

Engenharia de microestrutura em varistor à base de ZnO: evidências de homogeneidade e correlação com reações químicas

(Microstructure engineering in the ZnO based varistor: evidence of homogeneity and correlation with chemical reactions)

M. A. L. Nobre, A. N. C. Dias, A. M. O. A. Balan, S. Lanfredi

Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB

Faculdade de Ciência e Tecnologia - FCT

Universidade Estadual Paulista - UNESP

R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080

nobremal@prudente.unesp.br

Resumo

A influência de reações químicas específicas sobre o desenvolvimento microestrutural em varistores à base de ZnO é abordada a partir de um enfoque inovador. A relação entre alguns óxidos aditivos e suas reações com ZnO são revisitadas considerando o efeito dos produtos sobre a distribuição de fases na microestrutura. A formação de óxidos policátions e suas características com relação à habilidade em modificar o grau de homogeneidade microestrutural foram utilizadas para melhorar características microestruturais específicas. Nesta análise foram consideradas o ZnO, Bi₂O₃ e Sb₂O₃, bem como os produtos Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ e Zn₇Sb₂O₁₂. Os óxidos ZnO e Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ foram classificados como sem atuação direta sobre o desenvolvimento microestrutural. A disponibilidade do óxido Bi₂O₃ foi considerada como um precursor de heterogeneidade, enquanto que o Zn₇Sb₂O₁₂ foi considerado um precursor de homogeneidade. Neste sentido, um compósito cerâmica-cerâmica foi preparado por meio da adição (10% em peso) do óxido tipo espinélio com estequiometria Zn₄MnCoCrSb₂O_{12±δ} a uma composição adequada ao desenvolvimento de varistores. O compósito foi sinterizado a 1160 °C pôr duas horas, sendo resfriado a partir da temperatura de sinterização até à temperatura ambiente. Homogeneidade microestrutural e propriedades elétricas significativas são desenvolvidas, sendo que o número de grãos de ZnO contendo maclas é aumentado de forma substancial. A textura destes grãos foi investigada através da análise digital da imagem de micrografia eletrônica de varredura. A correlação entre a população de grãos contendo maclas com homogeneidade microestrutural é discutida.

Palavras-chave: processamento cerâmico, compósito, varistor, microestrutura, macla.

Abstract

The influence of specific chemical reactions on microstructural features in ZnO based varistors is reported from a new approach. These reactions are revisited taking into account their effects on the phase distribution in the microstructure. From this reaction, the formation of structures and its characteristics in according to its ability to form heterogeneous or homogeneous characteristics at microstructure were used to classify these oxides. In these analyses ZnO, Bi₂O₃, Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ and Zn₇Sb₂O₁₂ were considered. ZnO and Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ oxides were classified as without a direct influence on the microstructural development. The disponibility of the Bi₂O₃ oxide was considered as a precursor of heterogeneity, while the Zn₇Sb₂O₁₂ is considered a precursor of homogeneity. In this sense, a ceramic-ceramic composite was prepared through the addition (10 wt.%) of spinel type oxide with stoichiometry Zn₄MnCoCrSb₂O_{12±δ} to an adequate composition for varistor development. The composite was sintered at 1160 °C during 2 h, being cooled from the sintering temperature to room temperature. High microstructural homogeneity and excellent electrical properties are developed, since that the number of ZnO twinned grains is increased. The texture of these grains was investigated by digital analysis of the image of the scanning electron microscopy micrograph. The correlation between twinned ZnO grains and the degree of microstructural homogeneity of the composite is discussed.

Keywords: ceramic processing, composite, varistor, microstructure, twins.

