologia	42
4.4.2. Análise dos resultados.....	43
4.5. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS).....	45
4.5.1. Princípio de funcionamento	45
4.5.2. Análise dos resultados.....	46
4.6. Ensaio de microdureza Vicker	50
4.6.1. Princípio de funcionamento	50
4.6.2. Análise dos resultados.....	51
4.7. Difratometria de raios X (DRX)	52
4.7.1. Princípio de funcionamento	52
4.7.2. Análise dos resultados.....	54
4.8. Comentários	55
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	59
7. REFERÊNCIAS	60

NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA

BC – Banda de condução

BE – Bandas de energia

BV – Banda de valência

Bi_2O_3 – Óxido de bismuto(III)

CoO – Óxido de cobalto(II)

Cr_2O_3 – Óxido de cromo(III)

DBS – Dupla barreira de Schottky

DRX – Difratometria de raios X

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia

eV – Elétron-volt

FLP – *Fermi-level pinning*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MnO_2 – Dióxido de manganês

MSES – Método de sinterização em estado sólido

MOR – Microscopia ótica por reflexão

NE – Níveis de energia

NF – Nível de Fermi

Sb_2O_3 – Trióxido de antimônio

SEP – Sistemas elétricos de potência

SiC – Carbetto de silício

VOM – Varistor a óxido metálico

ZnO – Óxido de zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação da relação tensão x corrente dos varistores a ZnO e SiC [2]	3
Figura 2. Classificação das sobretensões [33]	10
Figura 3. Cargas induzidas em uma linha de transmissão [37]	10
Figura 4. Propagação dos stepped leaders - disponível em [37].....	11
Figura 5. Forma de onda da tensão de um surto atmosférico [38]	12
Figura 6. Forma de onda da corrente resultante de um surto atmosférico [18].....	12
Figura 7. Curva característica tensão x corrente de um varistor a ZnO [17].....	13
Figura 8. Modelo para a microestrutura da cerâmica de ZnO - adaptado de [7].....	15
Figura 9. Formação de BE através da associação de diversos NE de átomos semelhantes	16
Figura 10. Relação entre BV e BC dos diferentes tipos de materiais [43]	16
Figura 11. Diagrama de BE para os diferentes tipos de semicondutores [40].....	17
Figura 12. Diagrama de energia determinado pelos NE limítrofes	18
Figura 13. Diagrama de energia antes do contato [13].....	19
Figura 14. Diagrama de energia após o contato [13].....	20
Figura 15. Diagrama de energia após a polarização da DBS [13].....	23
Figura 16. Modelo de varistor utilizado	25
Figura 17. Metodologia de envelhecimento frente a impulsos de curta duração [17]..	26
Figura 18. Gerador de impulsos de corrente exponenciais.....	27
Figura 19. Representação simplificada de um varistor.....	28
Figura 20. Circuito para a leitura da corrente de fuga	29
Figura 21. Copo para leitura de corrente de fuga e aplicação de impulsos, com varistor posicionado em seu interior.....	29
Figura 22. Copo para leitura de corrente de fuga e aplicação de impulsos fechado, da maneira em que são realizados os ensaios.....	29
Figura 23. Potência em relação ao número de impulsos aplicados à temperatura ambiente [17].....	30
Figura 24. Potência para os varistores envelhecidos por impulsos de 20 kA.....	31
Figura 25. Etapas de preparo das amostras.....	32
Figura 26. Embutidora utilizada no preparo das amostras	33
Figura 27. Lixadeira utilizada no preparo das amostras	34

Figura 28. Politriz utilizada no preparo das amostras.....	34
Figura 29. Varistor antes (esquerda) e após (direita) o preparo para as caracterizações microestruturais	35
Figura 30. Microscopias óticas com ampliação de 100 vezes das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D)	36
Figura 31. Microscopias óticas com ampliação de 500 vezes das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D)	37
Figura 32. Esquema da varredura do feixe de elétrons – adaptada de [71].....	39
Figura 33. Esquema da produção dos elétrons secundários (ES) e retroespalhados (ERE) através da incidência de um feixe primário (EP) em uma amostra. [71].....	39
Figura 34. Balanço de corrente total em uma amostra irradiada por um feixe de elétrons [71]	41
Figura 35. MEV das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D).....	42
Figura 36. Análise da distribuição do tamanho de grãos em três amostras (identificadas por Z14, Z17 e Z18): amostra submetida a impulso de corrente a 20°C (A), 60°C (B), 80°C (C) e sobreposição das três amostras (D).....	44
Figura 37. Esquema ilustrativo da emissão de raios X com a representação em NE [77]	45
Figura 38. Detector de raios X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) [78]	46
Figura 39. Mapeamento feito por EDS das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D)	47
Figura 40. Histogramas obtidos por EDS das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D)	49
Figura 41. Detalhes do ensaio de micro dureza Vicker [84]	50
Figura 42. Análise da dureza para os varistores antes da aplicação dos impulsos (ZnO), após impulsos a 20°C (ZnO20), 60°C (ZnO60) e 80°C (ZnO80)..	52
Figura 43. Difração de raios X por planos de átomos [88].....	53
Figura 44. Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X [88]	54
Figura 45. Padrões de DRX das amostras antes do envelhecimento (C) e após os impulsos a 20°C (A), 60°C (B) e 80°C (D).	55

1. INTRODUÇÃO

As tensões normais de operação não causam estresses prejudiciais à isolação dos sistemas elétricos de potência (SEP) caso tenha sido corretamente dimensionada. Geralmente, problemas nestes níveis de tensão ocorrem apenas em condições especiais, como degradação do material da isolação ao longo dos anos em operação (devido à presença de poluição, umidade excessiva e radiação UV), uso de material de baixa qualidade, falhas no processo de produção e atos de vandalismo [1].

Porém, os SEP estão suscetíveis a sobretensões, que podem ter origem interna ou externa ao sistema. As sobretensões de origem interna estão relacionadas às mudanças nas condições de operação do sistema, como manobras de chaveamento, falha no sistema e flutuações na geração ou na carga, enquanto as sobretensões de origem externa estão relacionadas à incidência de descargas atmosféricas e são independentes da tensão do sistema [2].

Associadas a essas sobretensões, ocorrem elevações de corrente que, a exemplo de uma descarga atmosférica, podem chegar a valores de dezenas de quiloampéres. São valores que causariam grandes danos ao sistema caso não houvesse a atuação de algum dispositivo de proteção para evitar que estas sobretensões atingissem seus equipamentos.

Assim, em SEP, um dos equipamentos instalados para atuar na proteção do sistema é o para-raios. Sua função é de reduzir o nível da sobretensão a valores compatíveis com a suportabilidade do sistema e escoar as sobrecorrentes à terra, protegendo assim os diversos equipamentos que compõem uma subestação de potência ou simplesmente um único transformador instalado em poste [2].

O funcionamento dos para-raios é ditado pelos componentes que compõem sua parte ativa: os varistores. A palavra varistor é um acrônimo entre “*variable*” (variável, em inglês) e “resistor” [3]. Trata-se de um resistor cuja relação entre tensão e corrente é variável de acordo com o nível de tensão a que é submetido: linear de alta resistividade a tensões normais de operação, linear de baixa resistividade quando submetido a tensões elevadas e campos elétricos intensos e uma relação não linear, de transição, entre estes dois comportamentos [4]. Desta forma, tem-se a passagem de corrente de fuga de baixa amplitude quando o para-raios está sob

tensão nominal, mas alta condução de corrente e valor de tensão residual dentro da suportabilidade do sistema diante da ocorrência de uma sobretensão.

Os primeiros para-raios modernos utilizavam varistores à base de carboneto de silício (SiC) como elementos ativos [2]. Estes para-raios possuem um invólucro de porcelana que acomoda não somente os varistores, mas também centelhadores posicionados em série. Os centelhadores são necessários devido ao fato de os varistores a SiC possuírem um baixo coeficiente de não linearidade, de forma que conduziriam correntes na ordem das centenas de amperes caso fossem submetidos à tensão de operação na ausência destes centelhadores.

Como a passagem da corrente pelo para-raios durante uma descarga atmosférica é acompanhada pelo rápido aquecimento dos varistores e do ar existente dentro do invólucro de porcelana, havia a necessidade de se instalar uma válvula de alívio de pressão para que este invólucro não se fragmentasse devido à incidência de uma descarga atmosférica.

Até a década de 1960, o óxido de zinco (ZnO) possuía aplicações em diversas áreas da indústria, desde aplicações na medicina [5] à produção de borracha [6]. Mas foi apenas no final da década de 1960 que sua aplicação como varistores a óxido metálico (VOM) foi observada.

A descoberta da aplicação do ZnO na produção de VOM foi feita por MATSUOKA em julho de 1967. Na época, MATSUOKA era funcionário da Matsushita Electric Co., em Osaka, Japão, que requisitou a ele o desenvolvimento de um novo material com propriedades não lineares superiores. Sua descoberta representaria o fim do domínio dos varistores a SiC, especialmente na produção de para-raios. Seu primeiro trabalho sobre sua descoberta foi publicado em 1971, no qual foram estudadas as propriedades não lineares dos VOM [7].

O ZnO possui um coeficiente de não linearidade superior ao do SiC, de forma que a condução de corrente pelo para-raios a ZnO submetido à tensão de operação é limitada a poucos microampères, dispensando o uso de centelhadores em série. Ainda assim, em projetos específicos, especialmente em linhas de transmissão, alguns para-raios a ZnO são instalados com estes centelhadores [8]. A comparação da relação entre tensão e corrente dos varistores para estes dois materiais é mostrada na Figura 1.

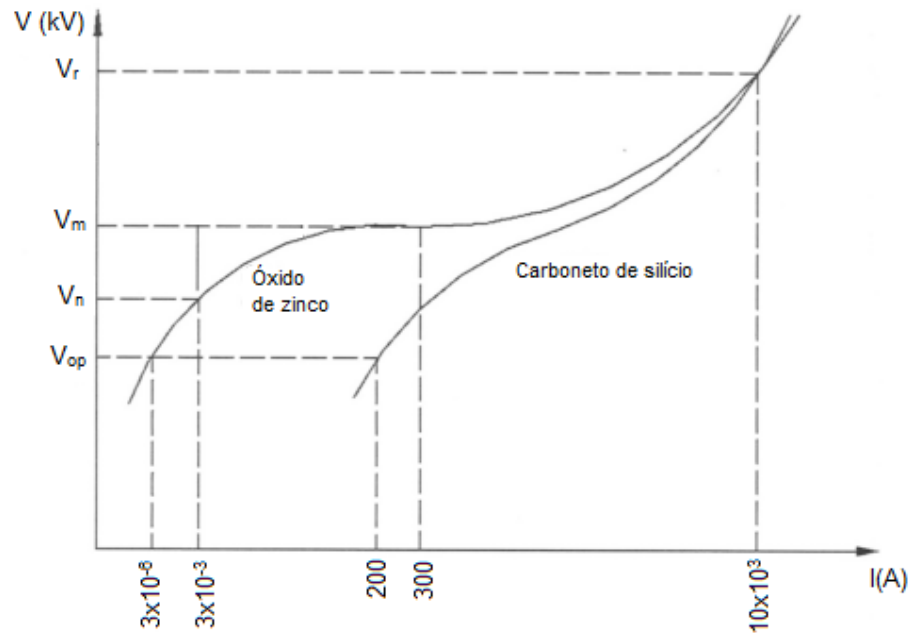


Figura 1. Comparação da relação tensão x corrente dos varistores a ZnO e SiC [2].

Sendo:

- V_r : Tensão residual de descarga;
- V_m : Tensão de manobra;
- V_n : Tensão nominal;
- V_{op} : Tensão de operação.

Assim, apesar de ainda existirem projetos de para-raios a ZnO com invólucros cerâmicos [9], estes invólucros vêm sendo gradativamente substituídos por outros do tipo polimérico, mais leves e que não apresentam os mesmos riscos de fragmentação oferecidos pelo material anterior. Além disso, apresentam vantagens na sua aplicação em regiões com altos índices de poluição. Isso porque, além do melhor comportamento do material sob estas condições, há pouco espaço vazio em seu interior, de forma que não ocorre a penetração de poluição e umidade e a consequente formação de descargas parciais, como ocorre nos invólucros cerâmicos [2].

Em função de suas vantagens, desde a década de 1970, o ZnO tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, com trabalhos focados em diversas características da sua aplicação em VOM, como os efeitos das variáveis do processo de fabricação e de diferentes aditivos nas características não lineares dos varistores [7, 10, 11], o desenvolvimento de modelos baseados em seu mecanismo de condução [12, 13], a degradação por radiação UV e poluição [14] e frente

a diferentes solicitações, como envelhecimento em frequência industrial e frente a surtos elétricos [15, 16].

Esta última abordagem foi utilizada em um trabalho prévio realizado no Laboratório de Alta Tensão Professor Manuel Luís Barreira Martinez da Universidade Federal de Itajubá (LAT-EFEI), no qual foi desenvolvido um método de envelhecimento dos VOM frente a impulsos elétricos de curta duração para o estudo da degradação dos varistores submetidos a impulsos de diferentes amplitudes a diferentes temperaturas iniciais [17].

A metodologia do trabalho desenvolvido por SALLES [17] consiste na aplicação de impulsos de curta duração definidos por norma [18], seguida da leitura da componente resistiva da corrente de fuga. Este procedimento foi realizado sucessivas vezes, e observou-se, entre outros resultados, que a temperatura do varistor no momento da aplicação do impulso tem influência direta na sua corrente de fuga, de forma que maiores temperaturas resultavam em maiores valores de corrente.

Este resultado motivou a pesquisa apresentada na presente dissertação, em que foram aleatoriamente escolhidas algumas amostras de VOM envelhecidas por SALLES [17] no LAT-EFEI para o estudo dos efeitos da temperatura de operação no seu envelhecimento quando submetidos a impulsos atmosféricos.

Dando continuidade ao trabalho de SALLES [17], o objetivo desta pesquisa é a realização de uma série de análises físico-químicas nos varistores escolhidos para a avaliação dos efeitos que a temperatura tem sobre a microestrutura do varistor no momento da aplicação do impulso. Foram feitas as seguintes análises sobre os VOM: microscopia ótica de reflexão (MOR), microscopia eletrônica por varredura (MEV), análise da distribuição do tamanho de grãos, espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), ensaio de microdureza Vicker e difratometria de raios X (DRX).

Os varistores escolhidos foram preparados a fim de se adequar as dimensões e a superfície do material às análises. Este processo foi realizado nas seguintes etapas: fragmentação dos varistores, embutimento em baquelite, lixamento, polimento e ataque químico.

Preparadas as amostras, estas foram submetidas à MOR, que utiliza um conjunto de lentes para a formação de uma imagem através da reflexão da luz incidente sobre a amostra. Esta análise foi realizada para a verificação do resultado do preparo das amostras, de forma que

se o resultado não fosse satisfatório, isto é, se o contorno de grãos não estivesse bem definido, as amostras deveriam ser novamente lixadas, polidas e submetidas ao ataque químico.

Depois de observado o correto preparo das amostras, elas foram submetidas à MEV, que utiliza um feixe de elétrons para a formação de imagens mais nítidas e com ampliações maiores do que a MOR. Com as imagens obtidas, foi possível se fazer a análise da distribuição do tamanho de grãos das amostras, visando à determinação da homogeneidade entre elas.

No equipamento onde é realizada a MEV há acoplado o acessório de EDS, que também utiliza feixes de elétrons, mas tem a capacidade de detectar a energia da radiação emitida pela amostra de forma a determinar sua composição química. Busca-se assim identificar as diferenças entre a composição química das amostras analisadas após o envelhecimento.

O ensaio de microdureza Vicker foi utilizado para a análise da dureza das amostras. Assim, é possível detectar se houve mudanças neste aspecto, especialmente devido a perfurações que possam ocorrer após a incidência do impulso de corrente. Por último, a DRX foi utilizada para a análise da estrutura cristalina da amostra, conforme o princípio da Lei de Bragg, que rege o fenômeno físico da difração.

A presente dissertação foi dividida em seis capítulos, incluindo esta introdução, para a discussão do tema abordado. O Capítulo 2 faz citação a outros trabalhos relacionados aos VOM que contribuíram não só para a aquisição de conhecimento necessário para a redação deste trabalho, mas também para o desenvolvimento dos VOM ao longo dos anos, aprimorando sua funcionalidade, propondo modelos para sua representação e estudando os mecanismos envolvidos na sua degradação.

Além disso, o segundo capítulo traz o desenvolvimento teórico sobre pontos importantes na redação desta dissertação. Inicia-se abordando as características das sobretensões, com foco nos surtos de curta duração utilizados no envelhecimento das amostras. Em seguida, discorre-se sobre as propriedades elétricas dos VOM, aprofundando nas relações microestruturais que regem seu funcionamento. Na sequência, aborda-se o processo de fabricação dos varistores, que possui relação direta com seu funcionamento; encerra-se o capítulo analisando os mecanismos envolvidos no envelhecimento e na degradação dos varistores.

O Capítulo 3 aborda o processo de envelhecimento realizado anteriormente no LAT-EFEI [17], explicando suas etapas e expondo os motivos que levaram à escolha das amostras utilizadas nesta dissertação.

No Capítulo 4 são mostradas as técnicas de caracterização microestrutural utilizadas neste trabalho (MOR, MEV, análise do contorno de grãos, EDS, ensaio de microdureza Vicker e DRX). Explica-se os princípios envolvidos na realização de cada etapa, bem como a apresentação dos resultados obtidos em cada uma delas.

O Capítulo 5 é reservado à disposição das considerações finais desta dissertação. Discute-se e relaciona-se os resultados obtidos nas análises microestruturais feitas no capítulo anterior.

A exposição das perspectivas futuras após a realização deste trabalho é feita no Capítulo 7, enquanto as referências bibliográficas utilizadas na dissertação são apresentadas no Capítulo 8.

2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

A descoberta das propriedades não lineares do ZnO foi feita por MATSUOKA em 1967, sendo seu primeiro trabalho publicado em 1971 [7], no qual foram analisadas a influência de diferentes concentrações de cinco óxidos utilizados como dopantes – Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO e Cr_2O_3 – e diferentes temperaturas de sinterização – de $950\text{ }^\circ\text{C}$ a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ – em grandezas como o coeficiente de não linearidade do varistor e seu tamanho médio de grãos.

Foram obtidas conclusões importantes para a definição de pontos de partida para estudos subsequentes. Observou-se que a temperatura de sinterização possui uma relação direta com o coeficiente de não linearidade, em que se aumentando o primeiro há também o aumento do segundo. Porém, a temperatura de sinterização não pode chegar a $1450\text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que isto resulta na evaporação dos dopantes.

Quanto aos dopantes mencionados, observou-se que a mistura dos diferentes óxidos forma uma camada entre os grãos de ZnO. O trabalho de MATSUOKA [7] sugere que o Bi_2O_3 seja o principal responsável pelo aumento do coeficiente de não linearidade do varistor, sendo que a adição de outros óxidos forma uma mistura que não permite que o Bi_2O_3 evapore a temperaturas acima da sua temperatura de evaporação original, por volta de $1250\text{ }^\circ\text{C}$.

Descobriu-se também a influência do Sb_2O_3 no controle do tamanho de grãos do varistor, uma vez que as amostras sinterizadas com este dopante apresentaram grãos de menor diâmetro que as demais. Como a propriedade não linear do varistor é fruto de diversas relações entre grão e camada intergranular, um menor tamanho médio de grãos resulta em maior coeficiente de não linearidade.

Desde então, após observado o potencial das propriedades não lineares do ZnO, diversos estudos foram realizados visando a compreensão e o aprimoramento de sua funcionalidade. Foram analisados os efeitos do processo de fabricação, avaliando as diferenças obtidas com diferentes temperaturas finais e diferentes rampas de aquecimento e resfriamento durante a sinterização [19, 20] e os efeitos de diferentes técnicas de moagem [21]. Estudou-se também as influências de diversos dopantes, com diferentes combinações e concentrações nas propriedades não lineares dos varistores [11, 20].

MATSUOKA atribuiu corretamente à matriz intergranular a responsabilidade sobre o comportamento não linear dos varistores a ZnO, porém não propôs um modelo completo do seu mecanismo de condução.

Foi em 1977 que BERNASCONI. et al. [12] propuseram o primeiro modelo para o mecanismo de condução semelhante ao que se sabe nos dias atuais. BERNASCONI et. al. sugeriram que o comportamento não linear dos varistores a ZnO era regido pela formação de uma dupla barreira de Schottky (DBS) nas fronteiras entre grãos, com os grãos de ZnO apresentando o comportamento de semicondutores tipo-n e a matriz intergranular apresentando o comportamento de semicondutores tipo-p.

Este modelo foi então sendo modificado e aprimorado em diversos trabalhos ao longo dos anos, com estudos aprofundados no equacionamento das energias envolvidas nas DBS e métodos de manipulação para se aprimorar as propriedades não lineares dos VOM [13, 22].

Após a descoberta das propriedades não lineares do ZnO por MATSUOKA e o início do desenvolvimento de diversas pesquisas sobre as características dos VOM, outro aspecto passou a receber atenção especial dos pesquisadores a partir do fim da década de 1970 e início da década de 1980: os mecanismos envolvidos na degradação destes varistores [15, 23]. Porém, apesar de diversos estudos terem sido realizados a respeito da degradação em diferentes metodologias de envelhecimento, pouca atenção se dá às mudanças microestruturais dos varistores, de forma que o foco da maioria dos trabalhos é a observação do comportamento da corrente de fuga e das modificações da relação entre tensão e corrente dos VOM envelhecidos [15, 24 - 27].

