

ANTÓNIO CARLOS SEPÚLVEDA MACHADO E MOURA

PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

FACULDADE DE
ENGENHARIA
PORTO — 1983

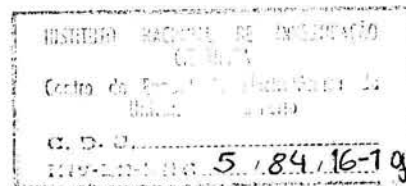
ENERGIA
2.3:14

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELO
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

3(043)
a/PAR

PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

ANTÓNIO CARLOS SEPÚLVEDA MACHADO E MOURA

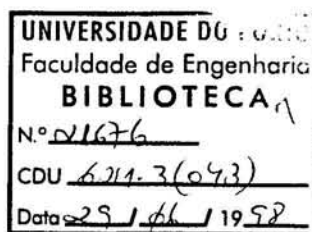


TRABALHO COMPLEMENTAR DE DOUTORAMENTO APRESENTADO À

ENERGIA
2.3:14

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELECTROTÉCNICA



621.3(043)/1100a/PAR

PUBLICAÇÃO SUBSIDIADA PELO
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

INDICE

Pág.

1. INTRODUÇÃO

1.1 NOTA PRÉVIA	1
1.2 PROTECÇÃO DOS SISTEMAS ELÉCTRICOS DE ENERGIA CONTRA AS SOBRETENSÕES	2
1.3 ÂMBITO DO TRABALHO	4

2. CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ZINCO. SUA UTILIZAÇÃO EM PÁRA-RAIOS

2.1 INTRODUÇÃO	6
2.2 FABRICO E COMPOSIÇÃO DAS PASTILHAS CERÂMICAS DE ÓXIDO DE ZINCO	8
2.2.1 Processo tecnológico de fabrico	8
2.2.1.1 Óxidos metálicos de base	9
2.2.1.2 Mistura dos constituintes. Secagem	11
2.2.1.3 Calcinação	11
2.2.1.4 Moldagem. Sinterização	12
2.2.1.5 Deposição dos eléctrodos	13
2.2.2 Parâmetros característicos de fabrico	13
2.2.3 Estrutura das pastilhas de óxido de zinco	14
2.3 PROPRIEDADES ELÉCTRICAS DAS PASTILHAS DE ÓXIDO DE ZINCO	15
2.3.1 Característica intensidade de corrente-tensão	15
2.3.2 Microestrutura das pastilhas de óxido de zinco	18
2.3.3 Mecanismos de condução. Modelo físico do comportamento de um varistor de óxido de zinco	20
2.4 ENVELHECIMENTO E DEGRADAÇÃO DAS PASTILHAS DE ÓXIDO DE ZINCO	26
2.5 CONCLUSÕES	28

3. UTILIZAÇÃO DE PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO EM REDES ELÉCTRICAS DE ALTA E MUITO ALTA TENSÃO. PERSPECTIVAS PARA UMA NOVA COORDENAÇÃO DE ISOLAMENTOS

3.1 INTRODUÇÃO	29
3.2 CARACTERÍSTICAS COMPARADAS DOS DISPOSITIVOS DE PROTECÇÃO CONTRA SOBRETENSÕES	31
3.2.1 Explosores	32
3.2.2 Pára-raios clássicos	33
3.2.3 Novos pára-raios de óxido de zinco	33

3.3 DIMENSIONAMENTO DOS PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	35
3.3.1 Tensão nominal	35
3.3.2 Poder de escoamento e classe de descarga	38
3.4 SOBRETENSÕES TEMPORÁRIAS. INFLUÊNCIA DA SUA DURAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO DOS PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	40
3.5 ESTUDO DO NÍVEL DE PROTECÇÃO DOS PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	43
3.6 CONSEQUÊNCIAS ECONÓMICAS SOBRE O DIMENSIONAMENTO DOS TRANSFORMADORES DE PO TÊNCIA PROTEGIDOS POR PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO	44
3.6.1 Introdução	44
3.6.2 Estudo da redução do isolamento nos transformadores de potência	45
3.7 CONCLUSÕES	46
4. CONCLUSÕES	49

1. INTRODUÇÃO

1.1. NOTA PRÉVIA

O texto que a seguir se apresenta constitui um trabalho relativo à prova complementar de doutoramento, dando cumprimento ao disposto na alínea b) do nº 3 do artigo 8º do Decreto-Lei nº 388/70.