INTRODUÇÃO

Varistores à base de ZnO são componentes eletrocerâmicos [1], polifásicos [2, 3], com elevado comportamento não

linear na característica tensão-corrente e alta capacidade de absorção de energia [4]. Tais sistemas, exibem aplicação em ampla variedade de dispositivos eletro-eletrônicos [5], em função da tensão de trabalho ou capacidade de absorção de energia. Esta capacidade de absorção de energia abrange valores de 0,001 até 40 kJ por componente [6]. Em

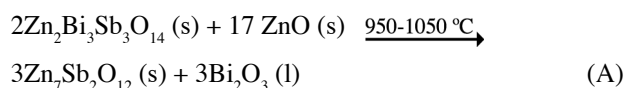
específico, varistores à base de ZnO, quando com aplicação direcionada para áreas de alta tensão (maior que 500 V) exibem propriedades ímpares, um desempenho sem comparação com outros sistemas cerâmicos. O desempenho elétrico é complexo, pois envolve diversas características, dentre elas os parâmetros tensão de referência, coeficiente de não linearidade, corrente de fuga, capacidade térmica e alta capacidade de condução [4]. Ainda, somam-se outras características como homogeneidade na distribuição dos óxidos formados [7] e considerando as limitações que o termo requer em um sistema cerâmico multicomponente, homogeneidade microestrutural [6]. Estes parâmetros são determinantes do desempenho de varistores à base de ZnO, em particular aqueles com aplicação direcionada para uso em sistemas de alta tensão. Tais sistemas, com aplicação em alta tensão, compõem a maior parte dos trabalhos. Neste caso, o parâmetro tensão de referência, o qual determina a classe de aplicação, em geral está ao redor de 1,5 kV/cm. A deficiência em qualquer dos parâmetros acima citados, inviabiliza a utilização do componente, ou ainda se considerarmos um novo sistema em desenvolvimento, diminui seu potencial para futuras aplicações.

À despeito do grande número de trabalhos correlacionados a varistores à base de ZnO, nos últimos anos poucas modificações foram implementadas sobre a composição desenvolvida por Matsuoka [1]. Assim, direta ou indiretamente, a maioria dos trabalhos envolvendo varistores à base de ZnO aborda um aspecto vinculado àquela composição. Desta forma, existe um grande número de trabalhos envolvendo sistemas binários ZnO.Bi₂O₃, ZnO.Sb₂O₃, sistemas ternários ZnO.Bi₂O₃.Sb₂O₃ e efeitos de aditivos sobre sistemas multicomponentes (sistemas ternários acrescidos de óxidos de metais de transição). Neste ponto, deve-se considerar um aspecto crucial no desenvolvimento de sistemas cerâmicos à base de ZnO, os sistemas binários (citados) são por demais simples para serem representativos de processos que se desenvolvem em sistemas multicomponentes, o que dificulta ou por vezes invalida o aproveitamento dos dados na compreensão de fenômenos (físico-químicos), que se desenvolvem em sistemas reais (multicomponentes).

Os sistemas ternários aproximam-se mais dos sistemas reais, no entanto, também mostram limitações, desde que os óxidos de metais de transição influenciam diretamente as reações químicas, as quais são as precursoras das microestruturas e propriedades elétricas específicas [8]. Entretanto, um menor número de trabalhos abordam o desenvolvimento microestrutural em varistores à base de ZnO [8]. Porém, como citado por EDA [6], a homogeneidade microestrutural é parâmetro fundamental para capacidade de absorção de energia em varistores à base de ZnO, não podendo otimizar tal parâmetro sem o conhecimento das etapas, ao menos as principais, envolvidas no desenvolvimento da microestrutura.

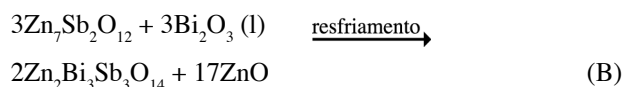
Densificação e crescimento de grão no sistema ZnO.Bi₂O₃ (ZB) e ZnO.Bi₂O₃.Sb₂O₃ (ZBS) têm sido investigados por vários autores [9-13]. Foi mostrado que a concentração da relação Sb₂O₃/Bi₂O₃ determina a