As observações quanto às mudanças microestruturais muitas vezes são feitas na forma de constatações a respeito das modificações das DBS devido à observação de polarização dos varistores nos ensaios de caracterização elétrica e suposições de suas possíveis causas [26, 27]. Análises dos efeitos da degradação na microestrutura dos varistores são realizadas especialmente em estudos de envelhecimento frente a impulsos de corrente, onde observa-se a formação de poros no VOM devido a estas descargas, sejam elas aplicadas em laboratório ou simuladas por programação [28, 29].

Em contrapartida, encontram-se análises físico-químicas em estudos de sinterização de novos varistores, nos quais normalmente se segue a caracterização elétrica das amostras [20, 30 - 32]. O que se observa então é a pouca correlação entre as metodologias, ou seja, pouco foco na análise físico-química dos efeitos envolvidos na degradação dos VOM.

Desde a descoberta de suas propriedades não lineares, os VOM representam uma fonte extremamente ampla de possibilidades de estudo e pesquisa. Todos os resultados obtidos foram importantes no aprimoramento do material e na sua difusão nas mais diversas aplicações da engenharia elétrica, especialmente na proteção de sistemas elétricos de potência nos quais são empregados como a parte ativa dos para-raios.

Em uma destas pesquisas, SALLES [17] desenvolveu uma metodologia para a análise do envelhecimento de VOM frente a surtos atmosféricos. Algumas das amostras foram então selecionadas para o estudo dos efeitos da temperatura de operação nas suas propriedades microestruturais.

Para a compreensão dos fenômenos envolvidos nos ensaios e análises relativos a esta dissertação é preciso se familiarizar com alguns conceitos. É importante se conhecer as características das sobretensões às quais os sistemas elétricos de potência estão suscetíveis, em especial as descargas atmosféricas, que têm relação direta com a metodologia utilizada no envelhecimento dos varistores estudados neste trabalho.

Além disso, o conhecimento das propriedades elétricas dos VOM, seus comportamentos de condução em diferentes níveis de tensão e os princípios envolvidos neste comportamento tornam possíveis as interpretações dos resultados dos ensaios elétricos e físico-químicos. Sabe-se que as propriedades elétricas possuem relação direta com o processo de produção, como a temperatura de sinterização e a adição de diferentes óxidos dopantes para a formação da matriz intergranular.

Por fim, deve-se compreender o processo de degradação dos varistores, suas causas e consequências na microestrutura que levam à mudança de suas propriedades elétricas, muitas vezes culminando na perda total de sua não linearidade.

2.1. Sobretensões

As sobretensões em um sistema podem ser de diferentes amplitudes e diferentes durações. Pertinentes à atuação dos para-raios, destacam-se dois tipos: as oriundas de impulsos atmosféricos e as resultantes de operações de chaveamento. A relação entre amplitude e duração dos diferentes tipos de sobretensão está representada na Figura 2.

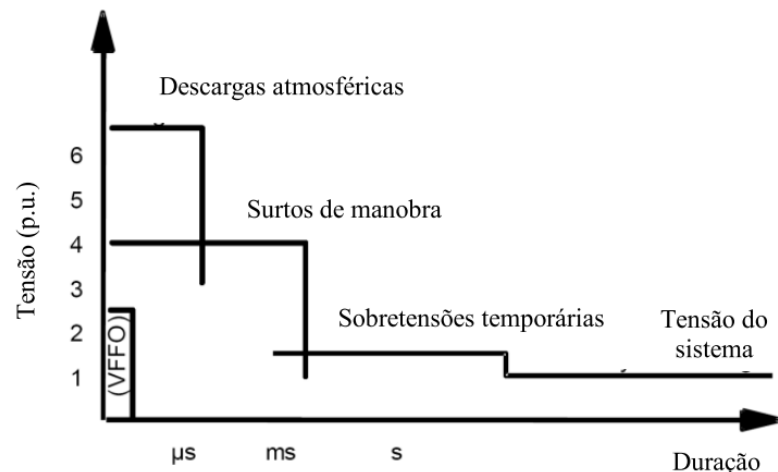


Figura 2. Classificação das sobretensões [33].

Existem quatro tipos de descargas atmosféricas: as que ocorrem no interior de uma nuvem, entre duas nuvens, de uma nuvem para o solo ou do solo para a nuvem [34]. Aquelas que atingem os SEP são principalmente as que acontecem da nuvem para o solo e possuem polaridade negativa em aproximadamente 90% das incidências [34, 35], e serão analisadas com mais detalhes.

O raio de polaridade negativa é uma descarga elétrica na forma de uma centelha ou *flash*, que tem origem em uma nuvem carregada, na qual as cargas negativas se localizam na parte inferior da nuvem, onde as temperaturas atingem -5°C , e as cargas positivas localizadas acima, onde a temperatura atinge -20°C [36]. A Figura 3 mostra uma nuvem carregada, e as cargas induzidas por ela em uma linha de transmissão.

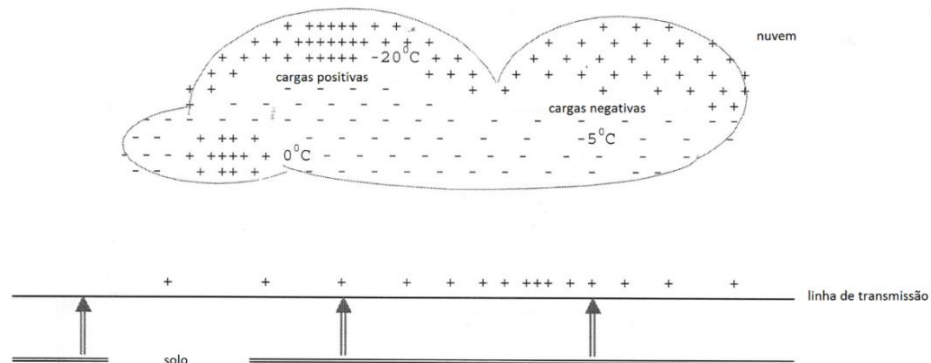


Figura 3. Cargas induzidas em uma linha de transmissão [37].

Campos elétricos de até 1000 V/m existem no centro de uma nuvem bipolar, onde cargas de aproximadamente 20 C são separadas por distâncias de cerca de 3 km , indicando que a diferença de potencial entre as cargas pode estar na faixa de 100 MV a 1000 MV . Isso faz com

que a energia dissipada em um raio seja na ordem de 1000 MJ a 10000 MJ, em sua maioria no aquecimento da coluna de ar envolvendo a descarga, a uma temperatura de aproximadamente 15000 °C em alguns microssegundos [37].

Quando uma nuvem como essa se move sobre a superfície da Terra, uma carga oposta é induzida no solo abaixo, acompanhando o movimento da nuvem. Uma descarga inicial, ou um caminho de ar ionizado (*leader*), surge a partir da região com carga negativa da nuvem (Figura 4 (A)). Estes *leaders* progredem gradativamente em direção ao solo, em passos (*stepped leader*) de até 50 m. Durante o caminho podem ocorrer ramificações e o tempo para que os passos se aproximem do solo é relativamente grande (na casa de centenas de milissegundos) (Figura 4 (B)). Assim que estes passos se aproximam do solo, a presença das cargas opostas potencializa o campo elétrico, que é maior em árvores e construções altas. Se o campo for forte o suficiente, um caminho com cargas positivas pode se formar a partir do ponto no solo (Figura 4 (C)) e fechar o gap restante (Figura 4 (D)), e assim uma corrente de neutralização flui através do caminho ionizado entre estes pontos [36].

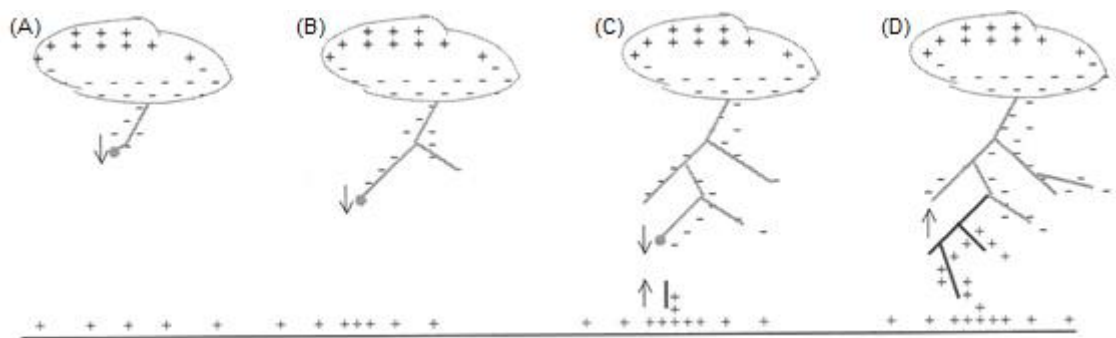


Figura 4. Propagação dos “stepped leaders” [37].

A incidência de raios no sistema irá induzir um aumento súbito de tensão na linha, gerando ondas que irão percorrê-la, podendo danificar a isolação do sistema, uma vez que atingem amplitudes de vários quilovolts a megavolts.

Diversos experimentos e medições mostram que os impulsos atmosféricos são caracterizados por uma forma de onda de curto tempo de subida, que pode variar de frações de um microssegundo a algumas dezenas de microssegundos, e um tempo de cauda mais lento, variando entre dezenas e centenas de microssegundos.

A forma de onda padrão da tensão de um impulso atmosférico, definido por norma [38], utilizada para a realização de ensaios em laboratório, possui um tempo de frente de 1,2 μ s e tempo de cauda de 50 μ s e está ilustrada na Figura 5, com as respectivas marcações de tempo.

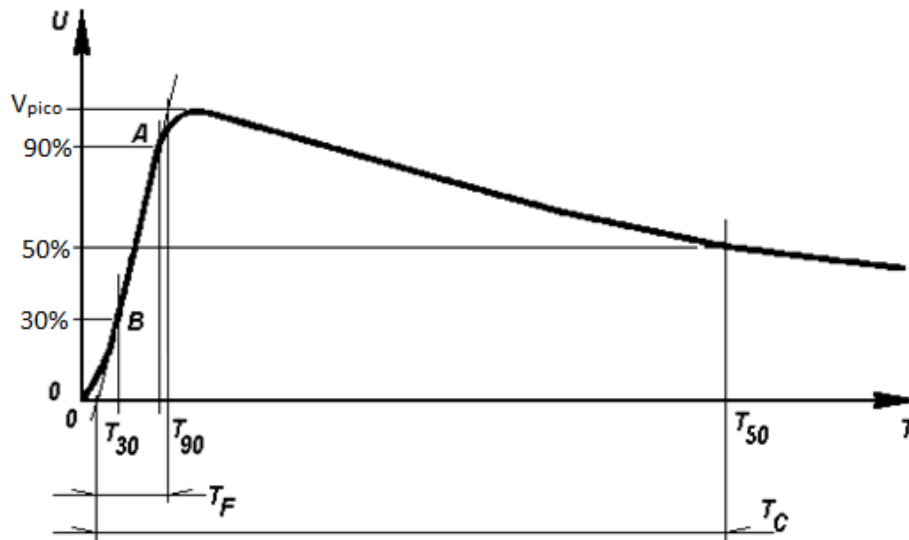


Figura 5. Forma de onda da tensão de um surto atmosférico [38].

Sendo:

- T30: instante em que a tensão atinge 30% de seu valor de pico durante a rampa de subida;
- T90: instante em que a tensão atinge 90% de seu valor de pico durante a rampa de subida;
- T50: instante em que a tensão atinge 50% de seu valor de pico durante a rampa de descida;
- TF: tempo de frente, equivalente a $1,67 * (T_{90} - T_{30}) = 1,2 \mu\text{s}$;
- TC: tempo de cauda; equivalente ao tempo entre o início virtual da curva e o momento em que a tensão atinge, na cauda, 50% de seu valor de pico = $50 \mu\text{s}$.

Quando o para-raios é submetido a um surto atmosférico com essas características, a corrente que escoar por ele possui forma de onda semelhante à representada pela Figura 6.

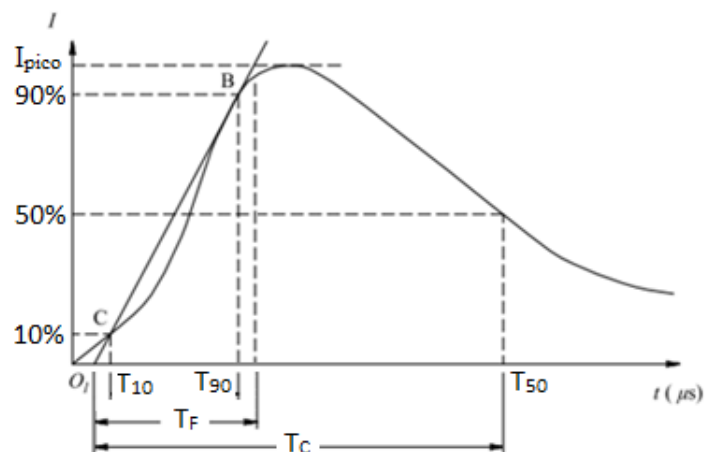


Figura 6. Forma de onda da corrente resultante de um surto atmosférico [18].

Sendo:

- T90: instante em que a corrente atinge 90% de seu valor de pico durante a rampa de subida;
- T10: instante em que a corrente atinge 10% de seu valor de pico, durante a rampa de subida;
- T50: instante em que a corrente atinge 50% de seu valor de pico durante a rampa de descida;
- TF: tempo de frente, equivalente a $1,25 * (T_{90} - T_{10})$;
- TC: tempo de cauda; equivalente ao tempo entre o início virtual da curva e T50.

Por norma [18], são utilizados impulsos de corrente nas formas $(T_F/T_C) 4/10 \mu\text{s}$ ou $8/20 \mu\text{s}$, as quais podem ser reproduzidas em laboratório por meio de geradores especiais, como será detalhado no Capítulo 4.

2.2. Propriedades elétricas de varistores de potência a ZnO

Os VOM são materiais cerâmicos que apresentam diferentes comportamentos de condução de corrente de acordo com o nível de tensão a que são submetidos. Este comportamento pode ser dividido em três regiões como ilustra a Figura 7.

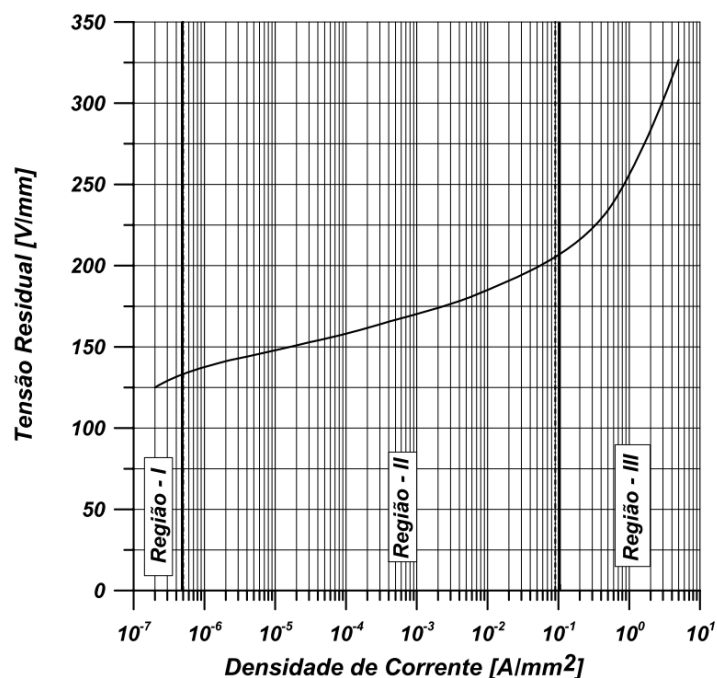


Figura 7. Curva característica tensão x corrente de um varistor a ZnO [17].

A baixas tensões, os varistores se comportam como materiais ôhmicos de alta resistividade, com uma relação linear entre tensão e corrente. Esta relação é válida nas

condições normais de operação do varistor sob tensão nominal, e corresponde à “*Região – I*” da Figura 7. Entretanto, acima de um valor de tensão denominado “tensão de chaveamento”, que varia de acordo com as dimensões e composição do varistor, esse comportamento se altera e a resistividade aparente do varistor deixa de ser constante. Na “*Região – II*”, o comportamento da corrente com a tensão em um varistor passa a ter uma nova relação, determinada pela Equação (1) [22]:

$$I = k V^\alpha \quad (1)$$

A constante k é dependente do material do qual é feito o varistor. O expoente α é chamado de coeficiente de não linearidade, que determina como a corrente aumenta com a tensão aplicada. Tomados dois pontos na região não linear, o coeficiente α pode ser determinado pela Equação (2) [7, 12, 39]:

$$\alpha = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (2)$$

Na Equação (2), V_1 e V_2 são os valores de tensão para os valores de corrente I_1 e I_2 , respectivamente.

Na “*Região – III*”, que representa o comportamento dos varistores frente a surtos de alta tensão, a resistividade aparente do varistor torna-se extremamente pequena, tornando-o altamente condutivo, fazendo com que cada pequeno acréscimo no valor de tensão resulte em um elevado acréscimo no valor da corrente conduzida.

Para compreender o motivo dos diferentes comportamentos apresentados pelos VOM, é necessário analisar sua microestrutura, e os efeitos das interações entre grãos de ZnO e matriz intergranular nas propriedades elétricas do varistor.

2.3. Relação entre microestrutura e propriedades elétricas

Um modelo da microestrutura de um VOM, mostrando a disposição homogênea e ideal de grãos com camadas intergranulares ao longo de todo o corpo cerâmico, está representado na Figura 8.

Os eletrodos têm a finalidade de distribuir uniformemente a carga sobre toda a superfície do varistor. Assim, durante o escoamento de corrente, ela percorrerá várias junções entre grãos de zinco e camadas intergranulares através do varistor.

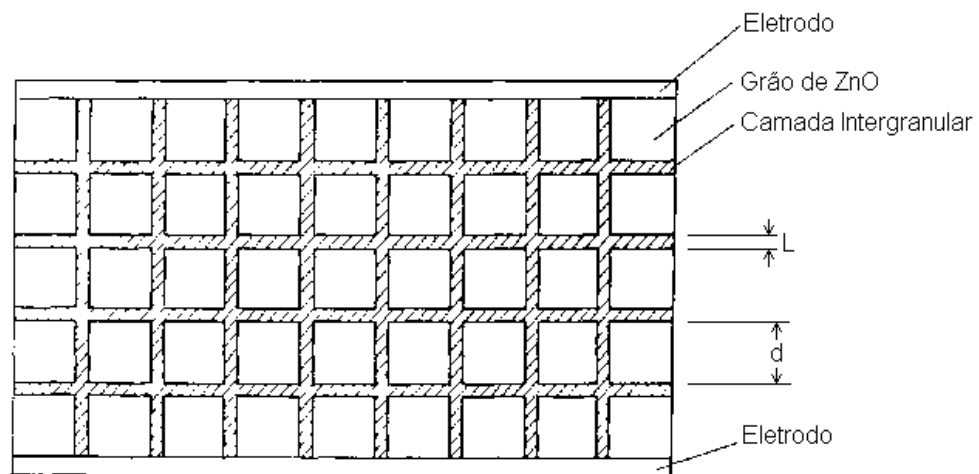


Figura 8. Modelo para a microestrutura da cerâmica de ZnO. Adaptado de [7].

Em [7], MATSUOKA propôs a ideia de que a condução de corrente dos varistores era determinada pelo fluxo de cargas espaciais presentes na matriz intergranular, partindo da suposição de que esta, por ser formada por diversos óxidos, possuía diversas vacâncias em sua estrutura. Em seguida, diversos estudos a respeito dos mecanismos de condução dos VOM aperfeiçoaram a ideia proposta por MATSUOKA e determinaram que a condução é regida pelos conceitos de DBS.

Portanto, para a compreensão dos mecanismos de condução dos VOM, é necessário se familiarizar com os conceitos de Níveis de Energia (NE), Bandas de Energia e Barreiras de Schottky.

2.3.1. Níveis e bandas de energia

Na estrutura atômica há NE associados a cada elétron em órbita. Quanto mais longe o elétron estiver do núcleo, maior seu NE. Porém, quando diversos átomos se reúnem na formação de uma estrutura cristalina, a interação entre estes átomos resulta em um ligeiro deslocamento entre os NE comuns entre eles [40].

Desta forma, ao invés de existirem níveis discretos de energia como ocorre em átomos livres, a associação entre vários átomos semelhantes resulta na formação de uma área no diagrama de energia composta pela sobreposição dos diferentes NE individuais [41]. Estas áreas formadas no diagrama são chamadas de Bandas de Energia (BE), ilustradas na Figura 9, que são cruciais para a compreensão do processo de condução elétrica.

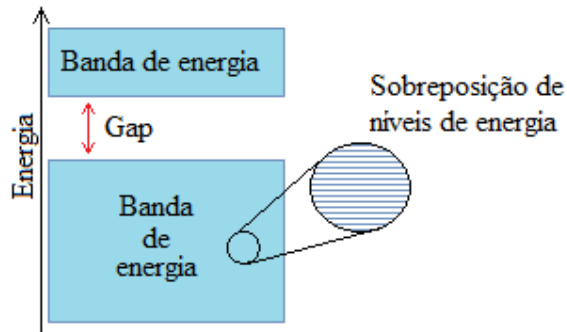


Figura 9. Formação de BE através da associação de diversos NE de átomos semelhantes.

As propriedades elétricas dos materiais estão diretamente relacionadas à BE mais externa do material, ou seja, a BE formada pelos elétrons da camada de valência, denominada banda de valência (BV).

A condução de corrente elétrica é caracterizada pela possibilidade dos elétrons se moverem livremente pelo material [40 - 42]. A região no diagrama de energia que indica a possibilidade de condução de corrente devido à livre movimentação de elétrons é denominada banda de condução (BC).

Para que seja verificada a ocorrência de condução elétrica, é necessário então que existam elétrons na BC. A relação entre BV e BC dos materiais de diferentes comportamentos de condutividade elétrica é mostrada na Figura 10.