Na base deste trabalho encontra-se uma série de contactos e estudos realizados em Clamart, na Direction des Études et Recherches (DER) da Electricité de France (EDF), os quais foram desenvolvidos em paralelo com o trabalho de investigação que aĩ realizei com vista à preparação inicial da dissertação de doutoramento.

Efectivamente, tendo participado em Abril de 1980 num Colóquio organizado pelo Service Matériel Électrique (ERMEL) da DER sobre o tema "Le Nouveau Para foudre à Oxide de Zinc", com a participação de vários especialistas da EDF, tomei contacto directo com as preocupações desta empresa no que se referia a uma tomada de posição sobre o novo dispositivo de protecção contra sobretensões que tinha sido recentemente lançado no mercado por alguns construtores.

O assunto em causa motivou bastante o meu interesse, razão pela qual acompanhei de perto a evolução dos estudos levados a cabo no Serviço ERMEL, onde me encontrava.

A EDF através da Direction des Études et Recherches e em especial do Service Matériel Électrique, iniciou em finais de 1978 uma série de estudos e ensaios tendentes a verificar e confirmar, por um lado, as propriedades do novo material cerâmico à base de óxido de zinco (ZnO) e por outro lado a ajuizar do comportamento dos novos para-raios face às mais diversas condições de exploração.

Esta série de estudos, que prossegue ainda actualmente, foi confiada especialmente a três das Divisions do Service ERMEL, respectivamente:

- . Division Matériaux pour l'Electrotechnique
- . Divison Appareillage

. Division Machines Statiques

sendo o trabalho de direcção e coordenação assegurado pelo Eng^o Claude Gary, attaché au Chef du Service.

O estudo deste assunto foi conduzido com base nos elementos recolhidos junto da EDF, bem como junto de diversos construtores e ainda por recurso à bibliografia entretanto publicada na literatura internacional.

A terminar esta nota prévia, não posso deixar de manifestar o meu maior agradecimento ao Senhor Claude Gary pelas facilidades concedidas para a realização do presente trabalho, bem como a todos os restantes investigadores e técnicos que comigo directamente contactaram, em especial a Eng^a Isabelle Hennebique, investigadora da Division Machines Statiques.

É igualmente meu desejo manifestar o meu sincero agradecimento ao Prof. Doutor Almeida do Vale pelo carinho com que acolheu o desenvolvimento dos estudos sobre este tema de grande actualidade e pelo apoio que constantemente me manifestou, incluindo uma ajuda indispensável na organização e supervisão do presente trabalho.

1.2. PROTECÇÃO DOS SISTEMA ELÉCTRICOS DE ENERGIA CONTRA AS SOBRETENSÕES

Como é sabido, designam-se por sobretensões as diferenças de potencial anormais que se produzem nos sistemas eléctricos, como consequência de diversas perturbações. Tais diferenças de potencial são susceptíveis de danificar os componentes desses sistemas ou de prejudicar a sua correcta exploração caso não sejam tomadas medidas de protecção adequadas [1].

Relativamente à sua origem, é usual classificar as sobretensões em dois tipos, internas e externas, conforme a respectiva origem se situa ou não no próprio sistema onde a sobretensão se verifica. No primeiro caso incluem-se as sobrelevações de tensão à frequência da rede, também designadas por sobretensões temporárias, e as sobretensões de manobra, enquanto que no segundo caso assumem particu-

lar importância as sobretensões de origem atmosférica, devidas à acção do raio.

A estes três tipos de sobretensões correspondem normalmente amplitudes crescentes e pode dizer-se que, tradicionalmente, têm sido as sobretensões de origem atmosférica aquelas que mais preocupações têm trazido ao projecto e exploração dos sistemas eléctricos de energia (SEE).

O facto de que é economicamente impossível o dimensionamento dos isolamentos de um SEE de alta ou muito alta tensão, de modo a colocá-lo ao abrigo de quaisquer danos originados pelos diferentes tipos de sobretensões a que são submetidos, está na base da chamada coordenação de isolamentos. Por esta entende-se essencialmente o conjunto de medidas visando a selecção das características dieléctricas dos equipamentos e a sua realização, em função das tensões que podem surgir no sistema eléctrico em que aqueles equipamentos se integram, tendo em conta as características dos dispositivos de protecção utilizados. Com a coordenação de isolamentos de um SEE procura-se reduzir a um nível aceitável, em termos de economia e de exploração, a probabilidade de que as solicitações dieléctricas impostas aos diferentes componentes do sistema, danifiquem os respectivos isolamentos ou afectem a continuidade de serviço.