temperatura para a formação da fase líquida no sistema ZBS [12]. A formação de um líquido eutético rico em bismuto controla a densificação e crescimento de grão no sistema ZB [9,10] com reação de contorno de fase, sendo o mecanismo controlado pela concentração de Bi₂O₃ [10, 12]. A evolução de fases nas cerâmicas baseada em ZnO foi extensivamente investigada em 1980 [14] e 1983 [15]. Nestes estudos o sistema ZnO-Sb₂O₃-Bi₂O₃ (ZBS) é considerado como uma composição básica, sendo a presença dos três componentes responsáveis pela microestrutura, desde que são vinculados à formação de fases. Entretanto, nestas cerâmicas diversos óxidos aditivos, tais como: CoO, Cr₂O₃ e MnO₂ são adicionados em proporções menores. Durante o processo de sinterização do sistema ZBS ocorre a formação de uma fase tipo pirocloro (Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄), a qual pode reagir com a matriz rica em ZnO, de acordo com a seguinte equação [2, 14].



onde l representa líquido e s representa sólido, respectivamente.

De modo geral, a fase pirocloro não compõe a microestrutura do varistor, uma vez que após formar-se durante o aquecimento em temperaturas ao redor de 700 °C, reage com o ZnO por volta de 1000 °C, de acordo com a reação 1 [8]. Durante o ciclo de resfriamento, a reação descrita pela equação (A) pode ocorrer de forma reversível. Esta reação tem um caráter reverso, o qual ocorre de acordo com a equação B.



Por completeza, o processo de dissolução, ao redor de 1050 °C pode ser considerado, de acordo com a seguinte equação:

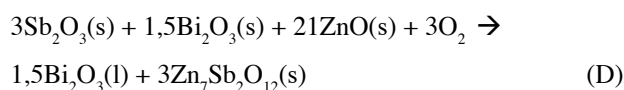


A adição de CoO, MnO₂ e Cr₂O₃ pode modificar a cinética de reação da equação A, o que deve alterar viabilidade das reações B e C. Uma das características é a diminuição da temperatura de reação, a qual promove a nucleação de fases secundárias como a fase Zn₇Sb₂O₁₂ (Mn, Co, Cr). A presença da fase Zn₇Sb₂O₁₂ (Mn, Co, Cr) na microestrutura final sugere que a formação de solução sólida minimiza ou impede a reação (B). Tal fenômeno não é claro ainda. Entretanto, existem evidências de que a molhabilidade da solução sólida Zn₇Sb₂O₁₂(Mn, Co, Cr) pela fase Bi₂O₃(l) é muito baixa, grãos de espinélio em meio a regiões ricas em Bi₂O₃(l) exibem simetria cúbica, o que justificaria a ausência em escala significativa das reações B e C. Em adição, tal

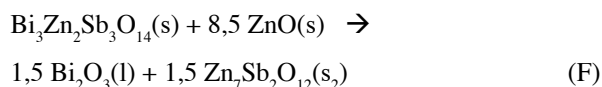
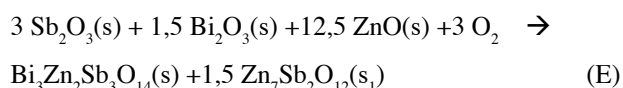
aspecto demonstra que estudos em sistemas $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ e $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ podem não ser eventos sistemáticos, uma vez que as microestruturas são formadas pôr distintas reações. Assim, a análise microestrutural pode também não ser sistemática para distintas relações Sb/Bi, se distintos caminhos em termos de reações químicas forem responsáveis pelo desenvolvimento da microestrutura.

Como função da relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$, diferentes microestruturas podem ser desenvolvidas, desde que ocorram diferentes reações químicas ou a cinética de reação seja alterada. Baseado-se nas reações de formação de fases propostas por Inada, 1978 [2], bem como nas relações entre Sb_2O_3 e Bi_2O_3 , uma série de reações químicas podem ser consideradas. Esta análise é fundamental para a compreensão das inúmeras possibilidades que este sistema oferece. Considerada, para tanto, uma quantidade hipotética de óxidos de ZnO , Bi_2O_3 e Sb_2O_3 .