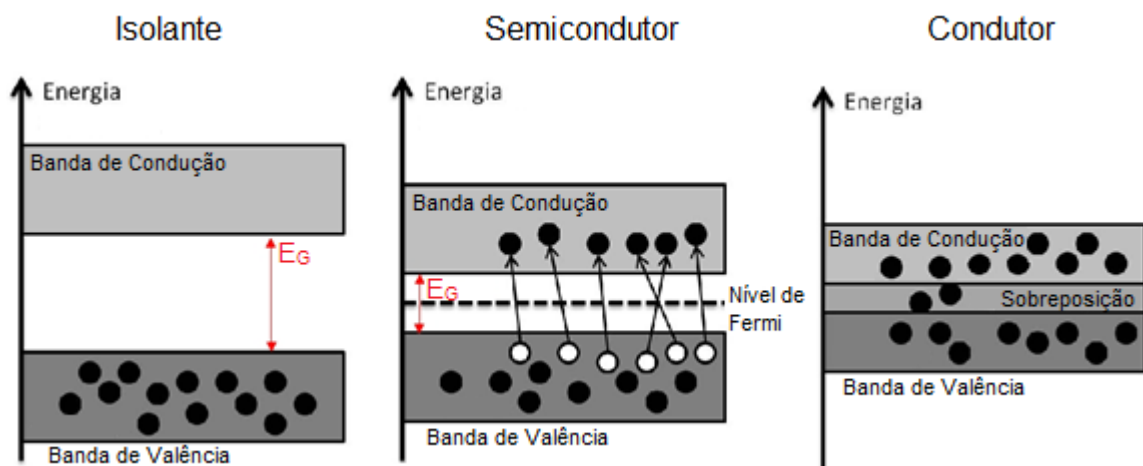


Figura 10. Relação entre BV e BC dos diferentes tipos de materiais [43].

Observa-se que em materiais isolantes o gap de energia (E_G) entre BV e BC é muito grande, ou seja, maior que 5 eV [42]. Isso implica na impossibilidade de os elétrons da banda de valência atingirem a banda de condução em situações normais (sem degradação do material

resultante da submissão a esforços elétricos superiores aos quais a isolação tenha sido dimensionada), impedindo a condução de corrente elétrica.

Nos materiais condutores, BV e BC se sobrepõem devido à presença de poucos elétrons na sua camada de valência, de forma que há espaço para a movimentação dos elétrons e consequente condução de corrente elétrica.

Em materiais semicondutores, este gap é consideravelmente menor que nos materiais isolantes (1,1 eV para o Si, 0,67 eV para o Ge e 3,37 eV para o ZnO [42, 44]), e pode ocorrer a movimentação de elétrons para a BC caso seja fornecida energia para tal. Nestes materiais, o conceito de Nível de Fermi (NF), que representa o nível máximo de energia ocupado por um elétron a uma temperatura de 0 K, é apresentado para a compreensão dos mecanismos de condução de corrente elétrica. Este conceito é especialmente importante na análise de semicondutores extrínsecos, sendo possível que alguns elétrons aumentem seu estado de energia e atinjam a banda de condução simplesmente por ativação térmica, bem como sob a presença de um campo elétrico.

Os materiais semicondutores podem ser classificados em três tipos [42]: semicondutores intrínsecos (como ilustra a Figura 10), que possuem a BV totalmente preenchida, e os semicondutores extrínsecos tipo-n (com excesso de elétrons) e tipo-p (com excesso de vacâncias na camada de valência, com deslocamento de elétrons), resultante da dopagem do semicondutor ou de defeitos na estrutura molecular do material. A comparação entre o diagrama de BE dos diferentes tipos de semicondutores é feita na Figura 11.

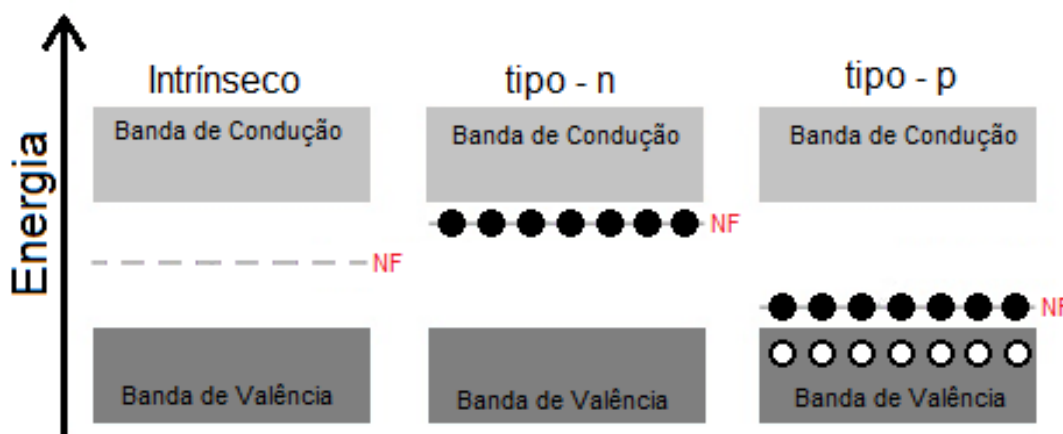


Figura 11. Diagrama de BE para os diferentes tipos de semicondutores [40].

Apesar de normalmente o ZnO ser um semicondutor intrínseco de acordo com sua estrutura atômica, com a banda de valência totalmente preenchida, sem excesso de elétrons ou

vacâncias, os defeitos em sua estrutura cristalina fazem com que os grãos de ZnO se comportem como um semiconductor tipo-n [13]. As falhas que causam este comportamento são objeto de estudo de vários trabalhos, nos quais se discute a existência de Zn intersticial ou vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do grão [45, 46]. Ao mesmo tempo, atribui-se ao excesso de oxigênio a característica do material tipo-p da matriz intergranular (devido à sua composição baseada na presença de diversos óxidos) [7].

2.3.2. Mecanismo de condução: dupla barreira de Schottky

O mecanismo de condução do varistor a ZnO está diretamente relacionado ao comportamento das BE das junções entre grãos de ZnO vizinhos e a matriz intergranular presente entre eles.

Para o estudo dos mecanismos de condução, é comum se representar o diagrama de energia através do limite superior de energia da BV (E_V) e do limite inferior de energia da BC (E_C), além da identificação do NF (E_F), como mostra a Figura 12.

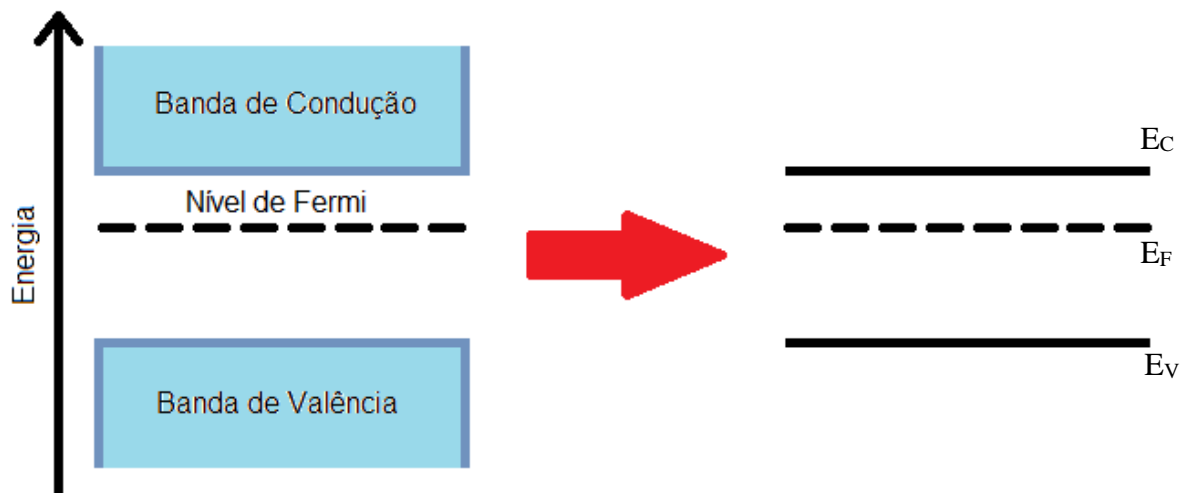


Figura 12. Diagrama de energia determinado pelos NE limítrofes.

A representação do diagrama energético entre as fronteiras de dois grãos de ZnO e camada intergranular “*I*”, se fossem adotadas separadamente (isto é, situação hipotética em que não haja contato entre eles) é feita na Figura 13. Nela, E_{FG} e E_{FI} representam os níveis de Fermi do grão de ZnO e da camada intergranular, respectivamente.

Observa-se que o NF dos grãos de ZnO é maior que o da matriz intergranular em virtude de sua característica de semiconductor extrínseco tipo-n, que faz com que haja elétrons livres próximos à BC.

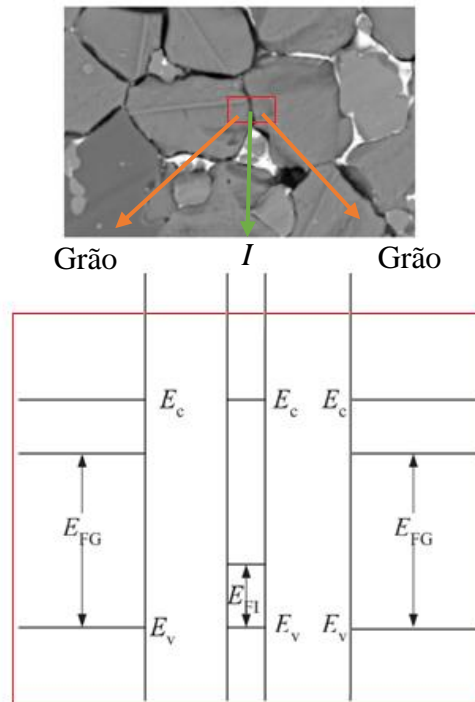


Figura 13. Diagrama de energia antes do contato [13].

Porém, quando estes elementos estão em contato, ocorrem três fenômenos na junção “grão – camada intergranular – grão”: A fixação do NF (tradução livre de “*Fermi-level pinning*” (FLP), em inglês), a flexão das BE e a formação de camada de depleção [47].

A FLP ocorre através da migração de portadores majoritários do ZnO (elétrons, por se tratar de um semiconductor tipo-n) para a fronteira da camada intergranular. Este fluxo de elétrons faz com que ocorra uma flexão das bandas de energia do grão de ZnO, aumentando o gap entre NF e E_c na fronteira do grão, uma vez que os elétrons antes disponíveis para condução se encontram agora presos na interface da camada intergranular.

Além disto, este fluxo de cargas negativas faz com que surjam cargas espaciais positivas na fronteira do grão, formando assim uma camada de depleção. Este fenômeno ocorre nos dois grãos fronteiros, resultando em uma DBS, que se repete em todas as junções entre grãos ao longo do varistor através da formação de camadas de depleção nas fronteiras dos grãos. O diagrama de energia resultante é mostrado na Figura 14.

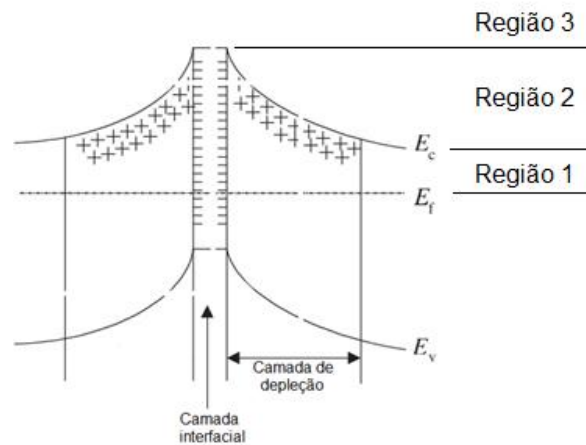


Figura 14. Diagrama de energia após o contato [13].

As regiões marcadas são referentes às citadas na Figura 7, que podem ser explicadas através da análise do diagrama de energia, de forma que:

- 1) Na região 1, o campo elétrico não é suficiente para a inserção de elétrons na banda de condução, tampouco para promover a redução da camada de depleção na região de contato entre os grãos;
- 2) Na região 2 ocorre a redução da camada de depleção. Esta é a região responsável pelo coeficiente não linear do varistor, de forma que quanto maior a altura da barreira de energia nesta região, maior o coeficiente de não linearidade do varistor;
- 3) Na região 3 houve a redução total da camada de depleção entre os grãos e a inserção dos elétrons na BC, ocorrendo então o livre fluxo de corrente elétrica.

2.4. Processo de fabricação

Embora sejam encontrados na literatura referências quanto à utilização do método sol-gel [38, 48, 49] e, recentemente, o uso de técnicas de impressão 3D [50, 51] para a fabricação de VOM, observa-se que há preferência pelo método padrão de sinterização em estado sólido (MSES) [52 - 56]. A maioria das referências à utilização do primeiro método está voltada à fabricação de filmes finos de ZnO visando outras aplicações, como dispositivos óticos [57, 58] e eletrônicos [58, 59]. Já o segundo método ainda se encontra em desenvolvimento, sem aplicações práticas na indústria.

A etapa inicial do MSES é a moagem do ZnO junto com os dopantes que serão utilizados, e por si só já é objeto de estudos sobre seus efeitos na fabricação do varistor [21, 60]. Apesar da utilização de outros métodos de moagem, como vibração [21], grande parte dos trabalhos mostram que o método mais utilizado é a moagem por esferas [10, 11, 60]. Neste

processo, a matéria prima é inserida em um recipiente cilíndrico (usualmente polimérico, como o polipropileno) e agitada junto com esferas (de zircônia ou alumina), de forma que o material seja moído pelo atrito e pelas constantes colisões com estas esferas. O período de agitação varia de acordo com o material a ser moído e as esferas utilizadas; geralmente é feito com a adição de água para resfriamento do sistema.

As misturas são então secadas em estufas, a temperaturas que podem chegar a 120 °C por até 12 h. Só então a mistura obtida é prensada em discos, de forma que já se obtenha um material no formato desejado para o varistor.

A próxima etapa é a sinterização, de grande importância na determinação das propriedades não lineares do material. Sabe-se que a temperatura de sinterização e as taxas de aquecimento e resfriamento têm influência direta no comportamento das barreiras de Schottky presentes entre grão e matriz intergranular e no tamanho dos grãos, interferindo assim no gradiente de tensão e no coeficiente não linear do varistor. Estas temperaturas de sinterização podem variar em uma faixa de 875 °C a 1500 °C, com taxas entre 2 °C e 10 °C por minuto [20, 61].

Após o resfriamento, ambas as faces dos discos são pintadas com uma tinta condutiva, usualmente de alumínio, de forma a espalhar uniformemente o fluxo de corrente por toda a área transversal do varistor [62].

2.5. Envelhecimento e degradação

Existem diversas metodologias empregadas na análise e monitoramento das condições dos para-raios, tanto instalados em linha quanto retirados de campo. Verificações da temperatura do para-raios através de equipamentos de termovisão e medições do campo eletromagnético são metodologias utilizadas em equipamentos instalados, sem necessidade de remoção do para-raios da linha, evitando a interrupção do serviço. Porém, estas técnicas necessitam de equipamentos caros e produzem resultados de difícil análise [14]. Outra metodologia utilizada em subestações para o monitoramento em tempo real das condições dos para-raios é a análise de sua corrente de fuga, instalando-se medidores na base aterrada do para-raios [63].

Sabe-se que a degradação dos para-raios a óxidos metálicos, além de fatores como umidade e temperatura, está diretamente relacionada ao número, forma e amplitude de surtos

atmosféricos a que são submetidos [16]. É então necessário se compreender as consequências destes surtos na microestrutura dos VOM para a análise da degradação dos para-raios.

Por não possuírem centelhadores em série com os varistores, os para-raios a ZnO em operação estão constantemente conduzindo corrente, fazendo com que haja um aumento na temperatura do corpo cerâmico pelo efeito Joule. Caso o para-raios esteja em boas condições físicas, esta corrente possui amplitude na ordem de micro amperes, e a dissipação de calor do equipamento é suficiente para manter o equilíbrio entre corrente de fuga e temperatura, deixando-os estáveis [64].

Porém, a incidência de uma descarga atmosférica faz com que o para-raios seja submetido a uma potência muito elevada em um intervalo de tempo muito curto (na ordem de μs), o que gera uma grande elevação da temperatura, como mostra a Equação (3) [65]:

$$T(t) = T_0 + \frac{1}{\rho v C_v} \int_0^t P(t) dt \quad (3)$$

Sendo:

- T_0 : temperatura inicial do VOM (K);
- ρ : densidade de massa do material (kg m^{-3});
- v : volume do material (m^3);
- C_v : capacidade térmica específica a um volume constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);
- P : potência elétrica fornecida pela descarga atmosférica (J s^{-1})

O aquecimento Joule neste cenário é possivelmente grande o suficiente para causar a degradação física do varistor, seja pela formação de trincas devido ao aquecimento repentino e consequente dilatação dos grãos ou pela concentração da corrente por caminhos de menor resistência, que pode acarretar a fusão de grãos e a vaporização de componentes formadores da matriz intergranular.

Uma das consequências da degradação do para-raios é o aumento da componente resistiva de sua corrente de fuga, consequentemente aumentando o aquecimento pelo efeito Joule. Em para-raios com alto grau de degradação, a dissipação de calor não é suficiente para compensar este aquecimento, o que irá fazer com que a corrente de fuga aumente. Estes efeitos vão se somando até que o para-raios entre em avalanche térmica.

2.5.1. Polarização das barreiras de potencial

O diagrama de energia da Figura 14 mostra a fronteira entre dois grãos em uma situação de equilíbrio. Porém sob aplicação de um campo elétrico intenso, como uma descarga atmosférica, ocorre a polarização desta banda de energia devido à atração e repulsão das cargas. A migração de elétrons do lado reversamente polarizado da DBS resulta na diminuição da energia do NF e aumenta a camada de depleção. Já no lado diretamente polarizado, este fenômeno tem efeito contrário, aumentando a energia do NF e diminuindo a camada de depleção, conforme mostra a Figura 15 [13].

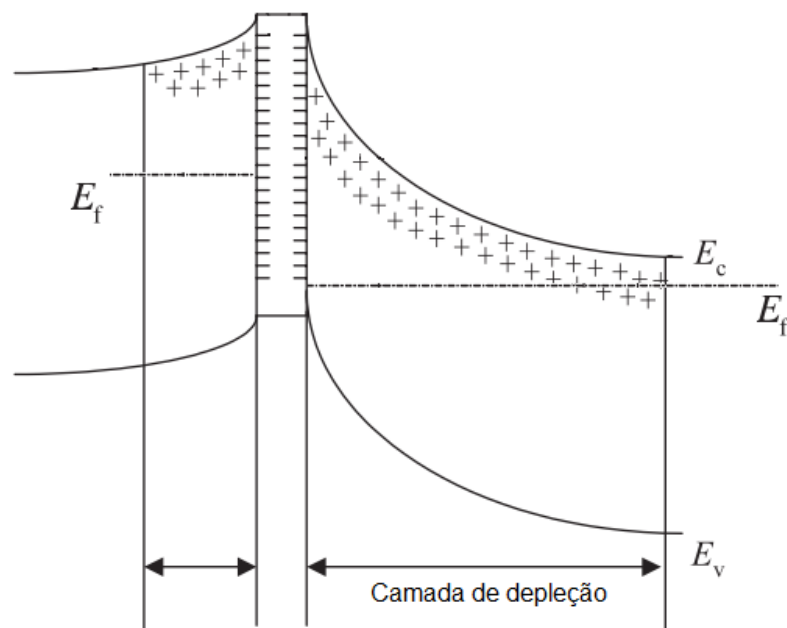


Figura 15. Diagrama de energia após a polarização da DBS [13].

Caso não ocorresse a degradação do VOM, a tendência seria que as cargas entrassem novamente em equilíbrio após a descarga elétrica, retornando a DBS à disposição inicial mostrada na Figura 14. Porém, estudos [17, 26] constataram a polarização dos VOM degradados, de forma que o aumento da componente negativa da corrente de fuga é superior ao aumento da componente positiva durante o processo de degradação.

Isso sugere que após a polarização resultante do surto, o processo degradativo que ocorre na estrutura do VOM impede que as DBS retornem à situação de equilíbrio, mantendo um desbalanço semelhante ao mostrado na Figura 15. Acredita-se que este desequilíbrio de cargas seja causado pela migração permanente de íons causada pelo forte campo elétrico resultante do surto atmosférico, aumentando o número de zínco intersticiais em um lado da barreira [26].

Além disso, o surgimento de perfurações e trincas e a vaporização de componentes devido à descarga atmosférica faz com que ocorram descargas parciais no interior do corpo do varistor, o que também foi apontado como causa da polarização dos varistores [16]

Desta forma, a altura da BE do lado reversamente polarizado para que o elétron seja inserido na banda de condução é menor do que a do lado diretamente polarizado, causando a diferença observada entre as componentes positiva e negativa da corrente de fuga.

3. ENSAIOS ELÉTRICOS DE ENVELHECIMENTO

Este trabalho foi baseado nos resultados obtidos por SALLES [17] em pesquisa realizada no LAT-EFEI, na qual foi desenvolvido um novo método de envelhecimento frente a impulsos de curta duração em varistores a ZnO. A metodologia para o envelhecimento dos varistores será resumidamente abordada neste capítulo, sendo definidas as amostras selecionadas para o desenvolvimento da presente dissertação, bem como as justificativas para a escolha destas.

3.1. Características dos varistores de potência previamente analisados.

As amostras utilizadas por SALLES [17] são VOM comerciais provenientes de um único lote de fabricação de um único fabricante. Possuem formato cilíndrico, com 55 mm de diâmetro e 6,5 mm de altura. As superfícies superior e inferior destes varistores possuem uma camada de tinta metálica condutiva, à base de alumínio, que atua na homogeneização do campo elétrico por todo o varistor, que de acordo com o fabricante possui um valor de corrente de descarga nominal de 10 kA. Um varistor do modelo utilizado está representado na Figura 16.