O estabelecimento de um projecto correcto de coordenação de isolamentos para um SEE implica pois necessariamente um conhecimento aprofundado das diversas solicitações dieléctricas susceptíveis de aparecer no sistema, bem como da respectiva resposta por parte dos diferentes tipos de isolamentos e ainda, obviamente, um conhecimento completo das características dos aparelhos de protecção [3].

Num SEE utilizam-se fundamentalmente dois tipos de aparelhos de protecção contra sobretensões: os explosores e os pára-raios.

Os explosores são essencialmente constituídos por dois eléctrodos separados pelo ar, sendo o intervalo entre eles regulado por forma a verificar-se o escorvamento se as sobretensões ultrapassarem o nível de protecção pretendido. A sua simplicidade e o seu baixo preço são vantagens que não fazem no entanto esquecer os inúmeros inconvenientes que apresentam e que são sobejamente conhecidos.

Os pãra-raios são aparelhos de protecção contra as sobretensões desenvolvidos com o objectivo de evitar os inconvenientes dos explosores. Ao longo das últimas décadas verificou-se uma evolução sensível na concepção deste tipo de aparelhos, os quais têm sido habitualmente constituídos por um conjunto de resistências não lineares de carboneto de silício (SiC) em série com vários explosores devidamente dimensionados, sendo o conjunto colocado no interior de um invólucro isolante e estanque. Os últimos progressos registados neste domínio correspondem a aperfeiçoamentos mais ao nível dos explosores (divisores de tensão capacitivos e resistivos, sopragem magnética do arco, etc.) do que do material que constitui as resistências não lineares.

Pode pois dizer-se que com o aparecimento das cerâmicas à base de óxido de zinco se entrou numa nova era no domínio dos pãra-raios e se apresentam perspectivas excelentes relativamente ao dimensionamento dielétrico dos SEE, conseguindo-se níveis de protecção nunca antes julgados possíveis.

Curiosamente, o aparecimento destas novas cerâmicas, verificado nos finais da década de sessenta, ficou essencialmente a dever-se às solicitações de fabricantes de circuitos integrados, os quais desejavam ver reunidos num mesmo composto uma resistência não linear elevada a uma capacidade de absorção de energia igualmente elevada.

Este novo material veio possibilitar a construção dum novo tipo de pãra-raios, bastante mais simples que os pãra-raios clássicos, os quais são ainda pouco utilizados actualmente dada a sua novidade. No entanto, este novo tipo de pãra-raios parece destinado a suplantar os de tipo convencional e o seu futuro augura-se muito promissor.

1.3. ÂMBITO DO TRABALHO

Nos parágrafos anteriores ficou bem expresso o interesse e a actualidade do tema que é objecto de análise no presente trabalho.

No sentido de não o alongar demasiado, admitir-se-á o pressuposto de que os princípios básicos da coordenação de isolamentos são conhecidos, bem como a constituição e características de funcionamento dos dispositivos clássicos de protecção contra sobretensões [1, 2].

O presente trabalho, realizado no âmbito da protecção dos SEE contra sobretensões, será fundamentalmente constituído por duas partes, sendo uma dedicada às cerâmicas de óxido de zinco que constituem o elemento activo do novo tipo de pára-raios, e a outra consagrada à utilização dos novos parâ-raios e às perspectivas daí decorrentes no que se refere à redução dos níveis de isolamento nas redes de alta e muito alta tensão.

O estudo das cerâmicas à base de óxido de zinco é feito na Capítulo 2, onde são analisados os aspectos principais ligados ao fabrico e à respectiva composição e se estudam as principais propriedades, procurando apresentar, sempre que possível, uma interpretação dos mecanismos físicos em jogo.

Na segunda parte do trabalho, a que corresponde o Capítulo 3, apresentam-se os critérios de escolha e de dimensionamento deste tipo de pára-raios e retiram-se as conclusões possíveis no que se refere aos novos níveis de protecção a reter e, conseqüentemente, a um novo projecto de coordenação de isolamentos. Pela sua importância é dado particular relevo às implicações em termos da redução do custo dos transformadores de potência protegidos por pára-raios de ZnO.