Considerando os óxidos reagentes e produtos e sendo a relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ igual a 2, a correlação de fase global é dada pela equação D:

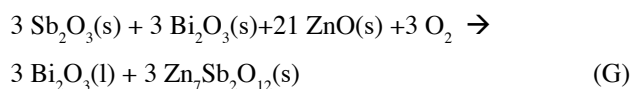


Entretanto, considerando a relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ igual a 2, as reações parciais são mostradas nas equações E e F:

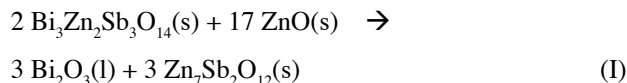
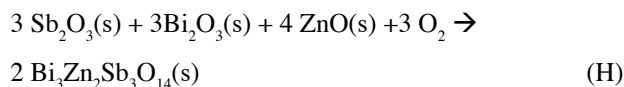


As letras “s” e “l” indicam sólidos e líquidos, respectivamente. Assim, considerando as equações E e F, o óxido $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ é formado através de duas rotas distintas denominadas de s_1 e s_2 . Este aspecto é significativo em termos de desenvolvimento microestrutural desta classe de componentes, constituindo-se em uma chave para projetar-se microestruturas.

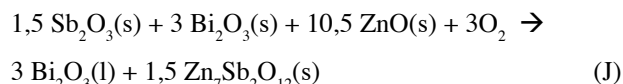
A relação mais utilizada em composições consideradas obsoletas é a relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ igual a 1 com a reação global (reagentes-produtos) mostrada pela equação G:



As reações parciais para a relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ igual a 1 são dadas pelas equações H e I:

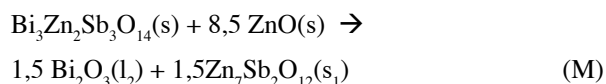
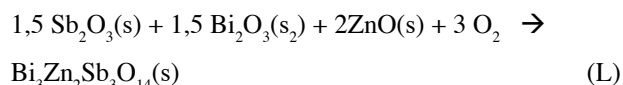
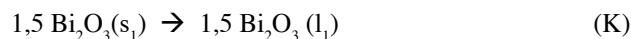


Considerando a reação global para a relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ menor do que 1, como um exemplo, a relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ igual a 0,5 é dada pela equação J:



Um aspecto relevante de composições com relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ menor do que 1 é que somente uma fração de óxido de bismuto reage formando uma fase tipo pirocloro, $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Neste caso, o óxido de bismuto em excesso evolui para o estado líquido, durante o aquecimento, o que permite um processo de sinterização via fase líquida reativa a baixa temperatura, uma vez que o óxido de bismuto puro pode solubilizar entre 20 e 25% em mol de ZnO , formação de eutético em temperaturas ao redor de 740 °C [16].

As reações parciais da relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ igual a 0,5 são dadas pelas equações:



A formação de um líquido eutético rico em Bi_2O_3 controla o processo de densificação e mecanismo de crescimento de grão do sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ [8-10]. Uma fase líquida de Bi_2O_3 é formada em dois momentos térmicos distintos, o que conduz à heterogeneidade microestrutural, ver reações K, L e M.

A formação de $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{l})$ e $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ em função da relação $[\text{Sb}_2\text{O}_3]/[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ é mostrada na Tabela I. As quantidades dos óxidos de ZnO , Sb_2O_3 e Bi_2O_3 foram idealizadas de forma a obter os valores adequados para a relação $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$. A relação entre os óxidos ZnO , Sb_2O_3 e Bi_2O_3 , com mudança de estado e produto listados na Tabela I é uma ferramenta flexível para um substancial entendimento de fatores microestruturais. Entretanto, a microestrutura final é função de uma série de reações do estado sólido, reação de fase líquida da interação mecânica entre óxido de zinco e óxido formado em função das reações parciais.

Através da Tabela I pode-se fazer uma análise sobre os produtos, desde que estes compõem a microestrutura final, bem como alguma correlação com reagentes, as quais apresentam importante papel para a compreensão do desenvolvimento microestrutural.

Tabela I - Relação de produtos e reagentes envolvendo as reações parciais dos sistemas de varistor tradicional considerando-se as várias relações Sb_2O_3/Bi_2O_3 .

[Table I - Ratio of products and reagents involving the partial reactions of traditional varistor systems taking into account several Sb_2O_3/Bi_2O_3 ratios.]