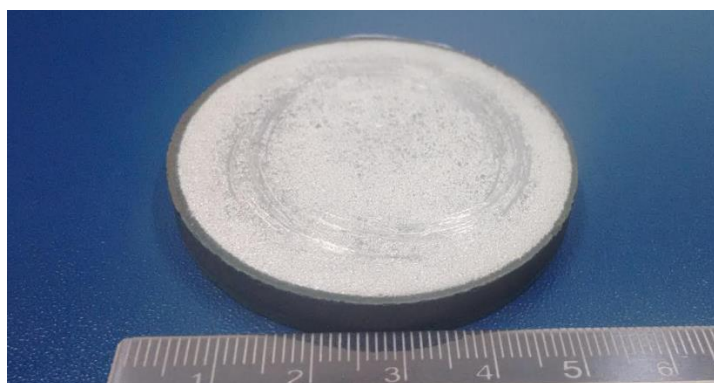


Figura 16. Modelo de varistor utilizado.

3.2. Metodologia de envelhecimento e análise dos varistores

Os varistores foram submetidos a uma série de impulsos de corrente de curta duração, de formato $8 \mu\text{s}/20 \mu\text{s}$, em quatro amplitudes de corrente (10 kA, 15 kA, 20 kA e 30 kA) e a três temperaturas distintas (temperatura ambiente, correspondente a aproximadamente $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Após cada impulso era realizada a avaliação do varistor através da leitura de sua corrente de fuga, monitorando a evolução de sua componente resistiva para a verificação do seu estado

de degradação. A amostra era retirada do grupo caso ocorresse sua destruição física durante o impulso ou se os valores da corrente de fuga fossem superiores ao limite de leitura do equipamento ou estatisticamente fora do padrão.

A metodologia acima descrita está visualmente representada no fluxograma da Figura 17.

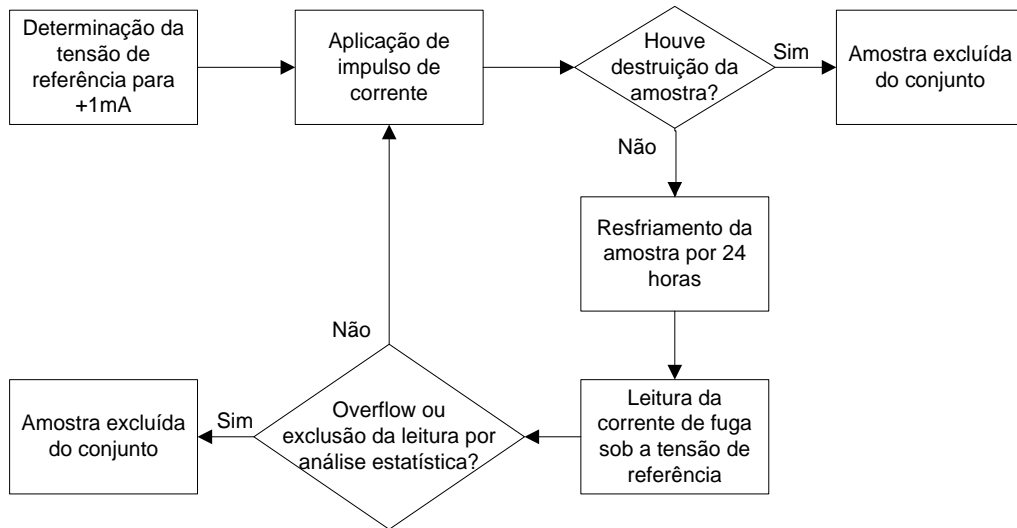


Figura 17. Metodologia de envelhecimento frente a impulsos de curta duração [17].

3.2.1. Envelhecimento por impulsos de corrente exponenciais

Para a obtenção de impulsos de corrente exponenciais (de curta duração) de alta amplitude, um banco de capacitores conectados em paralelo é carregado até um valor específico e descarregado sobre o equipamento ensaiado. A relação entre a corrente obtida e a tensão aplicada é dada pela Equação (4):

$$V = Ri_m + L \frac{di_m}{dt} + \frac{1}{C} \int_0^t i_m dt \quad (4)$$

Sendo:

- V : tensão aplicada no impulso;
- R : resistência do objeto ensaiado e do circuito;
- C : valor do banco de capacitores.
- O Valor de L é obtido de acordo com a Equação (5):

$$L = L_0 + \frac{L_1}{n_1} + \frac{L_2}{n_1 n_2} \quad (5)$$

Sendo:

- L_0 : indutância do caminho de descarga;
- L_1 : indutância de cada estágio;
- L_2 : indutância de cada capacitor;
- n_1 : número de estágios;
- n_2 : número de capacitores por estágio.

O circuito é dimensionado de modo que a relação entre resistências, capacitâncias e indutâncias obedeam à relação da Equação (6):

$$\frac{R}{2} < \sqrt{L/C} \quad (6)$$

A corrente i_m , na Equação 4 é determinada pela Equação (7):

$$i_m = \frac{V}{\omega L} [\exp(-\alpha t)] \text{sen}(\omega t) \quad (7)$$

Sendo α e ω dados pelas Equações (8) e (9), respectivamente.

$$\alpha = \frac{R}{2L} \quad (8)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}} \quad (9)$$

O circuito em questão está ilustrado na Figura 18

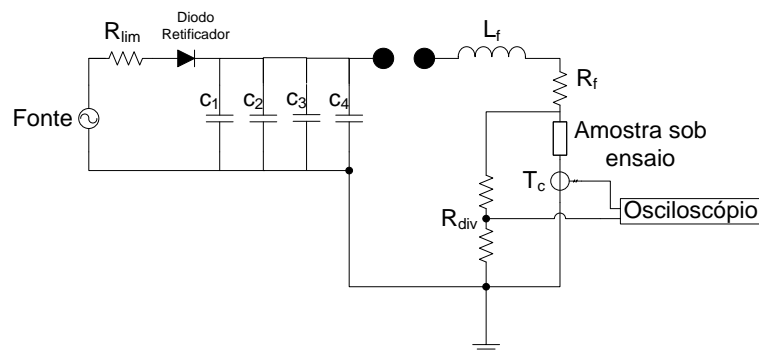


Figura 18. Gerador de impulsos de corrente exponenciais.

Neste circuito, a fonte carrega o banco de capacitores (C_1 a C_4) através do diodo retificador e do resistor limitador de corrente (R_{lim}). Quando a tensão nos capacitores atinge o valor necessário para se obter o valor de corrente desejado, o diodo retificador é aberto, de forma que a fonte seja desconectada do banco de capacitores e, através do centelhador, toda a carga nos capacitores é descarregada sobre a amostra ensaiada.

O indutor L_f e o resistor R_f atuam diretamente na forma de onda, influenciando na duração e no amortecimento do impulso. A corrente obtida no impulso é então medida por um osciloscópio através do transformador de corrente T_C , enquanto a tensão residual é obtida através do uso de um divisor de tensão.

3.2.2. Monitoração da corrente de fuga e sua componente resistiva

A medição da corrente de fuga é uma metodologia utilizada em vários trabalhos para a análise do estado de para-raios e VOM [14, 24, 66]. Esta corrente de fuga possui uma componente capacitiva e uma componente resistiva, sendo a primeira consideravelmente maior do que a segunda quando a amostra sob análise não teve sua integridade física comprometida [24]. Tais componentes estão ligadas às junções entre grãos, e podem ser representadas simplificada em um circuito elétrico conforme Figura 19 [67], que ilustra o comportamento das junções quando submetidos à frequência industrial utilizada no ensaio.

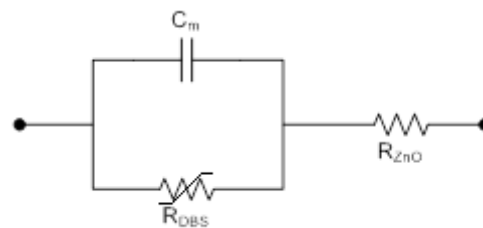


Figura 19. Representação simplificada de um varistor.

Sendo:

- C_m : componente capacitiva determinada pelas camadas de depleção nas fronteiras entre grão e matriz intergranular;
- R_{DBS} : resistência variável, relacionada à polarização gradual das DBS;
- R_{ZnO} : resistência linear dos grãos de ZnO.

O VOM corresponde então a diversas associações em série e em paralelo do circuito da Figura 19.

Entretanto, é a componente resistiva que sofre maior alteração quando há um aumento da tensão aplicada ou da temperatura de operação, que pode estar diretamente relacionada à degradação do para-raios, tornando-se assim um importante indicativo das suas condições [24].

O circuito do sistema utilizado para a análise da corrente de fuga é ilustrado na Figura 20.

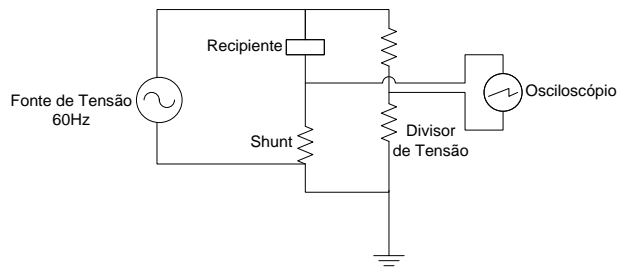


Figura 20. Circuito para a leitura da corrente de fuga.

Neste circuito, a fonte de tensão é formada por um gerador de funções, que alimenta um transformador elevador através de um amplificador de tensão. O recipiente onde as amostras são posicionadas tanto nos ensaios de corrente de fuga quanto na aplicação dos impulsos de corrente são ilustrados nas Figuras 21 e 22.



Figura 21. Copo para leitura de corrente de fuga e aplicação de impulsos, com varistor posicionado em seu interior.



Figura 22. Copo para leitura de corrente de fuga e aplicação de impulsos fechado, da maneira em que são realizados os ensaios.

A tensão era então verificada por meio de um osciloscópio através de um divisor de tensão resistivo, enquanto a corrente era obtida pelo mesmo osciloscópio utilizando-se um resistor shunt de 1 k Ω .

3.3. Definição das amostras a serem analisadas nesta dissertação

Os resultados obtidos por SALLES [17] sugerem que um dos fatores adequados para se acompanhar e determinar o grau de degradação do varistor é a potência dissipada por ele durante a leitura da corrente de fuga, de forma que um aumento na potência dissipada representa um aumento do seu nível de degradação. A Figura 23, retirada do trabalho de SALLES [17], mostra os resultados obtidos para os impulsos nas três temperaturas estudadas.

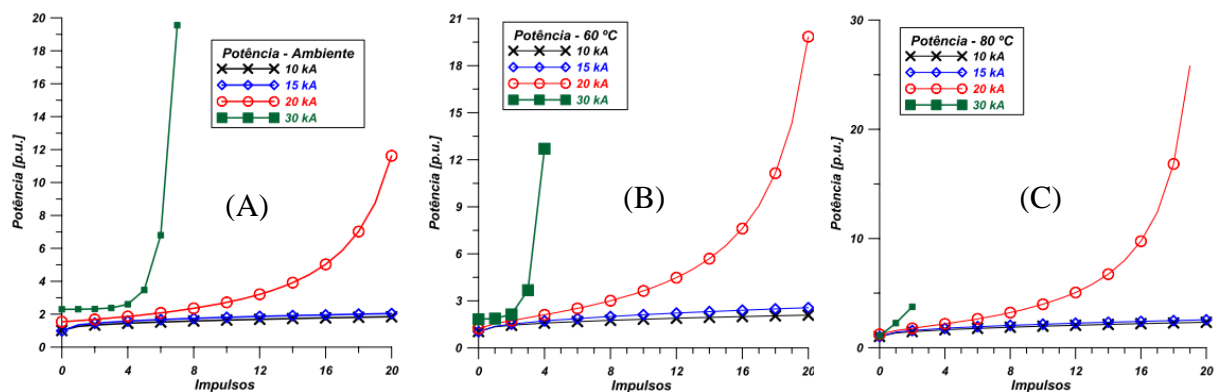


Figura 23. Potência em relação ao número de impulsos aplicados à temperatura ambiente, 60 °C e 80 °C [17].

Analisando a Figura 23 e os resultados apresentados por SALLES [17], algumas observações podem ser feitas:

- 1) **Impulsos a 10 kA e 15 kA:** observa-se que os impulsos nestes níveis de corrente não foram suficientes para causar grande degradação nos varistores, uma vez que mesmo após 20 impulsos de corrente não houve grande aumento na potência dissipada. Isso está de acordo com a corrente de descarga nominal declarada pelo fabricante das amostras, que é de 10 kA, mostrando ainda certa margem de segurança, uma vez que os impulsos de 15 kA não tiveram envelhecimento muito superior ao valor nominal;
- 2) **Impulsos a 30 kA:** Nos impulsos neste nível de corrente a degradação foi muito súbita, e após apenas 7 aplicações à temperatura ambiente, 4 aplicações a 60 °C e 2 aplicações a 80 °C, a análise neste grupo foi encerrada. Muitas destas amostras ficaram fisicamente destruídas pelos impulsos;
- 3) **Impulsos a 20 kA:** observa-se neste nível de corrente um nível de degradação não tão elevado quanto nos impulsos a 30 kA, estando a maioria das amostras em bom estado de integridade física (não fragmentadas). Em contrapartida, observou-se um nível de degradação maior do que o obtido nos impulsos a 10 kA e 15 kA, uma vez

que esta corrente corresponde ao dobro da corrente nominal especificada pelo fabricante.

Devido ao baixo nível de degradação observado nas amostras submetidas a impulsos de 10 kA e 15 kA, elas não foram utilizadas no presente trabalho. Em contrapartida, as amostras submetidas a impulsos a 30 kA tiveram um processo de degradação tão intenso em todas as temperaturas que impossibilita a avaliação da influência da temperatura de operação na microestrutura dos varistores.

A Figura 24 mostra os resultados de leitura de potência obtidos para as diferentes temperaturas nos impulsos a 20 kA, que sugere uma influência direta da temperatura do varistor, no momento da incidência dos impulsos, no seu nível de degradação.

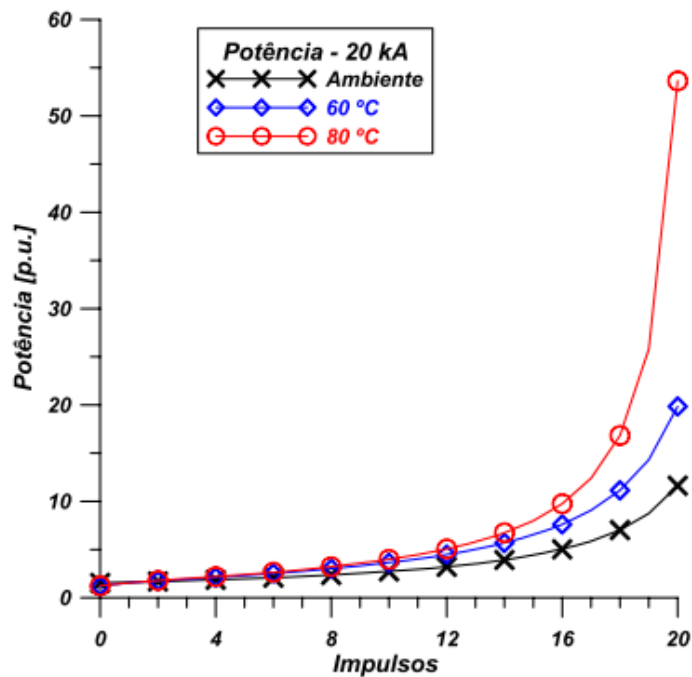


Figura 24. Potência para os varistores envelhecidos por impulsos de 20 kA.

Após as análises, determinou-se que as amostras submetidas a impulsos a 20 kA eram as mais apropriadas para o estudo do efeito da temperatura de operação do varistor no seu envelhecimento frente a impulsos de corrente.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Definidas as amostras utilizadas nesta dissertação, deu-se início à série de análises físico-químicas de caracterização para a investigação dos mecanismos de envelhecimento dos VOM, em especial as variações causadas pelas diferentes temperaturas iniciais no momento da aplicação do impulso de corrente de curta duração.

Este capítulo está reservado à exposição das técnicas utilizadas, citando a motivação do uso de cada uma e explicando seus princípios de funcionamento. Aqui serão abordados individualmente o resultado de cada análise, que serão correlacionados no capítulo seguinte, onde serão apresentadas as considerações finais do trabalho.

4.1. Preparo das amostras

As amostras foram preparadas para que pudessem passar pelas demais etapas deste trabalho. Buscou-se tratar as amostras de forma que o contorno de grãos ficasse nítido, fator essencial para a sequência das análises. Este processo foi realizado no Laboratório de Metalurgia e Materiais da Universidade Federal de Itajubá.

4.1.1. Metodologia

Este processo está ilustrado no fluxograma da Figura 25, e suas etapas são descritas a seguir.

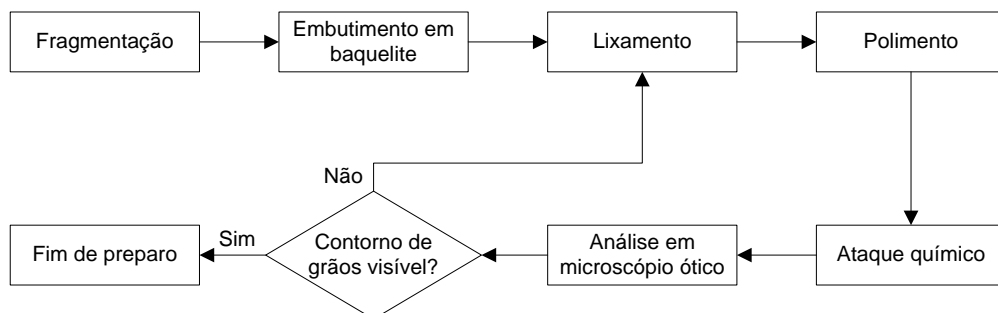


Figura 25. Etapas de preparo das amostras.

- 1) **Fragmentação:** devido às dimensões iniciais do varistor, foi necessária sua fragmentação, de modo a adequar as amostras aos equipamentos onde seriam realizadas as análises físico-química. Esta fragmentação foi feita por impacto fora

da superfície onde foram realizadas as análises, de forma a evitar a contaminação das amostras.

- 2) **Embutimento:** para melhorar o manuseio das amostras, foi feito o embutimento de um fragmento obtido na etapa anterior, selecionando aquele com dimensões próximas a 1 cm², em formato retangular. O embutimento foi feito em baquelite a uma pressão de 200 kg/cm² deixando exposta apenas a superfície a ser analisada, sendo esta a de incidência dos impulsos de corrente no ensaio de envelhecimento. Foi utilizada uma embutidora da marca Arotec, modelo PRE 30, mostrada na Figura 26.



Figura 26. Embutidora utilizada no preparo das amostras.

- 3) **Lixamento:** como a superfície das amostras possui uma camada de alumínio, as mesmas tiveram que ser lixadas para sua remoção, de forma que se tornasse possível a análise apenas do material da cerâmica varistora. Para isso, foi utilizada uma lixadeira da marca Arotec, modelo Aropol 2V (Figura 27), com velocidade de 600 RPM, através de lixas circulares, iniciando o processo com lixas mais grossas (n^o 300) para a remoção da camada de alumínio e finalizando com lixas mais finas (n^o 1200) para o acabamento do processo.



Figura 27. Lixadeira utilizada no preparo das amostras.

- 4) **Polimento:** mesmo utilizando-se lixas mais finas, as superfícies das amostras não se encontram suficientemente lisas para a análise em um microscópio ótico. Fez-se então o polimento através de uma politriz circular marca Teclago, modelo PL01, com rotação de até 600 rpm, utilizando-se alumina de granulometria 0,3 μm .



Figura 28. Politriz utilizada no preparo das amostras.

- 5) **Ataque Químico:** a última etapa de preparo antes da análise no microscópio ótico consiste na submissão das amostras a um ataque químico, a fim de se remover

eventuais impurezas e tornar o contorno de grãos mais visível. Para isso, foi utilizada uma solução de NaOH 6 M, submergindo a superfície da amostra por 10 min. Decorrido este tempo, as amostras eram secadas através de um secador a ar, concluindo-se assim o preparo.

4.1.2. Análise dos resultados

A Figura 29 mostra o resultado do preparo de uma das amostras.

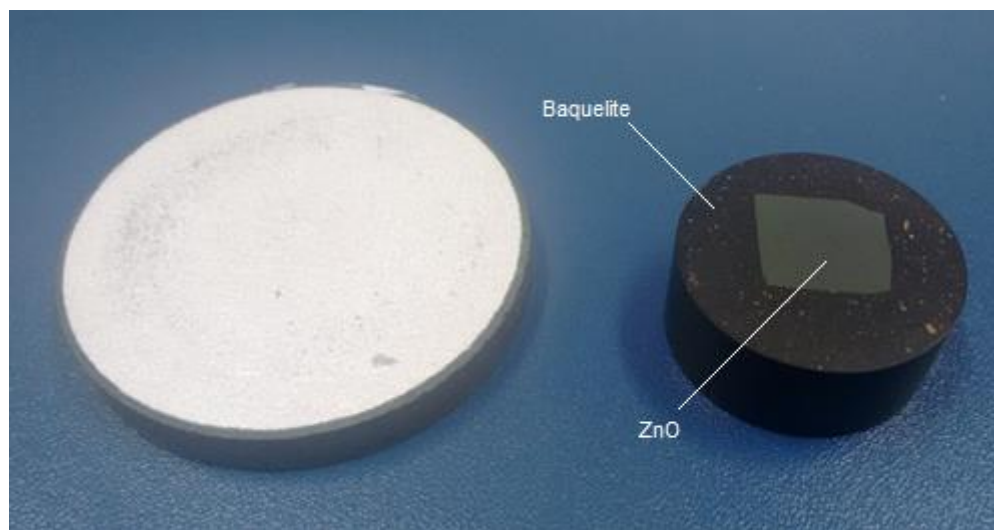


Figura 29. Varistor antes (esquerda) e após (direita) o preparo para as caracterizações microestruturais.