Finalmente, no Capítulo 4, apresentam-se as conclusões principais que o presente estudo permitiu evidenciar e referem-se algumas perspectivas de desenvolvimento dos trabalhos no presente domínio.

2. CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ZINCO. SUA UTILIZAÇÃO EM PÁRA-RAIOS

2.1. INTRODUÇÃO

Quando se procede à análise de um dispositivo de protecção contra sobretensões, deve atribuir-se particular importância a dois parâmetros, sendo um deles o grau de não-linearidade da característica $I = I(U)$, usualmente quantificado pelo valor de α na expressão $I = \beta U^\alpha$, e o outro a capacidade de absorção de energia, a qual deve ser tão elevada quanto possível. Ao coeficiente α é vulgarmente atribuída a designação de coeficiente de não linearidade.

Em termos de protecção contra sobretensões, um dispositivo que apresentasse características ideais, deveria possuir um comportamento que se traduziria por:

- . corrente de condução nula para valores da tensão aplicada inferiores ao nível de protecção escolhido, isto é, a sua resistência seria infinita e a capacidade nula
- . quando a tensão ultrapassa o nível de protecção fixado, a resistência deve diminuir brutalmente de modo a limitar a tensão nos seus terminais, sendo o dispositivo atravessado por uma elevada intensidade de corrente e devendo ser a energia em jogo dissipada sob forma de calor.

Como se compreende, este tipo de dispositivo ideal não existe, sendo apenas mais ou menos aproximado pelos dispositivos actualmente utilizados, quer em baixa tensão (BT) quer em alta e muito alta tensão (AT e MAT).

Dentre estes dispositivos é usual considerar, como se referiu no parágrafo 1.2., dois tipos que correspondem aos explosores simples, de característica descontínua, e aos pára-raios de resistências não lineares (varistores), onde os principais constituintes apresentam composições diversas conforme o tipo de utilização e a tensão de funcionamento.

Os principais tipos de resistências não lineares utilizados em baixa e em alta tensão são fundamentalmente os seguintes:

- . Selênio, cujo coeficiente de não linearidade varia normalmente entre 8 e 13 ($\alpha \approx 9$) e cuja capacidade de absorção de energia se pode considerar média
- . Diodos Zener de Silício, cujo coeficiente de não linearidade é bastante elevado (superior a 50) mas cuja capacidade de absorção de energia é muito pequena
- . Cerâmicas à base de Carboneto de Silício (SiC), cujo valor de α se situa normalmente entre 3 e 7 e cuja capacidade de absorção de energia é relativamente importante.

Como se referiu anteriormente, no que respeita às redes de AT e MAT, os para-raios utilizados correspondem ao terceiro tipo de resistência não linear indicado, incidindo os seus últimos progressos realizados apenas sobre o comportamento dos explosores que os mesmos incluem.

Os varistores cerâmicos à base de óxido de zinco foram sintetizados pela primeira vez no decurso dos anos cinquenta, embora o seu desenvolvimento verdadeiramente explosivo se viesse apenas a verificar no decurso da década de setenta. É de salientar que tal facto se ficou a dever a um importante esforço de investigação e estudo levado a cabo pela sociedade japonesa "MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL Co", sobretudo para as aplicações em baixa tensão. Esta sociedade depositou as primeiras patentes sobre o fabrico e as características de "Resistências não lineares em função da tensão, à base de Óxido de Zinco e Fluoreto de Cobalto, e para-raios que as utilizam" em 1973 [4].

Beneficiando em grande parte dos conhecimentos adquiridos por esta sociedade, vários outros construtores japoneses, americanos e europeus, fabricam actualmente este tipo de varistores cerâmicos. Dentre eles, citaremos, no domínio da baixa tensão, MATSUSHITA, TOSHIBA, JUJIELEC, GEC, SIEMENS e LCC; no que respeita às aplicações em AT, referiremos MEIDENSHA, TOSHIBA, MITSUBISHI, GEC, ASEA e BBC.

O necessário aperfeiçoamento deste tipo de cerâmicas para as diversas aplicações, nomeadamente em pára-raios de alta tensão, exige um importante "know-how" tecnológico que só pode ser adquirido ao fim de longos anos de experiência. É de sublinhar, por outro lado, que este domínio de actividade possui um carácter multidisciplinar muito marcado.