Sb_2O_3/Bi_2O_3	Reagentes (mol%)			Produtos (mol%)			
	Sb_2O_3	$Bi_2O_3(s)$	ZnO	$Bi_2O_3(l)$	$Bi_2O_3(l)$	$Zn_7Sb_2O_{12}$	$Zn_7Sb_2O_{12}$
				rota 1	rota 2	rota 1	rota 2
2,0	3,0	1,5	21	-	1,5	1,5	1,5
1,0	3,0	3,0	21	-	3,0	-	3,0
0,5	1,5	3,0	10,5	1,5	1,5	-	1,5

De acordo com a Tabela I, considerando a relação entre óxido de antimônio e de bismuto, onde $[Sb_2O_3]$ é maior do que $[Bi_2O_3]$, ($[Sb_2O_3]/[Bi_2O_3] > 1$), a fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ é formada independentemente da fase $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$, de acordo com a reação (A). Neste caso, os primeiros núcleos da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ formam-se durante o ciclo de aquecimento pela reação entre ZnO e Sb_2O_3 . Tal evento pode ser benéfico no controle do crescimento de partículas de ZnO. Neste caso, a reação D não é controlada pela fração em excesso de óxido de bismuto, a qual modifica a evolução microestrutural pela mudança de mecanismos de sinterização. A fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ é formada em dois momentos térmicos distintos (rota 1 e rota 2).

Este trabalho mostra a análise microestrutural de um compósito cerâmica-cerâmica baseado em varistor à base de ZnO e a fase $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$ (10% em peso) via microscopia eletrônica de varredura (MEV). O óxido $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$ é uma solução sólida formada pela estrutura hospedeira de $Zn_7Sb_2O_{12}$ fortemente dopada com cátions de Mn, Co e Cr. A microestrutura foi analisada através do tratamento digital da imagem de microscopia eletrônica de varredura, alguns componentes da microestrutura, de acordo com a micrografia MEV, em específico de macla de grão de ZnO, foi investigado em detalhes.

MATERIAIS E MÉTODOS

ZnO e óxidos aditivos foram misturados em moinho de bolas (zircônia estabilizada), usando-se jarro de polipropileno em meio de álcool isopropílico. A relação $[Sb_2O_3]/[Bi_2O_3]$ utilizada foi igual a 2 [17, 18]. As características da matéria-prima são listadas na Tabela II. Compactos cerâmicos foram conformados via prensagem isostática prensado a 210 MPa, alcançando uma densidade a verde de $3,37 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$.

As amostras foram sinterizadas em um forno tipo tubo com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até $1160 \text{ }^\circ\text{C}$, com patamar de 1 h em atmosfera de ar, seguido de resfriamento rápido da temperatura de sinterização ($1160 \text{ }^\circ\text{C}$) até a temperatura ambiente. Para a análise da microestrutura, as amostras foram cortadas, sendo a área de seção transversal polida, usando pós de SiC e suspensão de Al_2O_3 . Em seguida, foi feito um ataque químico nas amostras polidas (NaOH 1 M em álcool), com o

intuito de revelar o grão de ZnO e o contorno de fases.

A microestrutura foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Zeiss, DSM 940, Alemanha). A imagem digital e sua análise foram feitas usando o programa Image-pro Plus 4.0®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra as curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para os sistemas varistor e de compósitos varistor cerâmica-cerâmica sinterizados a $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ e resfriados em duas taxas: $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ e resfriamento rápido, ou seja, da região quente do forno para a temperatura ambiente. A tensão de referência para o compósito é superior à composição sem adição do espinélio. Desde que o parâmetro tensão de referência é proporcional ao número de grãos entre os eletrodos, o tamanho médio de grãos no compósito é inferior a composição sem adição da fase espinélio.