Nesta etapa é feita apenas uma análise visual da amostra preparada, identificando se houve a remoção de toda a camada de alumínio que cobre a superfície do varistor e, se à primeira vista, a superfície encontra-se adequadamente polida, com aspecto de “brilho espelhado”. As amostras neste formato, com diâmetro reduzido, são mais facilmente analisadas nos equipamentos de microscopia utilizados nas próximas etapas.

4.2. Microscopia ótica de reflexão (MOR)

As amostras foram submetidas à MOR após o término de seu preparo. A motivação inicial para a realização desta análise é a observação do estado do contorno de grãos das amostras ao final das etapas anteriores. Caso fosse constatado que o preparo foi insatisfatório, ou seja, se não fosse possível se observar com clareza o contorno dos grãos, a amostra deveria ser submetida novamente às etapas de lixamento e ataque químico para que se fizesse nova MOR, conforme mostra o fluxograma da Figura 25.

4.2.1. Princípio de funcionamento

Microscopias óticas de reflexão são realizadas quando o objeto sob análise é opaco à luz visível, não sendo possível a utilização de uma lâmpada abaixo da amostra. Assim, é utilizada uma luz externa (acoplada ou não ao microscópio) de forma que apenas a superfície do material seja submetida à observação e, através de um conjunto de lentes, é formada a imagem resultante da reflexão da luz da superfície analisada.

Foram registradas microscopias com ampliação de 100 vezes, para uma visão geral da superfície preparada e para a observação de eventuais perfurações presentes nos varistores, e de 500 vezes para melhor observação dos contornos de grão.

4.2.2. Análise dos resultados

As microscopias realizadas com ampliação de 100 vezes são mostradas na Figura 30.

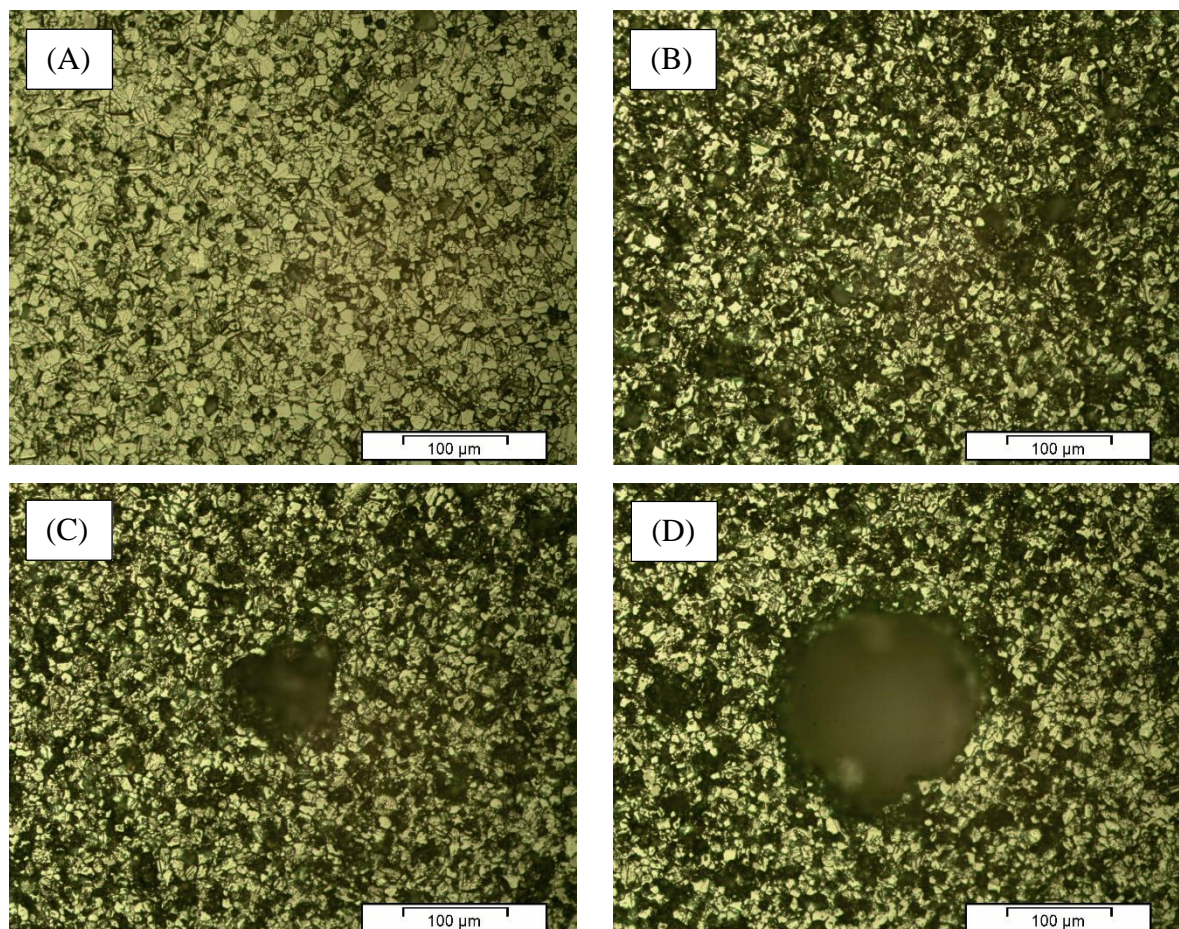


Figura 30. Microscopias óticas com ampliação de 100 vezes das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D).

Observa-se já nesta ampliação certa diferença no contorno de grãos entre a amostra não envelhecida e as demais, porém esta análise é melhor feita na Figura 31, com maior ampliação.

A observação mais importante neste caso é a presença das perfurações nas amostras, especialmente nas submetidas a impulso a 60°C (C) e 80°C (D), o que sugere que a temperatura de operação no momento da incidência de uma descarga atmosférica tenha influência direta no aquecimento Joule do varistor, de forma que a concentração de calor nestas situações seja grande o suficiente para degradar os grãos na região de concentração de corrente a ponto de ocorrerem perfurações no varistor.

Além da presença de perfurações, seus diâmetros também são diretamente relacionados com a temperatura de operação. As perfurações nas microscopias (D), de diâmetro 190,44 μm e (C), de diâmetro 82,45 μm , e de algumas deformações observadas em (B), com diâmetro médio de 32,13 μm , sugerem relação direta entre o aumento do diâmetro das perfurações e o aumento da temperatura de operação no momento da incidência de uma descarga atmosférica.

A Figura 31 mostra as microscopias feitas com ampliação de 500 vezes.

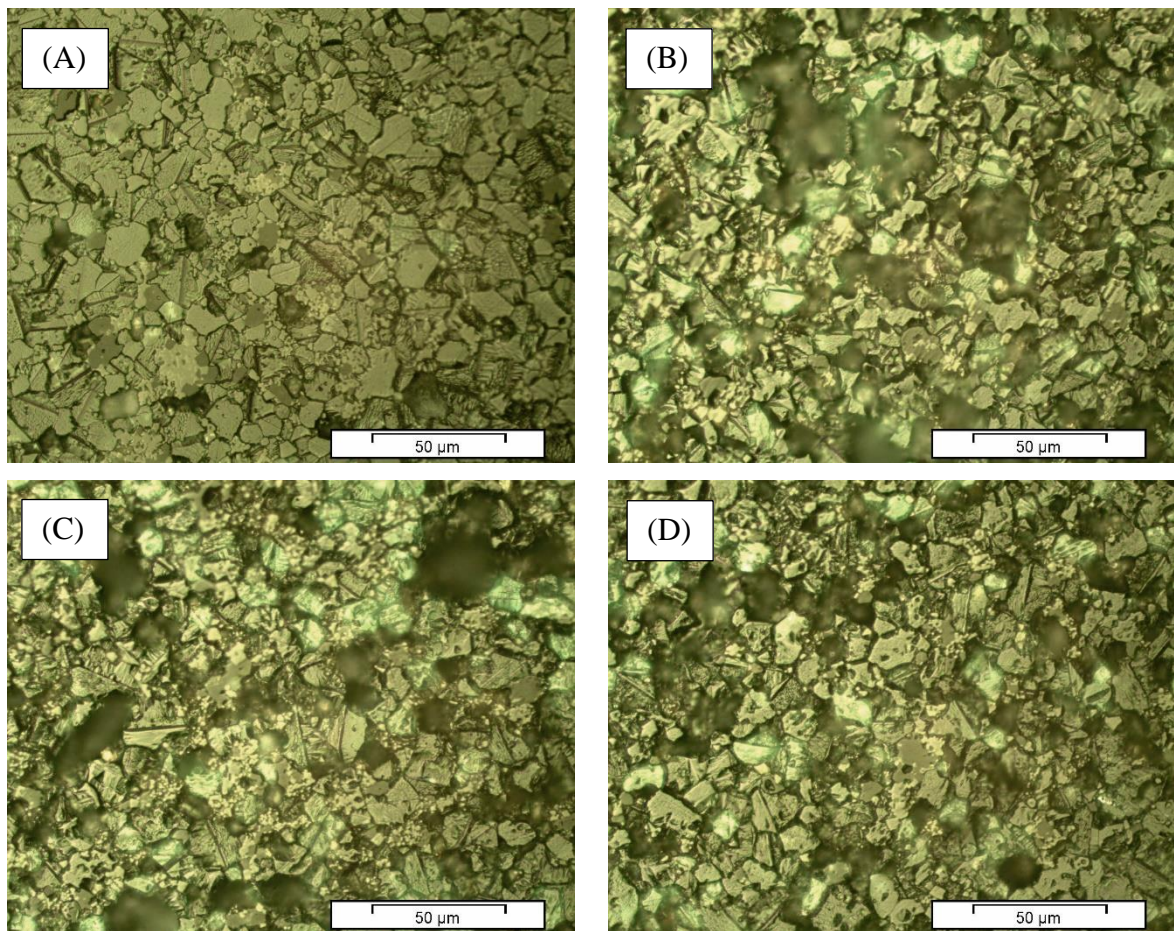


Figura 31. Microscopias óticas com ampliação de 500 vezes das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D).

O objetivo destas microscopias era analisar o preparo das amostras, de forma que se conseguisse observar o contorno de grãos na MOR. A Figura 31 mostra que o preparo foi

satisfatório, sendo possível a observação do contorno de grãos. Assim, passou-se às análises por microscopia eletrônica de varredura.

4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é uma técnica que permite a visualização de amostras com ampliações maiores do que a microscopia ótica, podendo chegar a ampliações de até 300 mil vezes, contra 2 mil dos microscópios óticos. O desenvolvimento desta técnica foi iniciado por Knoll, em 1935 [68], e a metodologia atual destas análises, com o desenvolvimento de um equipamento capaz de produzir imagens semelhantes às obtidas nos dias atuais, foi criada por McMullan, em 1953 [69, 70].

Para a realização da MEV as amostras foram submetidas à pulverização catódica de ouro para caracterização de sua morfologia, e utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Philips - XL 30 FEG do Centro de Tecnologia e Ciência dos Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/SP.

4.3.1. Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento de um microscópio ótico eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas. Parte desse feixe é refletida em forma de elétrons retroespalhados (produzidos em regiões mais profundas da amostra) e elétrons secundários (provenientes de uma região de pouca profundidade), coletada por um detector e exibida em uma tela catódica, cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. A imagem formada representa as características da superfície da amostra [70].

A Figura 32 mostra o esquema de varredura do feixe de elétrons, percorrendo linhas sucessivas na amostra, enquanto a Figura 33 ilustra a produção de elétrons secundários e retroespalhados a partir da incidência de um feixe de elétrons primário.

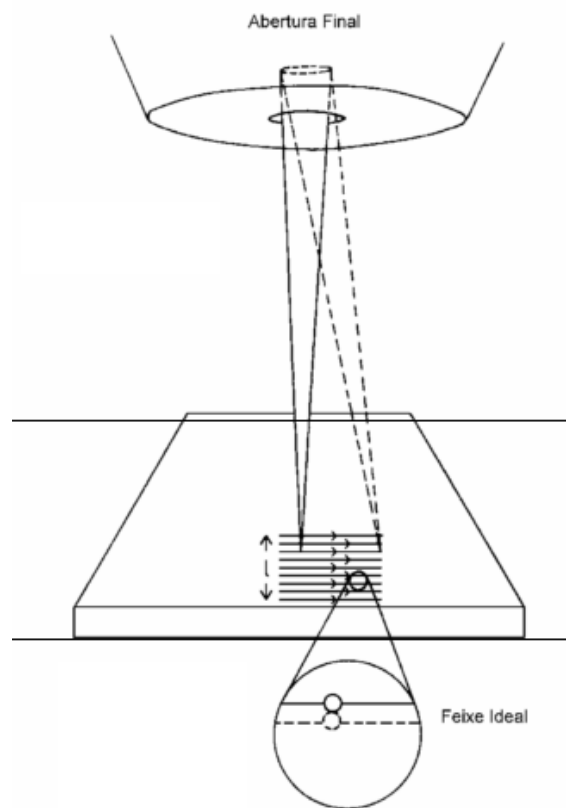


Figura 32. Esquema da varredura do feixe de elétrons – Adaptada de [71].

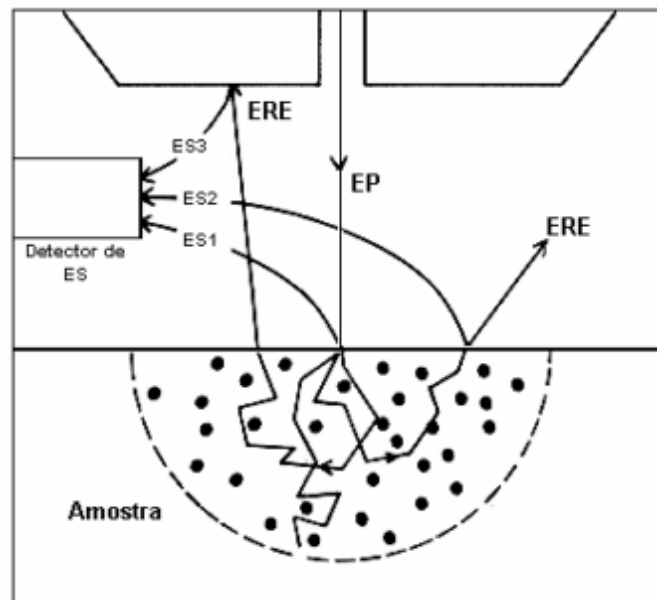


Figura 33. Esquema da produção dos elétrons secundários (ES) e retroespalhados (ERE) através da incidência de um feixe primário (EP) em uma amostra [71].

A quantidade de elétrons secundários que deixam a amostra está relacionada com o número total de elétrons que incidem na amostra segundo a Equação (10).

$$\delta = i_{ES}/i_{EP} \quad (10)$$

Sendo:

- i_{ES} : quantidade de elétrons secundários que deixam a amostra;
- i_{EP} : quantidade de elétrons primários que incidem na amostra;
- δ : coeficiente de emissão de elétrons secundários.

Da mesma forma, para os elétrons retroespalhados, tem-se:

$$\eta = i_{ERE}/i_{EP} \quad (11)$$

Sendo:

- i_{ES} : quantidade de elétrons retroespalhados que deixam a amostra;
- i_{EP} : quantidade de elétrons primários que incidem na amostra;
- η : coeficiente de emissão de elétrons secundários.

Assim, o número total de elétrons que deixam a amostra é dado pela Equação (12):

$$i_{ES} + i_{ERE} = (\delta + \eta)i_{EP} = \sigma i_{EP} \quad (12)$$

Desta forma, observa-se que se a igualdade $\sigma = 1$ for satisfeita não ocorrerá o carregamento da amostra, de forma que, para cada elétron que atinja a amostra, um elétron a deixará. Os valores de δ e η dependem da tensão selecionada para a geração do feixe de elétrons no equipamento e da impedância da amostra.

Caso σ seja diferente de 1, a relação acima não será mantida e ocorrerá um desequilíbrio entre o número de elétrons penetrando e deixando a amostra, podendo tender para qualquer uma das duas situações. Assim, no MEV, o carregamento da amostra é compensado através de seu aterramento. Esta corrente de compensação é chamada de corrente da amostra (i_{CA}), e faz com que o novo balanço de corrente seja dado pela Equação (13).

$$i_{EP} = (i_{ES} + i_{ERE}) + i_{CA} \quad (13)$$

Ou

$$i_{CA} = (1 - \sigma)i_{EP} \quad (14)$$

A Figura 34 mostra um esquemático do balanço destas correntes na amostra sob análise.

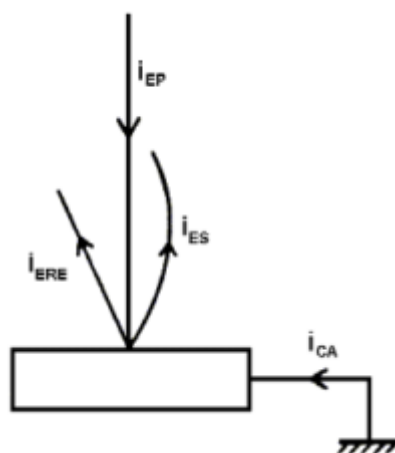


Figura 34. Balanço de corrente total em uma amostra irradiada por um feixe de elétrons [71].

Se i_{CA} for forçado a zero, seja por desconexão da amostra ou por ser uma amostra não condutora, a tendência é que σ seja diferente de 1, ocorrendo então um fluxo de cargas para dentro ou para fora da amostra (desbalanço entre i_{EP} e $i_{ES} + i_{ERE}$). Isso fará com que ocorra um acúmulo de cargas, positivas ou negativas, resultando em um efeito negativo sobre a imagem da microscopia. Assim, a superfície pode ou não estar polida e atacada quimicamente, porém ela deve ser condutora de eletricidade. Dessa forma, um revestimento metálico muito fino, usualmente de ouro, deve ser aplicado sobre materiais não condutores [72].

4.3.2. Análise dos resultados

A Figura 35 mostra a MEV das amostras analisadas. Por possuir maior peso atômico, o bismuto aparece como uma fase branca nas microscopias, enquanto os grãos de ZnO e os espinélios $Zn_7Sb_2O_{12}$ (identificados por “Sp”, em abreviação a “*spinel*”) aparecem em tons de cinza. Sabe-se que estes espinélios surgem durante a sinterização e auxiliam no controle do crescimento do tamanho dos grãos de ZnO [73].

Observou-se a formação de poros (marcados por asteriscos) nas amostras. Estes poros resultam do rápido aquecimento Joule sofrido pelos varistores durante a passagem da corrente aplicada nos impulsos e são uma constatação visual da degradação dos varistores.

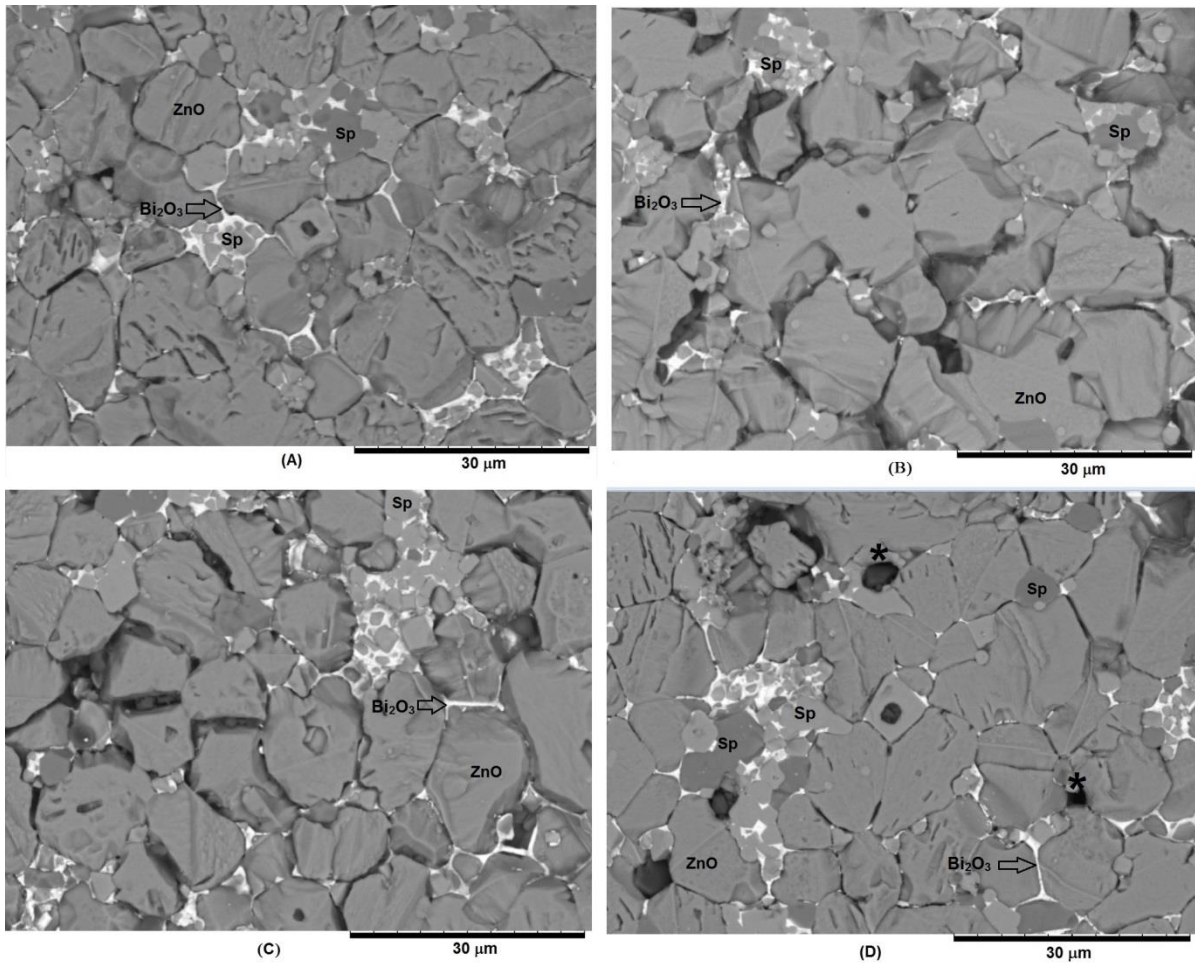


Figura 35. MEV das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D).