Já no decurso dos primeiros anos da década de oitenta, prosseguiram em bom ritmo os esforços de investigação, envolvendo um grande número de laboratórios, ligados quer a empresas industriais quer a Universidades. Estes esforços são responsáveis pelo importante volume de publicações sobre estes materiais e contribuíram decisivamente para um melhor conhecimento da sua estrutura interna, assim como dos respectivos mecanismos de funcionamento e de degradação.

No presente capítulo procuraremos abordar as características e propriedades deste novo material, referindo igualmente os principais problemas inerentes à sua utilização.

2.2. FABRICO E COMPOSIÇÃO DAS PASTILHAS CERÂMICAS DE ÓXIDO DE ZINCO

2.2.1. Processo tecnológico de fabrico

As cerâmicas de óxido de zinco que entram na constituição dos pára-raios, apresentam-se sob a forma de pastilhas cilíndricas cujas dimensões são função da tensão aplicada e da energia a dissipar. Assim, no que se refere à espessura, esta pode variar entre alguns milímetros e alguns centímetros, enquanto que em termos de área de cada face circular, esta pode variar entre alguns milímetros quadrados e várias dezenas de centímetros quadrados.

Com a preocupação de sistematizar as diferentes etapas ao longo do processo de fabrico, inclui-se o quadro I, no qual se referem igualmente os parâmetros característicos de cada uma dessas etapas [5].

ETAPAS DE FABRICO	PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS
Recepção dos diferentes óxidos	Pureza, granulometria, estado da superfície
Pesagem	Percentagem dos vários componentes
Mistura (via húmida)	Estado de pureza da água, duração da operação, natureza e pureza do recipiente utilizado
Calcinação	Temperatura máxima, gradiente de temperatura, duração da operação
Moagem	Natureza e tipo de moinho, duração da operação
Aplicação do ligante orgânico	Natureza e pureza do ligante
Moldagem	Valor e uniformidade da pressão, grau de porosidade
Sinterização	Temperatura máxima, gradiente de temperatura, duração da operação
Polimento das faces	Natureza do abrasivo utilizado
Deposição dos electrodos	Natureza do metal utilizado

QUADRO I

No que segue abordaremos sucintamente os aspectos principais de cada uma das diversas etapas.

2.2.1.1. Óxidos metálicos de base

Os primeiros trabalhos relativos a um efeito não linear em resistências à base de óxido de zinco foram levados a cabo por soviéticos e japoneses nos anos cinquenta. As cerâmicas utilizadas eram fundamentalmente compostos binários, formados a partir de óxido de zinco (ZnO) e dum outro óxido metálico. Este segundo óxi-

do era bastante variável, aparecendo mais correntemente o de Silício (SiO_2), o de Estanho (SnO_2), o de Bismuto (Bi_2O_3), o de Alumínio (Al_2O_3) e o de Titânio (TiO_2). Todavia, os compostos obtidos apresentavam um baixo grau de não linearidade, da mesma ordem de grandeza do apresentado pelo Carboneto de Silício (SiC) [5].

Foi posteriormente, nos finais da década de sessenta, princípios da década de setenta que, devido principalmente ao trabalho dos japoneses, se desenvolveram resistências não lineares de composição muito mais complexa, mas de características notavelmente superiores [6]. No sentido de dar uma ideia das diferentes composições utilizadas, apresenta-se no ANEXO 1 um quadro onde se resumem os elementos que foi possível obter sobre os produtos apresentados por alguns fabricantes. De notar que as naturezas dos óxidos e as respectivas percentagens devem ser entendidas a título meramente indicativo, já que as composições reais estão quase sempre cobertas pelo segredo de fabrico.

A grande maioria dos estudos levados a cabo posteriormente, no sentido de encontrar uma explicação sobre o comportamento físico e o modo de funcionamento destes varistores, incidiram fundamentalmente sobre compostos binários, normalmente o $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, procurando beneficiar duma constituição menos complexa do composto em estudo.

Todos os óxidos utilizados se apresentam inicialmente sob a forma de pó, cujos grãos possuem diâmetros que variam do décimo de micron até alguns microns; sempre que tal não se verifique à partida, tem lugar uma operação de moagem prévia.