As Figs. 2a e 2b mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compósito varistor

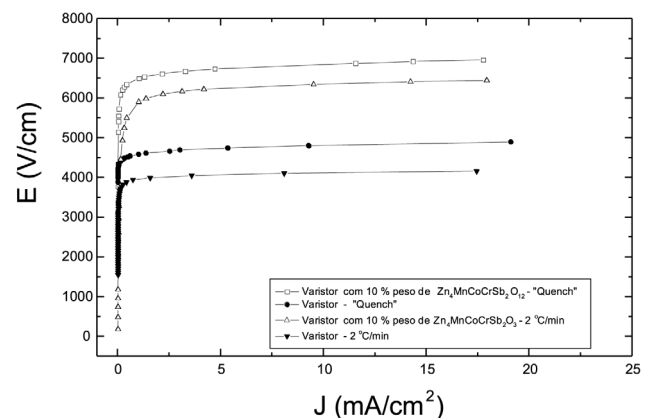


Figura 1: Campo elétrico em função da densidade de corrente para o sistema $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$ sinterizado por 2 h ao ar e resfriado sob diversas taxas.

[Figure 1: Electric field - current density curves of the $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$ system sintered for 2 h in air and quenched at several rates.]

Tabela II - Características físicas e químicas dos óxidos utilizados neste trabalho.
 [Table II - Physical and chemical characteristics of oxides used in this work.]

Óxidos	Pureza (%)	Área de superfície (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio de partículas (µm)
ZnO	99,9	5,0	0,21
Bi ₂ O ₃	99,9	0,8	0,84
Sb ₂ O ₃	> 99,0	2,0	0,53
CoO	> 99,0	3,6	0,29
MnO	> 99,0	9,3	0,13
Cr ₂ O ₃	99,9	3,0	0,38
Zn ₄ MnCoCrSb ₂ O _{12±δ}	> 99,0	-	-

cerâmica-cerâmica (ZnO mais aditivos, mais 10% em peso de Zn₄MnCoCrSb₂O_{12±δ}) sinterizado a 1160 °C durante 1 h ao ar e resfriado rapidamente a partir de 1160 °C até a temperatura ambiente. A Fig. 2a mostra uma visão geral da microestrutura. Quatro distintos componentes microestruturais podem ser identificados. A maior fração é formada de grão de ZnO (tonalidade cinza). É interessante comentar que as várias tonalidades de cinza podem ser atribuídas aos grãos de ZnO, desde que eles exibem distintas orientações cristalográficas, as quais sofrem ataques químicos em distintas intensidades dependendo da orientação cristalográfica. Um segundo componente é formado pelos grãos de espinélio (tonalidade de cinza claro, com cerca de um quarto do tamanho do grão de ZnO), em geral acompanhado de óxido de cor branca. Um terceiro e menor componente formado corresponde ao Bi₂O₃ (cor branca). Finalmente, um quarto componente é formado por vazios (região preta), oriundos de eventual arrancamento de grãos durante o processo de polimento. Estes vazios coincidem com regiões da microestrutura que podem conter ambos os óxidos Zn₇Sb₂O₁₂ dopado com cátions de metais de transição e Bi₂O₃.

A Fig. 2b mostra um grão particular de ZnO, o qual contém uma macla selecionada a partir da microestrutura da Fig. 2a. A estrutura de macla pode ser visualizada como uma estrutura linear e branca posicionada na diagonal do lado esquerdo da micrografia. É interessante comentar que a microestrutura exibe uma grande população de grão de ZnO com estrutura de macla. A mesma composição processada e sinterizada segundo mesmos parâmetros não exibe grãos de ZnO com maclas. A presença de grãos de ZnO contendo maclas é correlacionada com a melhora do desempenho elétrico. Entretanto, existem dúvidas se a estrutura de macla consiste de um contraste topográfico ou outro efeito como segregação de metais pesados, considerando que o MEV foi realizado via modo retro espalhado. De fato, as maclas compõem uma submicroestrutura forte elevação com relação a outras regiões do grão de ZnO. É interessante notar que as regiões vizinhas à macla não são todas planas. De forma

geral, este caráter mostra que uma macla é composta de aspectos físicos mais do que de aspectos químicos.

As Figs. 3a e 3b mostram a análise de uma imagem digital, levando-se em conta dois conjuntos de rotações específicas.