4.4. Análise da Distribuição de Tamanhos de Grão

Sabendo que o tamanho de grãos tem influência direta no comportamento do varistor, estando diretamente ligado ao número de relações entre grão de ZnO e camada intergranular, é necessário fazer a análise da distribuição do tamanho de grãos das amostras estudadas e verificar se há homogeneidade entre elas.

4.4.1. Metodologia

Em um varistor ideal, todos os grãos seriam do mesmo tamanho, porém não é isto que se observa em um varistor real. Um estudo [74] da distribuição do contorno de grãos em estruturas cristalinas sugere que esta siga uma distribuição conforme a Equação (15):

$$z = z_m \exp \left\{ -\alpha^2 \left[\left(\frac{x}{x_m} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^2 \right\} \quad (15)$$

Sendo:

- x : diâmetro do grão [μm], obtido através da média entre duas medidas de diâmetro preferencialmente perpendiculares;
- z : número de grãos de diâmetro x ;
- z_m : valor máximo de z ;
- x_m : valor de x em z_m ;
- α : constante numérica dependente do material.

Foi observado em [75] que a adoção do valor de π em α na Equação (15) para estruturas a base de zinco se mostra adequada.

A curva resultante da Equação (15) pode ser sobreposta a um histograma proposto em [76], que sugere que um histograma resultante de amostragem seja construído segundo a Equação (16).

$$h = \frac{3,5 * \sigma}{n^{\frac{1}{3}}} \quad (16)$$

Sendo:

- h : largura da coluna do histograma;
- σ : desvio padrão das medições;
- n : número de medições.

Através das imagens obtidas por MOR e MEV foram medidos 450 grãos de cada amostra, com o desenvolvimento de um software próprio, para a obtenção da curva z segundo a Equação (15) e do histograma conforme a Equação (16). Os resultados obtidos em cada amostra foram comparados entre si para a averiguação da semelhança do tamanho dos grãos em cada uma.

4.4.2. Análise dos Resultados

A Figura 36 mostra as curvas obtidas através da Equação (15) sobrepostas aos histogramas definidos conforme a Equação (16) para os 450 grãos medidos.

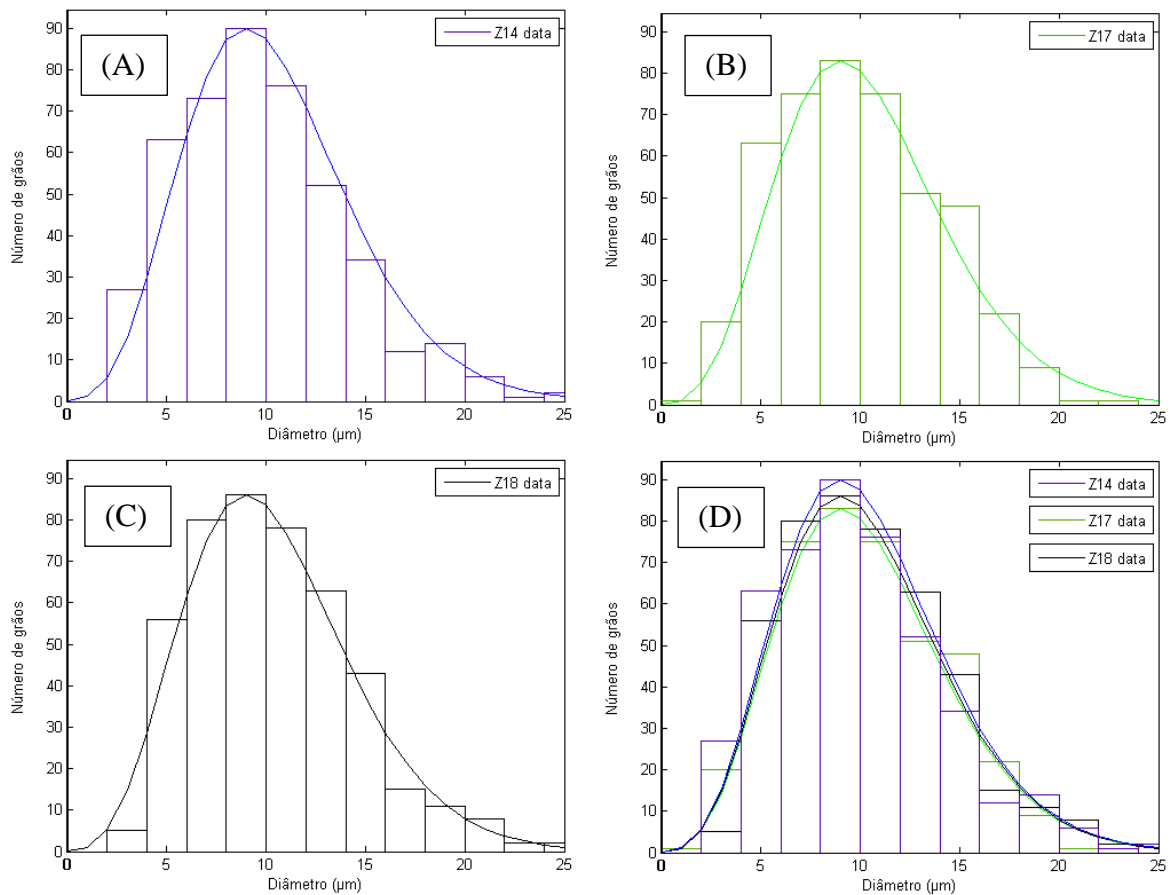


Figura 36. Análise da distribuição do tamanho de grãos em três amostras (identificadas por Z14, Z17 e Z18): amostra submetida impulso de corrente a 20 °C (A), 60 °C (B), 80 °C (C) e sobreposição das três amostras (D).

Os resultados mostram que a extrapolação do valor de π em α na Equação (15), proposta no item anterior para cerâmicas varistoras a ZnO, se mostra coerente, uma vez que se observa que as curvas obtidas correspondem de forma fiel aos histogramas.

A principal contribuição desta etapa foi provar que as amostras são semelhantes entre si, com a mesma distribuição de tamanho de grãos, o que está de acordo com as expectativas por serem amostras provenientes do mesmo fabricante e pertencentes ao mesmo lote de fabricação.

Desta forma, fica excluída a possibilidade dos diferentes resultados obtidos nos ensaios elétricos serem devido à heterogeneidade na distribuição de grãos, pois uma eventual diferença no tamanho médio dos grãos das diferentes amostras significaria a presença de diferentes números de relações entre grão e matriz intergranular ao longo do varistor, interferindo assim nos resultados dos ensaios elétricos.

4.5. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

A EDS é utilizada para se fazer a análise da composição química elementar semiquantitativa do material. Para isto, as amostras foram recobertas com carbono e caracterizadas por meio do acessório espectrômetro acoplado ao mesmo microscópio utilizado na MEV.

4.5.1. Princípio de Funcionamento

A microanálise eletrônica de raios X consiste na medida de raios X característicos emitidos de uma região da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Desta forma, obtêm-se linhas de raios X que são características específicas do número atômico da amostra, sendo possível utilizar seu comprimento de onda ou sua energia para a determinação do elemento que está emitindo a radiação [77].

A Figura 37 mostra o esquema ilustrativo da emissão de raios X com sua representação em NE, mostrando a energia necessária para arrancar um elétron de uma camada. Observa-se que quanto mais próximo o elétron estiver da camada de valência, menor a energia necessária para arrancá-lo.

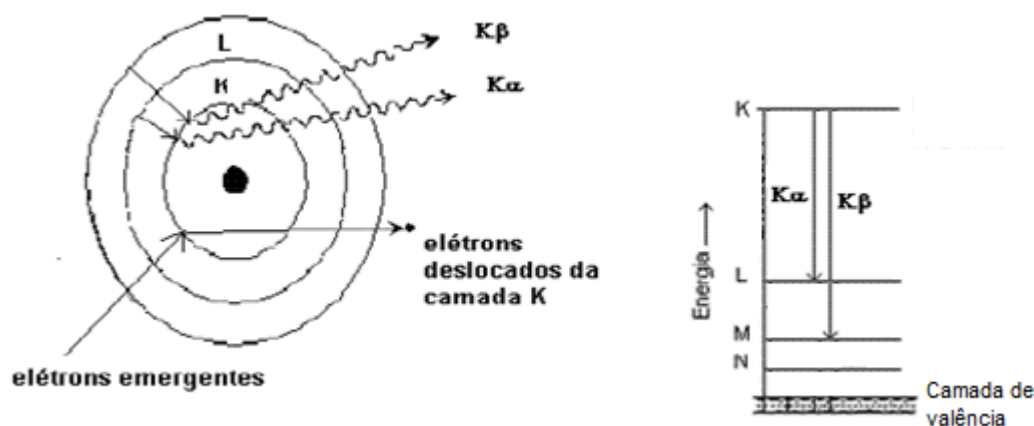


Figura 37. Esquema ilustrativo da emissão de raios X com a representação em NE [77].

Quando o espectro de raios X é obtido através da dispersão de energia, trata-se da EDS (do inglês “*Energy Dispersive Spectroscopy*”). O esquemático do sistema de ensaio é mostrado na Figura 38.

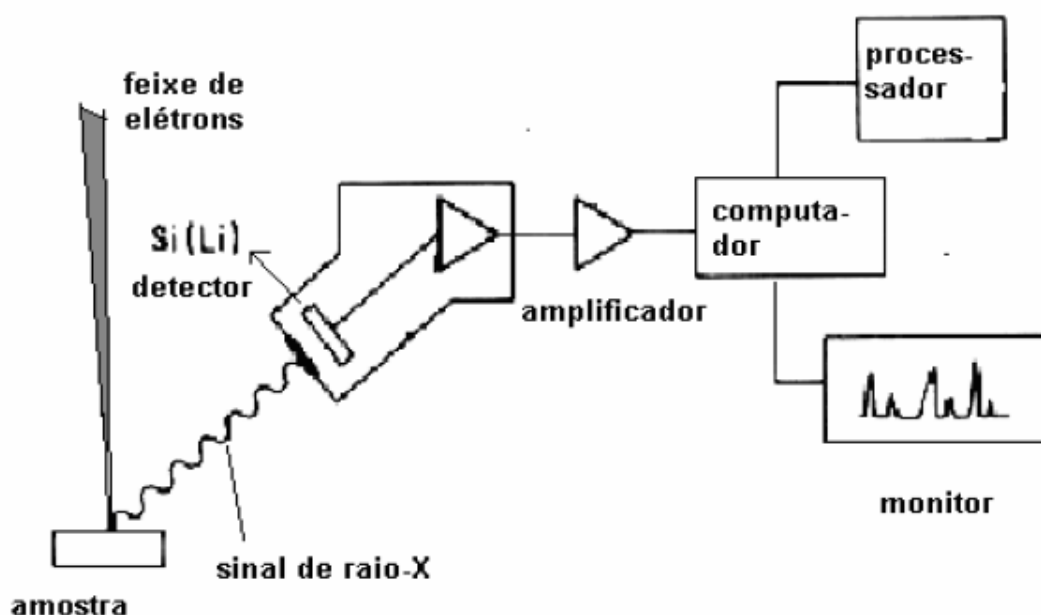


Figura 38. Detector de raios X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS) [78].

Esta técnica considera que a energia de um fóton se relaciona com a frequência eletromagnética segundo a Equação (17):

$$E = h \cdot \nu \quad (17)$$

Sendo:

- E : energia de um fóton;
- ν : frequência eletromagnética
- h : constante de Planck.

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que recebe. Assim, é possível traçar um histograma em que se tem a energia dos fótons (keV) no eixo das abcissas e o número de fótons recebidos (contagens) no eixo das ordenadas. Podem ser obtidos espectros de raios X para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Porém, a emissão de elementos de baixo número atômico, em especial os dez primeiros elementos da tabela periódica, consiste de bandas na região de baixa energia em que ocorrem grandes perdas por absorção na amostra, sendo necessárias outras técnicas para a análise destes elementos [78].

4.5.2. Análise dos resultados

A Figura 39 mostra a distribuição dos elementos nas amostras varistoras, obtidas pelo mapeamento através de EDS, para o zinco (Zn), bismuto (Bi), antimônio (Sb) e oxigênio (O).

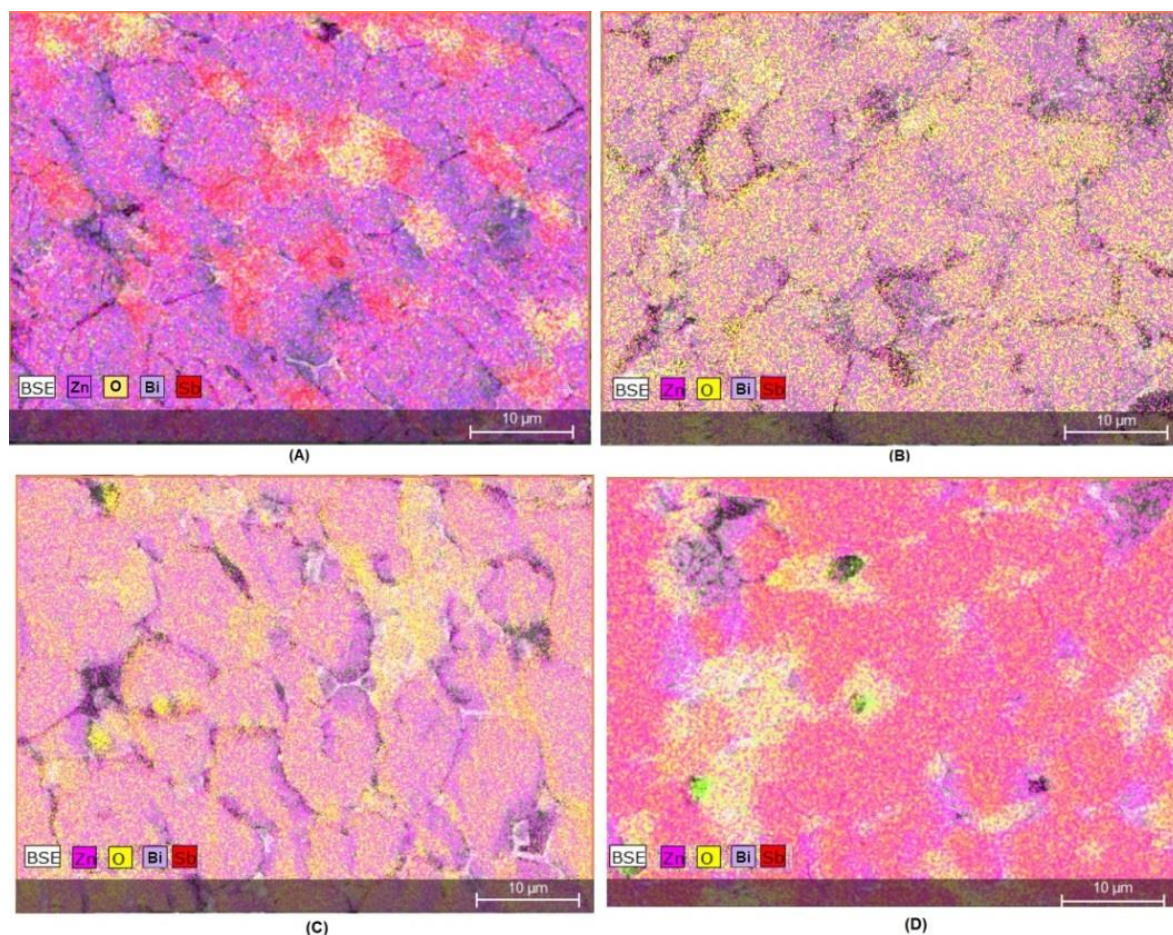


Figura 39. Mapeamento feito por EDS das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D).

A primeira constatação é a de que a fase de ZnO é a mais abundante nas amostras, o que está em boa concordância com o fato de que o ZnO é a principal substância formadora do varistor. No entanto, observa-se claramente que há diferenças entre a distribuição dos elementos no varistor não envelhecido e a distribuição naqueles que passaram pelo processo de envelhecimento.

No varistor não envelhecido (Figura 39 (A)) observa-se a concentração de Bi, Sb e oxigênio no contorno dos grãos de ZnO, formando a matriz intergranular responsável pelo comportamento não linear do varistor devido às barreiras de Schottky. A presença de oxigênio no contorno de grão pode ser justificada pelo enriquecimento do contorno de grãos com oxigênio durante o processo de sinterização do varistor e pode aumentar as barreiras de potencial na sua microestrutura [79].

Nas amostras que passaram pelo envelhecimento, observa-se a migração de Bi, Sb e oxigênio para os grãos de ZnO devido à passagem de corrente e ao consequente aquecimento por perdas Joule. Isso está de acordo com a migração de íons na camada de depleção na direção

da corrente [80] e com os mecanismos de dessorção do oxigênio, que tende a ser maior com o aumento da temperatura. [81]. Além disso, estes fenômenos parecem estar acompanhados pela vaporização do Bi e do Sb no momento do impulso seguido da cristalização destes elementos, formando uma camada monoatômica de Bi e Sb absorvidos nos grãos de ZnO [82].

A Figura 40 mostra a análise elementar quantitativa das amostras em forma de histogramas. Os resultados obtidos mostram a perda da fase de Bi_2O_3 , (indicada por setas laranjas) com o acréscimo da temperatura no momento da aplicação do impulso, o que sugere que a temperatura de operação do varistor seja de alta importância ao se analisar os efeitos do escoamento da corrente proveniente de uma descarga atmosférica.

Ambas as análises sugerem que o comportamento dos varistores durante a incidência de um impulso de corrente tem influência direta da temperatura do varistor no momento da descarga, alterando não só a distribuição dos elementos químicos, mas também sua quantidade. Pode-se esperar então um comportamento diferente entre para-raios instalados em zonas de climas mais frios e aqueles instalados em zonas tropicais, onde o aquecimento devido à temperatura local pode acelerar o processo de avalanche térmica devido à relação entre o acréscimo de temperatura e corrente de fuga.

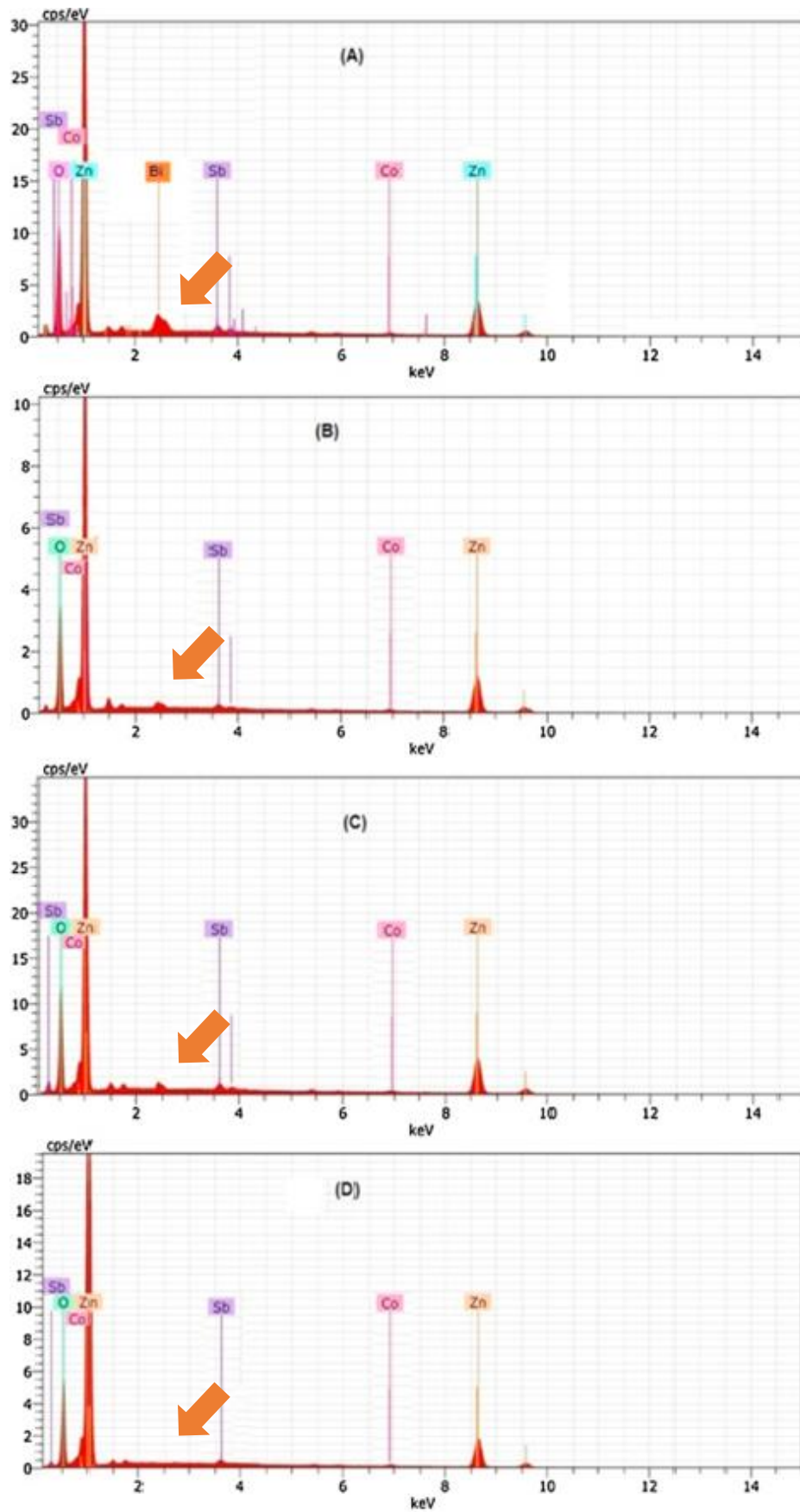


Figura 40. Histogramas obtidos por EDS das amostras: sem aplicação de impulso (A) e após aplicação de impulso a 20°C (B), 60°C (C) e 80°C (D).