O grau de pureza dos diferentes óxidos deve ser muito elevado, sendo o respectivo controle feito em geral por fluorescência X ou por absorção atômica. A sua granulometria e a superfície específica são igualmente determinadas no início do processo de fabrico.

Convém referir que a utilização dos diferentes óxidos não é feita forçosamente no estado puro, podendo ter lugar uma dopagem prévia.

2.2.1.2. Mistura dos constituintes. Secagem

Após a operação de pesagem, tem lugar a mistura dos diferentes óxidos, a qual é feita por via húmida, no seio da água. Esta deve ser desmineralizada e previamente desionizada, o que permite melhorar o grau de homogeneidade do produto final e limitar os contactos e aderências ao recipiente utilizado, sem apresentar qualquer interacção com os diferentes constituintes.

A operação de secagem que tem lugar a seguir é um ponto considerado delicado, uma vez que deve ser efectuado num tempo extremamente curto de modo a impedir ao máximo eventuais segregações (separações parciais de algum ou alguns componentes da mistura).

2.2.1.3. Calcinação

Esta operação consiste em aquecer a mistura dos diferentes compostos a uma temperatura da ordem de 600 a 800°C, inferior à temperatura de fusão dos óxidos em presença, durante um período de tempo variável entre uma e dez horas. Trata-se duma espécie de primeira cozedura e destina-se a permitir a obtenção dos seguintes resultados:

- . eliminação de certas impurezas voláteis (como as orgânicas, por exemplo)
- . melhor controlo do fenómeno de retracção que se verifica durante a fase de sinterização, o qual se torna sensivelmente menor
- . obtenção de um produto que após a operação de sinterização apresente uma porosidade bastante baixa.

Os óxidos assim calcinados conduzem à formação de um produto pulverulento, muito abrasivo, o qual é sujeito a uma operação de moagem com a finalidade de se obter uma textura mais fina, o que permite melhorar a superfície de contacto entre os grãos durante a sinterização.

2.2.1.4. Moldagem. Sinterização.

Como se compreende, a operação de moldagem consiste na obtenção das pastilhas cilíndricas já referidas, com as dimensões pretendidas, o que é conseguido com o auxílio de moldes de aço inox, após a junção dum ligante orgânico muito viscoso, que permite assegurar a coesão do conjunto.

Durante a moldagem deve atender-se particularmente à uniformidade da pressão exercida, dado que a existência de gradientes de pressão no seio da massa a moldar traria inevitavelmente consequências indesejáveis. Efectivamente verificar-se-iam gradientes na densidade do produto e, consequentemente, gradientes de retracção da cerâmica obtida após sinterização. Esta questão é particularmente importante no caso das pastilhas de grande dimensão, pelo que se deve fazer apelo às técnicas de obtenção de uma pressão isostática, de valor da ordem de 10^7 a 10^8 Pa [7].

As pastilhas assim obtidas são progressivamente aquecidas até à temperatura de sinterização, a qual se situa entre 1100 e 1400°C. Por vezes procede-se a uma estabilização temporária da temperatura por volta dos 400°C de modo a facilitar a volatilização do ligante orgânico.

A operação de sinterização tem a duração aproximada de uma hora [8] e durante a mesma verifica-se a passagem ao estado líquido de certos óxidos, nomeadamente o de bismuto (temperatura de fusão aproximadamente igual a 850°C), o que obriga a um controle apertado das respectivas perdas, de modo a que o teor final seja correctamente definido.

Em seguida procede-se ao arrefecimento das pastilhas, o qual se faz de modo lento até cerca dos 600°C e depois mais rápido até à temperatura ambiente.

Os discos cilíndricos que se destinam a para-raios de alta e muito alta tensão recebem sobre a sua superfície lateral o depósito dum isolante eléctrico, cuja finalidade é a de limitar os contornos.

2.2.1.5. Deposição dos eléctrodos

Atendendo a que as diferentes pastilhas cerâmicas vão fazer parte integrante dum circuito eléctrico, torna-se necessário dotá-las de meios que permitam bons contactos eléctricos em cada uma das duas faces circulares. Estes contactos devem desempenhar um papel perfeitamente passivo, isto é, não devem de modo algum interferir nos efeitos que se pretendem utilizar, nem introduzir uma impedância parasita em série com a cerâmica [9].