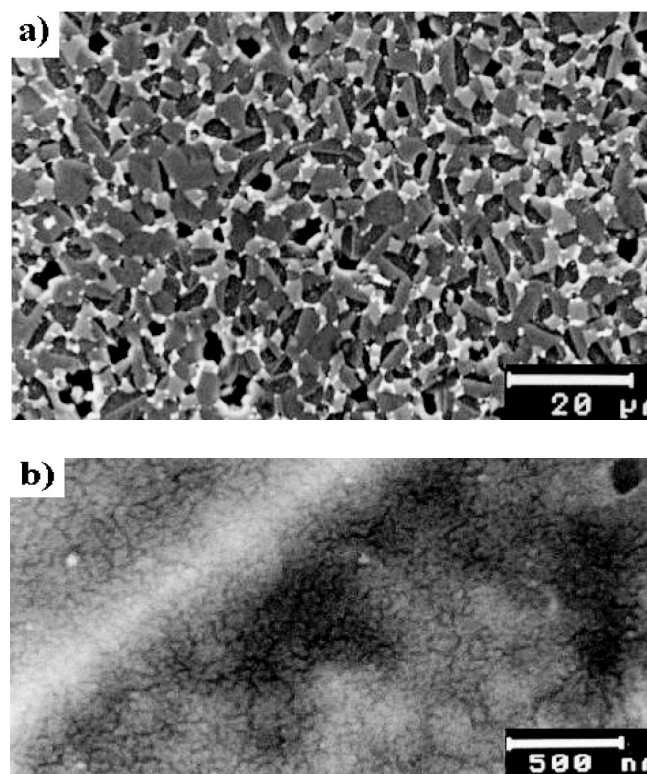


Figura 2: Micrografia (MEV) do varistor composto ZnO-10 % em peso de Zn₄MnCoCrSb₂O_{12±δ} sinterizado a 1160 °C (a) e resfriado rapidamente até a temperatura ambiente (800x de aumento); grão de ZnO selecionado com macla (b) (30.000x de aumento).

[Figure 2: Micrograph (SEM): (a) of the varistor composite ZnO-10wt.% Zn₄MnCoCrSb₂O_{12±δ} sintered at 1160 °C and quenched to room temperature, (800x magnification); (b) selected ZnO grain with twin (30000x magnification).]

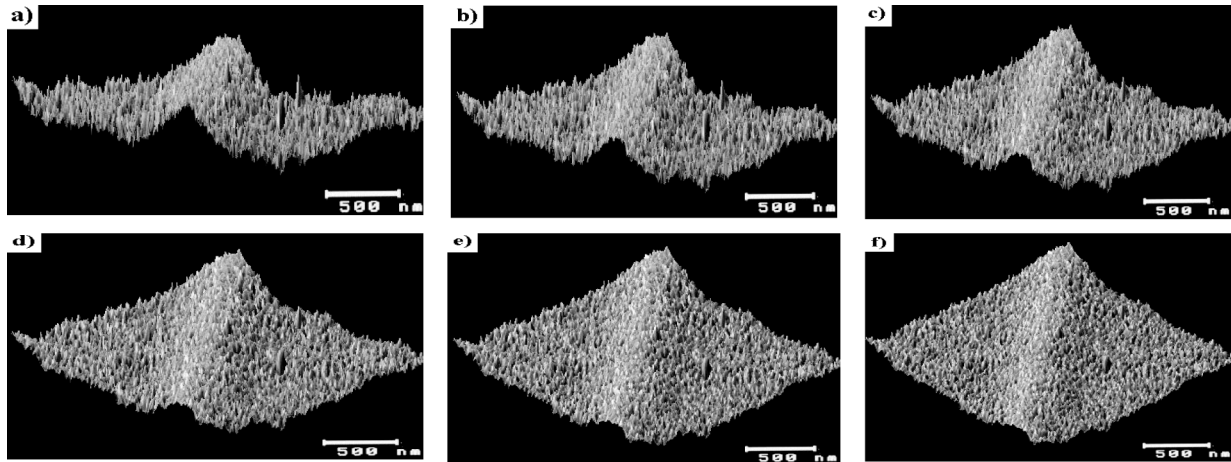


Figura 3: Imagem digital da micrografia MEV do grão de ZnO contendo uma macla mostrada na Fig. 2b: a) análise do contraste topográfico envolvendo um pequeno aumento no plano de rotação xy, b) análise do contraste topológico com alto grau de rotação do plano xy.