4.6. Ensaio de microdureza Vicker

O ensaio de microdureza Vicker é uma metodologia desenvolvida em 1922 por Smith e Sandland, amplamente utilizada na indústria para a determinação da dureza de diversos materiais, possibilitando a obtenção de estimativas quanto à resistência ao desgaste e à resposta ao tratamento térmico de diferentes partes de máquinas [83].

No escopo deste trabalho, esta técnica é aplicada devido ao fato de surgirem perfurações nas amostras varistoras após a aplicação dos impulsos de corrente. Assim, o ensaio de microdureza Vicker resulta em uma relação quantificada da influência da temperatura de operação, no momento da incidência do impulso, na formação de porosidades no varistor.

4.6.1. Princípio de funcionamento

Neste ensaio, um penetrador de diamante, em formato piramidal de base quadrada e com ângulos de face de 136° , é pressionado com uma força constante contra a superfície do material a ser analisado. A Figura 41 mostra os detalhes do ensaio.

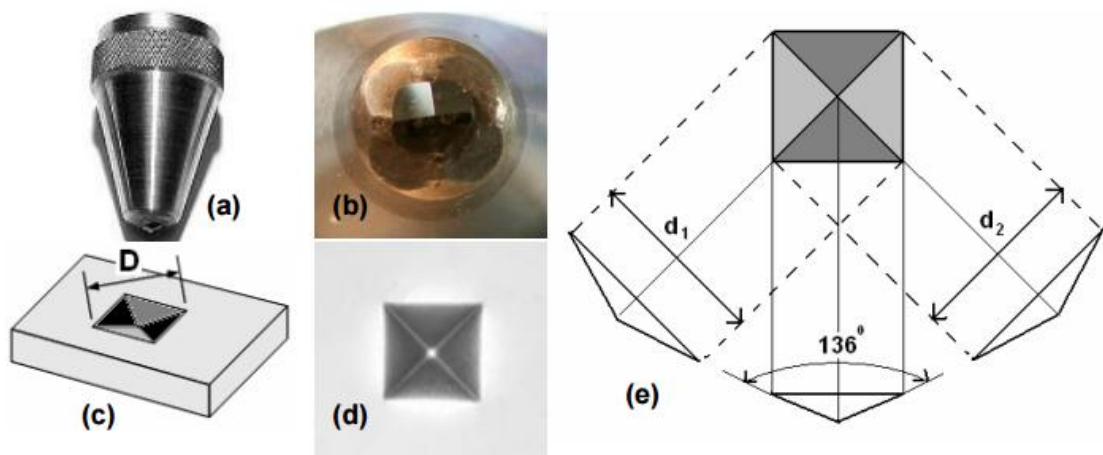


Figura 41. Detalhes do ensaio de micro dureza Vicker [84]

Sendo:

- (a): Item com ponta de diamante para aplicação da força;
- (b): Detalhes da ponta de diamante;
- (c): Ilustração da deformação causada no ensaio e da medida da diagonal D ;
- (d): Exemplo de deformação resultante de ensaio;
- (e): indicação das diagonais utilizadas no equacionamento e indicação do ângulo de 136° .

O número de microdureza de Vicker VHN (“*Vickers Hardness Number*”) é então definido segundo a Equação (18) [84]:

$$VHN = \frac{F}{A} = \frac{2 * F * \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = \frac{2 * F * \sin(68^\circ)}{d^2} = 1,854 * \frac{F}{d^2} \quad (18)$$

Sendo:

- VHN : número de Vickers;
- F : força aplicada [kgf];
- A : área da deformação [mm²] resultante do ensaio, aproximada pelo quadrado da média das diagonais d ;
- d : média das diagonais da deformação [mm].

Uma vez que quanto mais duro o material maior sua resistência à deformação, menor será a área da deformação resultante do ensaio. Analisando o equacionamento, observa-se que o VHN é diretamente proporcional à dureza do objeto sob ensaio: quanto maior sua dureza, maior será o valor de VHN .

As análises foram realizadas utilizando-se um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2000 no IPEN/SP, com aplicação de carga de 490,3 mN por 30 segundos, em cinco pontos aleatórios da superfície da amostra a fim de se avaliar a dureza mecânica da cerâmica varistora.

4.6.2. Análise dos resultados

A Figura 42 mostra os resultados do ensaio de microdureza Vicker nas amostras varistoras, com o desvio relativo às 5 medições de cada amostra.

Observa-se um comportamento monotônico de diminuição do VHN com o aumento da temperatura de operação, havendo uma queda drástica nas amostras a 60°C e 80°C em relação às demais, o que indica que temperaturas de operação nesta faixa podem ser um importante fator no envelhecimento dos varistores.

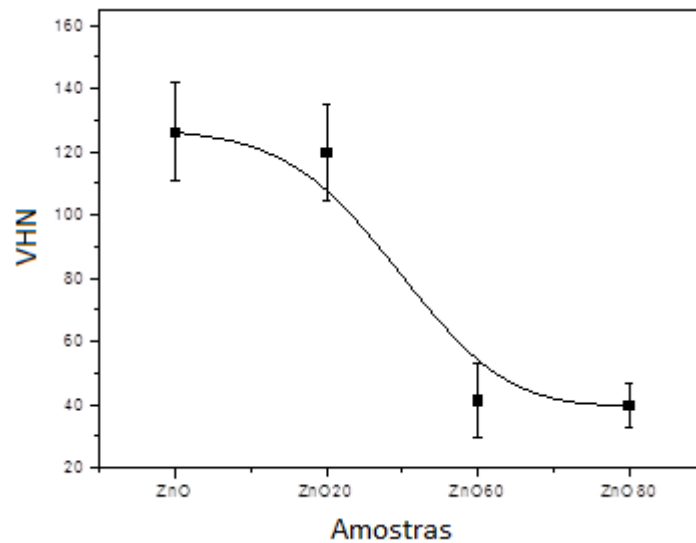


Figura 42. Análise da dureza para os varistores antes da aplicação dos impulsos (ZnO), após impulsos a 20°C (ZnO20), 60°C (ZnO60) e 80°C (ZnO80).

Estes resultados sugerem que o aumento da temperatura de operação no momento da descarga atmosférica pode levar à ocorrência de microfissuras nos varistores, consequentemente reduzindo o valor de VHN. Acredita-se que estas fissuras têm duas consequências na estrutura do varistor: o enfraquecimento do acoplamento entre os grãos e a formação de poros com a incidência de um impulso de corrente.

4.7. Difratomia de raios X (DRX)

Os raios X são constituídos por radiação eletromagnética de curto comprimento de onda, produzido pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos [85]. Os equipamentos que funcionam à base de raios X utilizam diferentes mecanismos para gerá-los, que fogem do escopo desta pesquisa.

A DRX é uma técnica utilizada para a análise da estrutura cristalina de um material. Foi inicialmente estudada por Max von Laue, que recebeu o Prêmio Nobel em 1914 por sua descoberta em relação à difração de raios X por um cristal [86]. No ano seguinte, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg também receberam o Prêmio Nobel por suas contribuições no estudo da DRX [87].

4.7.1. Princípio de funcionamento

Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.

A Figura 43 ilustra o fenômeno da difração de raios X. Na figura, dois planos de átomos paralelos (A-A' e B-B') estão separados por um espaço interplanar d_{hkl} e estão sendo bombardeados por um feixe de raios X. Neste feixe, dois raios incidem sobre os átomos P e Q e são difratados. Se a diferença entre o caminho percorrido pelo feixe 1, na trajetória 1-P-1', e pelo feixe 2, na trajetória 2-Q-2', for igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ), ocorrerá uma interferência construtiva dos raios dispersos segundo um ângulo θ [88].

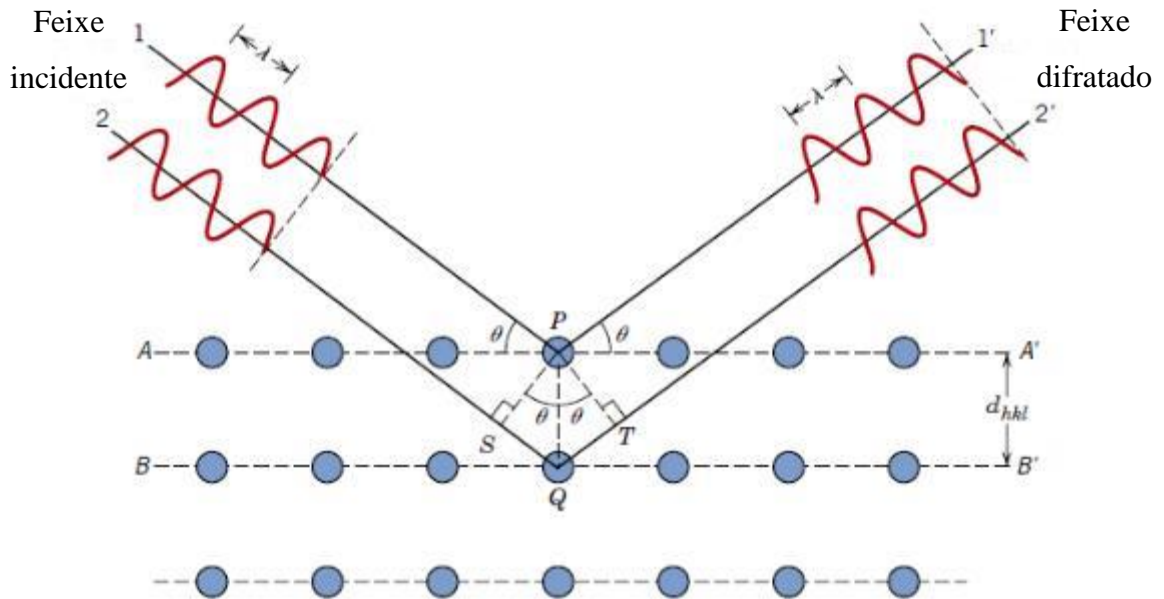


Figura 43. Difração de raios X por planos de átomos [88].

Analisando a Figura 43, a condição para a difração é dada pela Equação (19), conhecida como Lei de Bragg.

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (19)$$

Se a relação da Lei de Bragg não for satisfeita, a interferência não será de natureza construtiva, e o feixe difratado será muito fraco.

Para a análise de DRX, as amostras são preferencialmente trituradas até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Assim, diversos pequenos cristais são orientados em diversas direções, assegurando que existam partículas orientadas de maneira correta, de forma que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis sejam detectados.

O diagrama esquemático de um difratômetro, equipamento utilizado para determinar os ângulos em que ocorre a difração, é mostrado na Figura 44. Nele, uma amostra S é posicionada

no centro O de um círculo. No perímetro do círculo encontram-se um emissor de raios X em T e um coletor C, que percorre o trajeto do contorno do círculo em um ângulo que pode variar de 0° a 160° . Todos estes componentes estão no mesmo plano, e o resultado da análise é chamado de difratograma, um espectro que mostra os ângulos nos quais a Lei de Bragg foi satisfeita.

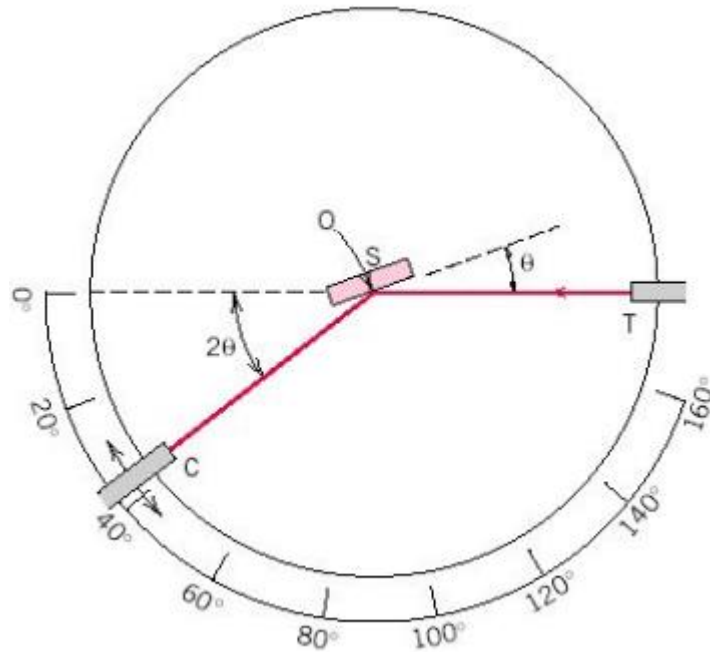


Figura 44. Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X [88].

Utilizou-se um difratômetro de raios X SIEMENS, modelo D5000 e radiação de Cu-Ka ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). Os espectros foram obtidos usando-se uma variação de ângulo de espalhamento 2θ de 5° a 65° com intervalos de $0,02^\circ$ e tempos de exposição de 1 segundo.

4.7.2. Análise dos resultados

A Figura 45 mostra as curvas obtidas no ensaio de DRX.

As estruturas cristalinas observadas na microestrutura dos varistores na DRX foram: ZnO (●), Bi₂O₃ (▼), Zn₇Sb₂O₁₂ (◆) Sb₂O₃ (○), Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ (■) e CoSb₂O₄ (◼) [89 – 95].

O que se observa inicialmente é a ausência das fases de Bi₂O₃ (evidenciada pelas setas vermelhas) nas amostras ensaiadas a 60°C e 80°C , o que sugere a ocorrência de volatilização deste material quando ensaiados a estas temperaturas. Sabendo-se que o Bi₂O₃ é de extrema importância para o comportamento não linear dos VOM, esta volatilização compromete o correto funcionamento do material.

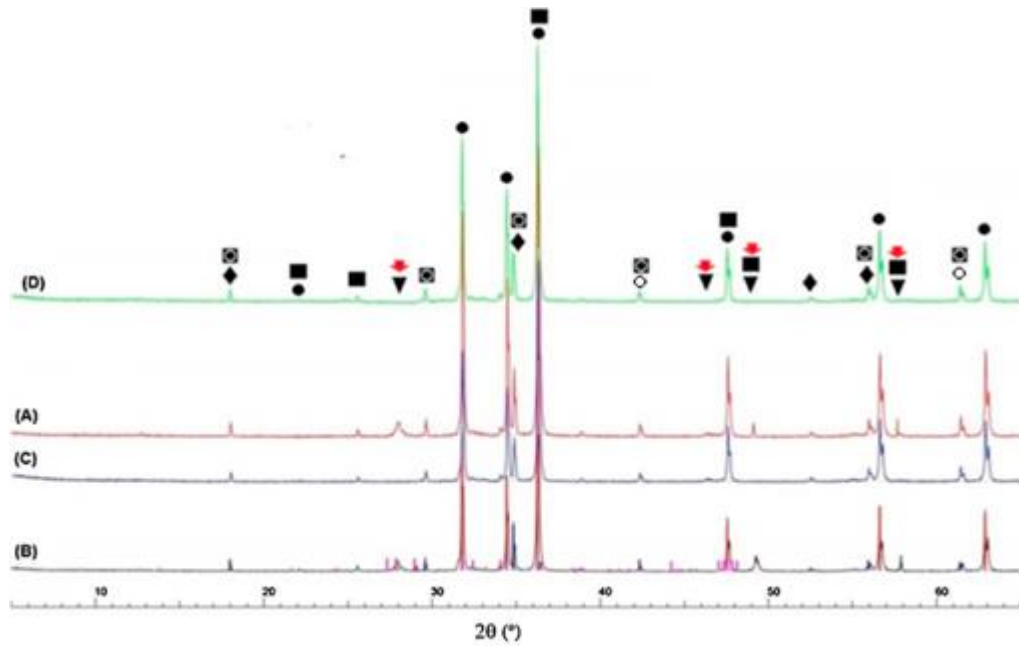
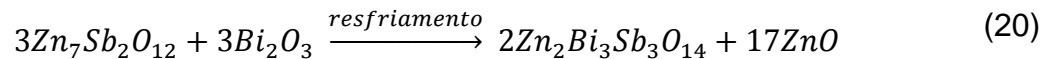


Figura 45. Padrões de DRX das amostras antes do envelhecimento (C) e após os impulsos a 20°C (A), 60°C (B) e 80°C (D).

Foram encontrados sinais da formação de uma nova fase tipo pirocloro $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ em um ângulo de aproximadamente 22° , não presente inicialmente. Este pirocloro surge durante o resfriamento do material após o aquecimento devido à descarga atmosférica conforme a Equação (20) [73].



4.8. Comentários

Todos os resultados obtidos trazem indícios das mudanças microestruturais ocorridas após o envelhecimento por impulsos de corrente de curta duração, e se complementam na análise dos fatores físico-químicos envolvidos. Ficou claro que os diferentes níveis de degradação foram causados pela diferença na temperatura dos VOM durante a realização dos ensaios, uma vez que a análise do tamanho dos grãos mostrou homogeneidade entre as amostras.

Além disso, os resultados apontam que a degradação ocorre essencialmente na matriz intergranular e de maneira diretamente proporcional ao aumento da temperatura, especialmente pela volatilização do Bi_2O_3 , que tem grande influência no comportamento não linear dos VOM.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação estudou a influência da temperatura de operação no envelhecimento de VOM submetidos a impulsos de corrente normalizados, com amplitude de 20 kA, a temperaturas de 20°C (considerada como a temperatura ambiente em Itajubá), 60°C e 80°C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Alta Tensão Prof. Manuel Luís Barreira Martinez como continuidade dos estudos de degradação em varistores desenvolvidos por SALLES [17].

Em campo, os para-raios podem atingir estas temperaturas de operação através do aquecimento Joule devido à corrente de fuga durante sua operação em adição ao aquecimento pela radiação solar.

Para a concretização da proposta deste trabalho, foram utilizadas técnicas de caracterização físico-químicas para a análise de diferentes propriedades microestruturais dos varistores e suas modificações.

A MOR mostrou que as perfurações surgidas nos varistores após a aplicação da série de impulsos têm influência direta da temperatura de operação, de forma que o diâmetro da perfuração aumentou com o aumento da temperatura de operação. Este resultado pode ser analisado juntamente às MEV, que mostram regiões com vários pontos de perfuração devido aos impulsos de corrente a temperaturas elevadas. Assim, pode-se supor que as perfurações de maior diâmetro visualizadas nas MOR são resultantes do stress repetitivo e formadas pelo colapso do material através da junção de diversos pontos menores de perfuração.

Devido à fusão de alguns grãos às margens das perfurações pela concentração da corrente proveniente do impulso, a tendência é que se tenha menos relações entre grão e camada intergranular às margens da perfuração. Isso resulta em um caminho de menor resistência e, conseqüentemente, novas descargas de corrente se concentrarão às margens da perfuração já existente, tendendo a aumentá-la cada vez mais.

Estes resultados estão de acordo com o observado na análise de microdureza Vickers, que mostrou a redução da dureza dos VOM envelhecidos a 60°C e 80°C com relação ao não envelhecido e ao envelhecido a 20°C. O ensaio de microdureza Vickers evidencia a formação de poros e perfurações ao longo da estrutura do varistor, e não somente na superfície visualizada nas microscopias. Tais poros podem levar à ocorrência de descargas parciais no interior do

corpo cerâmico, o que contribui para a polarização do VOM, além de possibilitar a formação de perfurações maiores com a união de vários poros.

A análise das MOR e MEV também permitiram observar a homogeneidade da distribuição do tamanho de grãos entre as amostras, de forma a se eliminar a possibilidade dos diferentes resultados obtidos no envelhecimento serem frutos de diferenças nesta distribuição.

A EDS trouxe resultados importantes para a compreensão do mecanismo de degradação do varistor. A migração de oxigênio e a segregação de antimônio e bismuto observados no mapeamento resultam no enfraquecimento das DBS, com a redução de sua camada de depleção e barreira de potencial. Isso explica o aumento na corrente de fuga observada por SALLES [17] à medida que o número de impulsos aumentava.

A análise semiquantitativa por EDS mostrou que houve a perda de grande quantidade de bismuto com o aumento da temperatura de operação. Este resultado, junto com o obtido na DRX, evidencia a volatilização do óxido de bismuto na matriz intergranular e a perda da fase de Bi_2O_3 . Como apontado, o Bi_2O_3 é o principal responsável pelas propriedades não lineares dos VOM, participando diretamente da formação das DBS nas fronteiras intergranulares. Assim, sua volatilização também compromete as características elétricas do material, reduzindo as alturas das bandas de energia e a camada de depleção, conseqüentemente diminuindo o coeficiente de não linearidade do VOM, de forma que este entre em estado de condução quando submetido a um campo elétrico menos intenso do que o necessário antes da degradação.

Conforme proposto, ficou comprovado que os efeitos da temperatura de operação no envelhecimento por impulsos de corrente de curta duração são observáveis nas mudanças microestruturais sofridas pelos VOM envelhecidos, contribuindo para o setor elétrico com informações sobre os mecanismos envolvidos na degradação.