[Figure 3: Digital image of the SEM micrograph of the ZnO twin grain shown in Fig. 2b: a) topographical contrast analysis involving a small magnitude xy plane rotation, b) topographical contrast analysis with high degree of xy plane rotation.]

A Fig. 3a mostra uma imagem a partir de um ponto de vista frontal da micrografia da Fig. 2b. Neste ângulo de visão, a imagem digital fornece um conjunto de informação similar à inspeção visual da micrografia do MEV. Entretanto, a análise digital permite uma série de rotações de imagem. A Fig. 3b mostra uma visão quase lateral da região de macla.

A deformação da estrutura do grão gerada pela macla é quase plana e homogênea. Um pequeno grau de depressão pode ser observado do lado direito da macla. No centro desta depressão aparece um conjunto de pequenas sub-estruturas similares a picos. Estas estruturas podem ser atribuídas à deformação plástica. É interessante notar que a deformação plástica não é um fenômeno favorável nos grão de ZnO. Neste sentido, a existência de deformação plástica sugere que a região de macla pode concentrar um razoável nível de estresse mecânico.

Desta forma, a formação de maclas pode ser correlacionada a um elevado grau de homogêneo constrangimento mecânico gerado pela adição da fase $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$.

CONCLUSÕES

A investigação microestrutural a partir da análise digital da imagem, a partir de contraste topográfico, é uma ferramenta adequada para a análise de componentes da microestrutura e sub-estruturas na escala nanométrica. Estrutura de maclas desenvolvidas no grão de ZnO ocupa uma extensão significativa de um grão constituindo-se em subestrutura. Uma análise quantitativa mostra que estes intervalos de sub-estruturas de dezenas de nanômetros de altura e 300-400 nm de largura. A adição da fase $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$ permite projetar características microestruturais específicas.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys **10** (1971) 736.
- [2] M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys. **17** (1978) 1.
- [3] M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys. **18** (1979) 1439.
- [4] T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 1817.
- [5] L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc. Bull. **68**, 4 (1989) 866.
- [6] K. Eda, IEEE Electrical Insulation Magazine **5**, 6 (1989) 28.
- [7] T. Asokan, G. N. K. Iyengar, G. R. Nagabhushana, Ceram. Int. **14** (1988) 35.
- [8] E. R. Leite, M. A. L. Nobre, E. Longo, J. A. Varela, J. Mater. Sci. **31** (1996) 5391.
- [9] J. Wong, J. Appl. Phys. **51** (1980) 4453.
- [10] T. Senda, R. C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 106.
- [11] J. Kim, T. Kimura, T. Yamaguchi, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1541.
- [12] J. Kim, T. Kimura, T. Yamaguchi, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1390.
- [13] D. Dey, R. C. Bradt J. Am. Ceram. Soc. **75** (1992) 2529.
- [14] M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 409.
- [15] M. Inada, M. Matsuoka, Advances in ceramics, Vol.7, Ed. Fyan, Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, **7** (1983) 91.
- [16] J. H. Hwang, T. O. Mason, V. P. Dravid **77**, 6 (1994) 1499.
- [17] E. R. Leite, M. A. L. Nobre, E. Longo, J. A. Varela, Reactive liquid phase sintering in zinc oxide varistor materials. Sintering Technology, Ed. R. M. German, G. L. Messing, R. G. Cornwall, Marcel Dekker, New York (1996) 481.
- [18] M. A. L. Nobre, M. R. Moraes, E. Longo, J. A. Varela, Influence of Cr_2O_3 on sintering of ZnO ceramic by constant heating rate (CHR), Sintering and Technology, Ed. R. M. German, G. L. Messing, R. G. Cornwall, Pennstate University, University Park, PA (2000)129-134. (Rec. 28/06/2004, Ac. 12/11/2004)