Com isso, observa-se que técnicas de tratamento térmico utilizadas para a recuperação das propriedades não-lineares dos VOM [96], redistribuindo os componentes da matriz intergranular, são aplicáveis somente caso a temperatura de operação não tenha superado os 60°C , pois acima deste valor inicia-se a volatilização de material da matriz e a formação de poros de grandes dimensões devido às descargas atmosféricas. Para varistores com níveis maiores de degradação, observados nos ensaios a 60°C e 80°C , é necessário o reprocessamento do material.

Outra contribuição deste estudo é apontar que a prolongação da vida útil dos VOM frente a surtos está diretamente relacionada à manutenção da estabilidade térmica do Bi_2O_3 , direcionando assim as pesquisas para a determinação de novas formulações na fabricação de varistores.

Por fim, a metodologia desenvolvida neste trabalho se mostrou versátil e capaz de avaliar diferentes alterações microestruturais nos VOM, e podem complementar os ensaios de caracterização elétrica nos diversos estudos de envelhecimento sob diferentes solicitações e condições.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como a metodologia utilizada neste trabalho se mostrou eficiente para a análise dos varistores envelhecidos nas condições específicas às quais foram submetidos, existe a possibilidade de expansão desta metodologia para a análise do envelhecimento em variadas situações.

A análise do envelhecimento após cada aplicação de impulso em uma mesma amostra é impossível devido aos procedimentos necessários para a realização das análises físico-químicas. Porém, considerando-se a homogeneidade entre as amostras de um mesmo lote de fabricação, um grupo de varistores pode ser selecionado de forma que após cada aplicação de impulso algumas amostras sejam retiradas para as análises, verificando a influência gradual dos impulsos.

Outra possibilidade é o estudo da degradação sofrida pelo varistor envelhecido de acordo com a metodologia desenvolvida por FUJIWARA et. al. [25], onde os autores analisaram o efeito combinado da degradação sofrida em frequência industrial e frente às solicitações de surtos.

Esta dissertação abre também a possibilidade para o estudo de metodologias para a recuperação de varistores degradados a partir da compreensão das mudanças microestruturais envolvidas no processo de envelhecimento. Todas as possibilidades apresentadas terão sua viabilidade analisadas para a determinação da sequência desta pesquisa.

7. REFERÊNCIAS

- [1] INMR, “Review of Insulator Failure Modes,” [Online]. Available: <http://www.inmr.com/review-insulator-failure-modes/>. [Acesso em 17 01 2017].
- [2] J. M. Filho, Manual de Equipamentos Elétricos - Terceira Edição, Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2005.
- [3] G. Harbeke, Polycrystalline Semiconductors: Physical Properties and Applications, Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [4] P. Poosimma, “Stability of Zinc Oxide Varistors - These submetida à University of Manchester para obtenção do título de Doutor em Ciências Físicas e de Engenharia,” 2014.
- [5] J. Stato e C. Dennyson, “Zinc Oxide - Can it Survive New Sunscreen Test Protocols Alone,” *The Australian Journal of Cosmetic Science*, nº June, pp. 32-35, 2011.
- [6] F. L. Roth e R. D. Stiehler, “Standard Materials for Rubber Compounding,” *National Bureau of Standards*, vol. 25, pp. 232-236, 1955.
- [7] M. Matsuoka, “Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 10, No. 6, pp. 736-746, June 1971.
- [8] O. K. Filho e L. C. R. Galvão, “Aplicação de Para-Raios ZnO em Linhas de 138 kV,” em *XIV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica*, Belém, 1997.
- [9] Siemens, “Para-raios para Aplicação em Subestações”.
- [10] H. H. Hng e P. L. Chan, “Effects of MnO₂ Doping in V₂O₅-doped ZnO varistor system,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 75, pp. 61-66, 2002.
- [11] C.-W. Nahm, “Effect of MnO₂ Addition on Microstructure and Electrical Properties of ZnO-V₂O₅-based Varistor Ceramics,” *Ceramics International*, vol. 35, pp. 541-546, 2009.
- [12] J. Bernasconi, S. Strässler, B. Knecht, H. P. Klein e A. Menth, “Zinc Oxide Based Varistors: a Possible Mechanism,” *Solid State Communications*, vol. 21, pp. 867-870, 1977.
- [13] M. A. Alim, S. Li, F. Liu e P. Cheng, “Electrical Barriers in the ZnO Varistor Grain Boundaries,” *Phys. Stat. Sol.*, vol. 203, nº 2, pp. 410-427, 2006.

- [14] M. Khodsuz e M. Mirzaie, "Evaluation of Ultraviolet ageing, pollution and varistor degradation effects on harmonic contents of surge arrester leakage current," *IET Science, Measurement and Technology*, vol. 9, nº 8, pp. 979-986, 2015.
- [15] A. Vicaud, "A.C. Voltage Ageing of Zinc-Oxide Ceramics," *IEEE Transactions on Power Systems*, PWRD-1, nº 2, pp. 49-58, 1986.
- [16] C. de Salles e A. A. A. d. Q. M. L. B. Martinez, "Ageing of Metal Oxide Varistors due to Surges," em *International Symposium on Lightning Protection (XI SIPDA)*, Fortaleza, Brasil, 2011.
- [17] C. de Salles, "*Modo de Envelhecimento frente a Impulsos de Curta Duração - Impulsos Atmosféricos em Resistores não Lineares a Óxido Metálico*" - Tese submetida à UNIFEI como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia Elétrica, Itajubá, Brasil, 2011.
- [18] IEEE Power Energy Society, "IEEE Std C62.11-2005 - IEEE Standard for Metal-Oxide Surge Arresters for AC Power Circuits (>1 kV)".
- [19] D. Xu, X. N. Cheng, X. H. Yan, H. X. Xu e L. Y. Shi, "Sintering process as relevant parameter for Bi₂O₃ vaporization from ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, pp. 1526-1532, 2009.
- [20] C. W. Nahm, "Effect of Small Changes in Sintering Temperature on Varistor Properties and Degradation Behavior of V-Mn-Nb-Gd co-doped zinc oxide ceramics," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, pp. 1176-1184, 2015.
- [21] M. Kelleher e M. S. J. Hashmi, "Effect of the Processing Characteristics of ZnO Varistors Produced Using Vibratory Milling," em *International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies*, Paris, France, 2010.
- [22] R. Einzinger, "Evolution of Physical Models for ZnO-Varistors," München, Germany, 1983.
- [23] M. Hayashi, M. Haba, S. Hirano e M. Watanabe, "Degradation Mechanism of Zinc Oxide Varistors Under DC Bias," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, nº 8, pp. 5754-5762, 1982.
- [24] C. A. Christodoulou, M. V. Avgerinos, L. Ekonomou, I. F. gonos e I. Stathopoulos, "Measurement of the resistive leakage current in surge arresters under artificial rain test and impulse voltage subjection," *IET Science, Measurement and Technology*, vol. 3, nº 3, pp. 256-262, 2009.

- [25] Y. Fujiwara, Y. Shivuya, M. Imataki e T. Nitta, "Evaluation of Surge Degradation of Metal Oxide Surge Arrester," *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, PAS-101, pp. 978-987, 1982.
- [26] J. He, C. Cheng e J. Hu, "Electrical Degradation of Double-Schottky Barrier in ZnO Varistors," *AIP Advances*, vol. 6, nº 3.
- [27] Z. Meirong, L. Fuyi e L. Ziyu, "Studies on Degradation Mechanism of ZnO Varistor Under Impulse Stress by Thermal Stimulated Current," em *3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Tokyo, Japan, 1991.
- [28] H. Yuwei, F. Zhangcai e C. Jian, "Investigation of the Effects of Multi-waveform Multi-pulse Impulse Currents on MOV for Class I SPD Through Operating Duty Tests," em *International Conference on Lightning Protection*, Estoril, Portugal, 2016.
- [29] H. Jinliang, H. Jun e C. Qingheng, "Microstructure Simulation on Puncturing Phenomenon of ZnO Varistor under High Current," *IEEE Transaction*, pp. 959-962, 2006.
- [30] J. G. M. Furtado, L. A. Saléh, E. T. Serra e M. C. S. Nóbrega, "Characterization and Utilization Prospects of Rare-Earth Oxides Concentrated to Zinc Oxide-Based Varistor Ceramics Manufacturing," *Matéria*, vol. 11, nº 3, 2006.
- [31] J. G. M. Furtado, E. T. Serra, L. A. Saléh, J. H. G. Lima e M. C. S. Nóbrega, "Microstructural Analysis of ZnO-Pr₆O₁₁-Nd₂O₃ Varistor Ceramic Systems," em *49º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Pedro, Brasil, 2005.
- [32] M. Chaari, A. Motoussi e Z. Fakhfakh, "Structural and Dielectric Properties of Sintering Zinc-Oxide Bulk Ceramic," *Materials Sciences and Application*, vol. 2, pp. 765-770, 2011.
- [33] *IEC TR 60071-4, Insulation co-ordination - Part 4: Computational guide to insulation co-ordination and modelling of lectrical networks*, 2004.
- [34] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, "Raios de Polaridade Negativa," [Online]. Available: <http://www.inpe.br/webelat/rindat/menu/desc.atm/>. [Acesso em 21 01 2017].
- [35] R. d. O. Pedrosa, "*Estudo da Absorção de Energia de Para-Raios de ZnO Instalados em Linhas de Transmissão de 138 kV*" - Dissertação submetida à UFMG como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Elétrica Belo Horizonte, Brasil, 2013.

- [36] L. Staszewsky, "Lightning Phenomenon - Introduction and Basic Information to Understand the Power of Nature".
- [37] J. R. Lucas, High Voltage Engineering, Department of Electrical Engineering, University of Moratuwa, Sri Lanka, 2001.
- [38] International Electrotechnical Commission, "IEC 60060-1 - High-voltage test techniques - Part 1: General definitions and test requirements," 2010.
- [39] J. Zhang, S. Cao, R. Zhang, L. Yu e C. Jing, "Effect of Fabrication Conditions on I-V Properties for ZnO Varistor with High Concentration Additives by Sol-Gel Technique," *Current Applied Physics* 5, pp. 381-386, 2005.
- [40] L. H. V. Vlack, Propriedades dos Materiais Cerâmicos, São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1973.
- [41] R. Nave, "Band Theory of Solids," [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/band.html#c1>. [Acesso em 17 01 2017].
- [42] R. L. Boylestad e L. Nashelsky, Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2004.
- [43] "Energy Bands," IHMC Public Cmaps, [Online]. Available: <http://cmapspublic.ihmc.us/rid=1MZMXH239-MPDP1V-36NQ/Energy%20bands.cmap>. [Acesso em 05 11 2016].
- [44] P. Kung, A. Mohanta, J. G. S. Jr, H. O. E. G. Shen, J. Waters e S. M. Kim, "Synthesis and Optical Properties of Undoped and Aluminum doped ZnO Nanowires for Optoelectronic Nanodevice Applications," em *Summer Tropicals Meeting Series*, 2014.
- [45] A. Janotti e C. G. V. d. Walle, "Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor," *Rep. Prog. Phys*, vol. 72, pp. 1-29, 2009.
- [46] P. Erhart e K. Albe, "Diffusion of Zinc Vacancies and Interstitials in Zinc Oxide," *Applied Physics Letters*, vol. 88, pp. 20019181-3, 2006.
- [47] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann e J. Geurts, em *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer, 2010, p. 114.
- [48] S.-Y. Chu, T.-M. Yan e S.-L. Chen, "Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method," *Ceramics International* 26, pp. 733-737, 2000.

- [49] M. Takehana, T. Nishino, K. Sugawara e T. Sugawara, “Additives Distribution and Electrical Properties in Zinc Oxide Varistor Prepared by a Wet Chemical Method,” *Korean J. of Chem. Eng.*, vol. 13, pp. 538-543, 1996.
- [50] V. Tohver, S. L. Morissette, J. A. Lewis, B. A. Tuttle, J. A. Voigt e D. B. Dimos, “Direct-Wire Fabrication of Zinc Oxide Varistors,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 1, pp. 123-128, 2002.
- [51] S. P. Cowman, A. J. Ratcliffe, D. A. Nicker, J. M. Shreeve e A. L. Oliver, “Varistor Manufacturing Method”. Estados Unidos da América Patente US6183685 B1, 6 February 2001.
- [52] E. K., “Zinc Oxide Varistors,” *Matsushita Electric Industrial Co., Ltd*, vol. 5, n° 6, pp. 28-41, 1989.
- [53] S. S. Kim, H. G. Cho, I. S. Choi, T. G. Park, C. H. Park e S. Y. Jung, “A Study on the Microstructure and Surge Characteristics of ZnO Varistor for Distribution Arrester,” *IEEE*, pp. 2212-2217, 2002.
- [54] S. Li, P. Cheng, J. Li e L. Zhao, “Investigation on Defect Structure in ZnO Varistor Ceramics by Dielectric Spectra,” em *International Conference on Solkid Dielectrics*, Winchester, UK, 2007.
- [55] R. L. Sendi e S. Mahmud, “Effect of Temperature Treatment on the Properties of ZnO Nanoparticle-Bi₂O₂-Mn₂O₃ Varistor Ceramics,” em *IEEE-ICSE*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2012.
- [56] W. Hui, L. Shengtao e L. Jianying, “Residual Voltage Caused by Grain Boundary in ZnO Varistor Ceramics,” em *1st International Conference on Electric Power Equipment - Switching Technology*, Xi'an, China, 2011.
- [57] S.-Y. Liu, T. Chen, Y.-L. Jiang, G.-P. Ru, B.-Z. Li e X.-P. Qu, “Improvement of the Crystallinity and Optical Properties of sol-gel ZnO thin films by a PVD Buffer Layer,” *IEEE*, 2008.
- [58] W. Bala, Y. Zorenko, V. Savchyn, T. Voznyak, K. Paprocki, P. Popielarski e M. Szybowicz, “Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Method,” em *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - OMEE*, 2012.

- [59] Y.-M. Lu, C.-M. Chang e S.-I. Tsai, "High Transparent and Cunductive ZnO Thin Films Doped with Ti," *International Symposium on Electronic Materials and Packaging*, pp. 178-181, 2002.
- [60] D. XU, D.-M. Tang, L. Jiao, H.-M. Yuan, G.-P. Zhao e X.-N. Cheng, "Effects of High-Energy Ball Milling Oxide-Doped and Varistor Ceramic Powder on ZnO Varistor," *ScienceDirect Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, pp. 1423-1431, 2012.
- [61] J. Liu, J. L. He, J. Hu e W. C. Long, "The Dependence of Sintering Temperature on Schottky Barrier and Bulk Electron Traps of ZnO Varistors," *Science China*, vol. 54, n° 2, pp. 375-378, 2011.
- [62] M. Dorraj, A. Zakaria, Y. Abdollahi, M. Hashim e S. Moosavi, "Optimization of Bi₂O₃, TiO₂ and Sb₂O₃ Doped ZnO-Based Low-Voltage Varistor Ceramic to Maximize Nonlinear Electrical Properties," *The Scientific World Journal*, 2014.
- [63] J. Woodworth, *ArresterWorks - Arrester Condition Monitors - A State of the Art Review*, 2012.
- [64] S. Tominaga, Y. .. Shibuya, Y. Fujiwara, M. Imataki e T. Nitta, "Stability and Long Term Degradation on Metal Oxide Surge Arresters," *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, Vols. %1 de %2PAS-99, n° 4, pp. 1548-1556, 1980.
- [65] M. Lengauer, D. Rubesa e R. Danzer, "Finite Element Modeling of the Electrical Impulse Induced Fracture of a High Voltage Varistor," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n° 8, pp. 1017-1021, 2000.
- [66] W. A. M. Ursine, J. L. Silvino, L. G. Fonseca e R. M. d. Andrade, "Metal-Oxide Surge Arrester's Leakage Current Analysis and Thermography," em *International Symposium on Lightning Protection*, Belo Horizonte, Brazil, 2013.
- [67] Vishay BC components, *Varistors, Technical Report*, 2009.
- [68] M. Knoll, "Charging Potential and Secondary Emission of Electron-Irradiated Bodies," *Z Tech. Phys.*, vol. 16, pp. 467-175, 1935.
- [69] D. McMullan, "An improved scanning electron microscope for opaque specimens," *Proc. Inst. Electr. Engrs*, vol. 100, pp. 245-249, 1953.
- [70] B. A. Dedavid, C. I. Gomes e G. Machado, "Microscópio Eletrônico de Varredura - Princípio de funcionamento," em *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras*, Porto Alegre, ediPUCRS, 2007, pp. 11-12.

- [71] A. M. Maliska, “Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise”, Apostila Técnica, UFSC.
- [72] W. D. Callister, “Técnicas de Microscopia - Microscopia Eletrônica de Varredura,” em *Ciência e Engenharia de Materiais - uma Introdução*, Rio de Janeiro, LTC, 2007, pp. 72-74.
- [73] M. A. L. Nobre, A. N. C. Dias, A. M. O. A. Balan e S. Lanfred, “Engenharia de Microestrutura em Varistor à base de ZnO: Evidências de Homogeneidade e Correlação com Reações Químicas,” em *48º Congresso Brasileiro de Cerâmicas*, Curitiba, 2005.
- [74] D. A. Aboav e T. G. Langdon, “The Planar Distribution of Grain Size in a Polycrystalline Ceramic,” *Metallography* 6, pp. 9-15, 1973.
- [75] E. N. d. C. Andrade, F.R.S. e D. A. Aboav, “Grain Growth in Metals of Close-packed Hexagonal Structure,” *Imperial College of Science and Technology, London*, pp. 18-40, 1965.
- [76] D. W. Scott, “Chapter 3. Histograms: Theory and Practice,” em *Multivariate Density Estimation: Theory, Practice and Visualization*, Hoboken, USA., John Wiley & Sons, pp. 49-95.
- [77] B. A. Dedavid, C. I. Gomes e G. Machado, “Microanálise de Raios X,” em *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras*, Porto Alegre, ediPUCRS, 2007, p. 19.
- [78] B. A. Dedavid, C. I. Gomes e G. Machado, “Microanálise de Raios X,” em *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras*, Porto Alegre, EdiPUCRS, 2007, p. 21.
- [79] C. F. Klingshirn, B. L. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann e J. Geurts, em *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Berlim, Springer-Verlag, 2010, p. 114.
- [80] A. S. Tonkoshkur, A. B. Glot e A. V. Ivanchenko, “Percolation Effects in DC degradation of ZnO varistors,” *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 5, nº 1, pp. 1 - 8, 2015.
- [81] H. Dunski e H. Sugier, “The Study of Temperature Programmed Desorption of Oxygen from Magnesium Oxide,” *Physica Status Solidi*, vol. 113, pp. K49 - K53, 1989.

- [82] W. Onreabroy, N. Sirikulrat, A. P. Brown, C. Hammond e S. J. Milne, "Properties and intergranular phase analysis of a ZnO-CoO-Bi₂O₃ varistor," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 411-420, 2006.
- [83] T. Sugimoto e T. Kawaguchi, "Development of an Automatic Vickers Hardness Testing System Using Image Processing Technology," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 44, n° 5, pp. 696-702, October 1997.
- [84] C. K. Chauhan, "Chapter VII: Vickers Micro-hardness and Etching Study of Struvite," em *Growth and Characterization of Struvite and Related Crystals*, 2012, p. 322.
- [85] D. A. Skoog, F. J. Holler e S. R. Crouch, "Espectrometria de Raios X," em *Princípios de Análise Instrumental*, Porto Alegre, Bookman, 2009, p. 317.
- [86] Nobelprize.org, "The Nobel Prize in Physics 1914," Nobel Media AB, 204. [Online]. Available: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/. [Acesso em 24 08 2016].
- [87] Nobelprize.org, "The Nobel Prize in Physics 1915," Nobel Media AB, 2014. [Online]. Available: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/. [Acesso em 24 08 2016].
- [88] W. D. Callister, "Difração de Raios X e a Lei de Bragg," em *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- [89] M. S. Refat e K. M. Elsabawy, "Infrared spectra, Raman laser, XRD, DSC/TGA and SEM investigation on the preparations of selenium metal, (Sb₂O₃, Ga₂O₃, SnO and HgO) oxides and lead carbonate with pure grade using acetamide precursors," *Bulletin of Materials Science*, vol. 34, n° 4, pp. 873-881, 2011.
- [90] J. Luan, M. Chen e W. Hu, "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of New Photocatalyst ZnBiSbO₄ under Visible Light Irradiation," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 6, pp. 9459-9480, 2014.
- [91] R. Barbosa, B. S. Barros, R. I. Porto e L. Gama, "Synthesis and Characterization of Spinels Zn₇Sb₂O₁₂ Doped With Rare Earths," *Revista Matéria*, vol. 10, n° 2, pp. 365-369, 2005.
- [92] M. Jovic, M. Dasic, K. Holl, D. Ilic e S. Mentus, "Gel-combustion synthesis of CoSb₂O₆ and its reduction to powdery Sb₂Co alloy," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 74, n° 1, pp. 53-60, 2009.

- [93] L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe e C. Harnage, “Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films,” *Surface Science*, Vols. %1 de %2507-510, pp. 480-485, 2002.
- [94] A. Chari, A. Chaieb, F. Mahcene e M. Chiheb, “Pure and Al doped ZnO nano powders X-ray Diffraction and Fourier Transform Infrared Analysis,” em *International Conference on Composite Materials & Renewable Energy Applications*, Sousse, Tunisia, 2014.
- [95] P. G. Casado, “Preparation and crystal data of the spinel series $\text{Co}_{1+2s}\text{Cr}_{2+3s}\text{Sb}_2\text{O}_4$,” *Polyhedron*, vol. 5, pp. 787-789, 1986.
- [96] H. Kawamura, K. Yamada e M. Nawata, “Effect of Heat Treatment on Electrical Properties of Zinc Oxides,” *Electrical Engineering in Japan*, vol. 112, n° 3, pp. 532-538, 1992.