Para este efeito utilizam-se eléctrodos em prata ou alumínio (ou algumas das suas ligas), cuja deposição sobre as faces cerâmicas é conseguida por diversas técnicas, dentre as quais salientamos a pintura, a serigrafia e a deposição na fase gasosa. Os fabricantes procedem normalmente a um polimento prévio das superfícies de contacto antes da aplicação do depósito metálico.

Após a aplicação dos eléctrodos, cada elemento é submetido a alguns ensaios eléctricos antes de ser considerado em condições de montagem no pára-raios [10].

2.2.2. Parâmetros característicos de fabrico

Durante o processo de fabrico das cerâmicas à base de óxido de zinco, a qualidade do produto final é condicionada fundamentalmente por dois tipos de factores. Por um lado temos um certo número de parâmetros de que destacamos:

- . natureza e percentagem dos óxidos de base
- . valor da pressão isostática aplicada durante a moldagem
- . ciclo térmico utilizado durante as operações de calcinação e de sinterização (gradientes de temperatura, temperatura máxima, duração das operações, etc.)

Por outro lado verifica-se a existência de um factor de quantificação bastante mais difícil e que leva em conta as técnicas utilizadas e os diferentes controles efectuados, uma vez que o fabrico das cerâmicas deve ter lugar na ausência de toda e qualquer poluição.

O conjunto de parâmetros referidos em primeiro lugar foi optimizado por via experimental, procurando-se obter no final uma característica intensidade de corrente-tensão o mais não linear possível. Como se compreende, este processo de optimização conduz a opções relativamente diferentes conforme os fabricantes.

Pode dizer-se que, em última análise, mais do que a escolha dos parâmetros referidos, são os diferentes artifícios técnicos utilizados, bem como o cuidado posto na obtenção dum produto pouco ou nada poluído, que fazem com que as propriedades dos varistores sejam melhores num ou noutro fabricante, mesmo se se trata de licenciados MATSUSHITA (como a ASEA, MEIDENSHA, GENERAL ELECTRIC, etc.).

2.2.3. Estrutura das pastilhas de óxido de zinco

Trata-se de um ponto particularmente delicado e sobre o qual não foi possível obter o acordo dos diferentes investigadores. Desde a altura em que foram produzidas as primeiras cerâmicas de ZnO , numerosas técnicas de análise foram utilizadas no sentido de tentar determinar quer a estrutura interna do produto acabado, quer as diferentes transformações geométricas e fases cristalinas pelas quais passa o produto durante a sinterização.

Do numeroso lote de técnicas de análise referiremos como principais : a microscopia óptica e electrónica, a utilização de microsondas electrónicas e iónicas, a radiocristalografia, a radiografia X, a obtenção de correntes termoestimuladas e a ressonância paramagnética electrónica (RPE) [11].

Os diferentes estudos efectuados mostram que no interior dos varistores de óxido de zinco coexistem várias fases:

- . a mais importante corresponde a uma fase policristalina formada por grãos de óxido de zinco de 10 a 25 microns de diâmetro
- . uma outra fase policristalina que é uma fase espinela constituída por cristais octaédricos, localizada nas juntas dos vários grãos
- . para além destas duas fases, existem outros compostos ricos em bismuto, cuja estrutura e posição no interior da cerâmica permanecem mui-

to controversas, nomeadamente no que se refere à definição do material intergranular que liga os grãos de ZnO.

No ANEXO 2 resumem-se algumas das composições internas das cerâmicas de óxido de zinco, segundo os trabalhos de diferentes laboratórios. Em síntese pode afirmar-se que existem actualmente duas grandes tendências [12].

- . uma que considera que todos os grãos de ZnO se encontram rodeados por uma camada rica em bismuto, cuja espessura varia entre 100 e 1000 Å
- . outra que afirma que apenas alguns grãos estão rodeados pela camada anterior, não existindo em geral uma fase intergranular; a maior parte dos grãos de ZnO está praticamente em contacto mecânico, se bem que do ponto de vista eléctrico exista uma zona de junção entre estes grãos, à superfície dos quais o óxido de zinco se encontra dopado.

2.3. PROPRIEDADES ELÉCTRICAS DAS PASTILHAS DE ÓXIDO DE ZINCO

2.3.1. Característica intensidade de corrente-tensão

Esta característica é um dado fundamental, uma vez que é nela que reside a possibilidade de aplicação destas cerâmicas nos para-raios. A fig. 1 apresenta

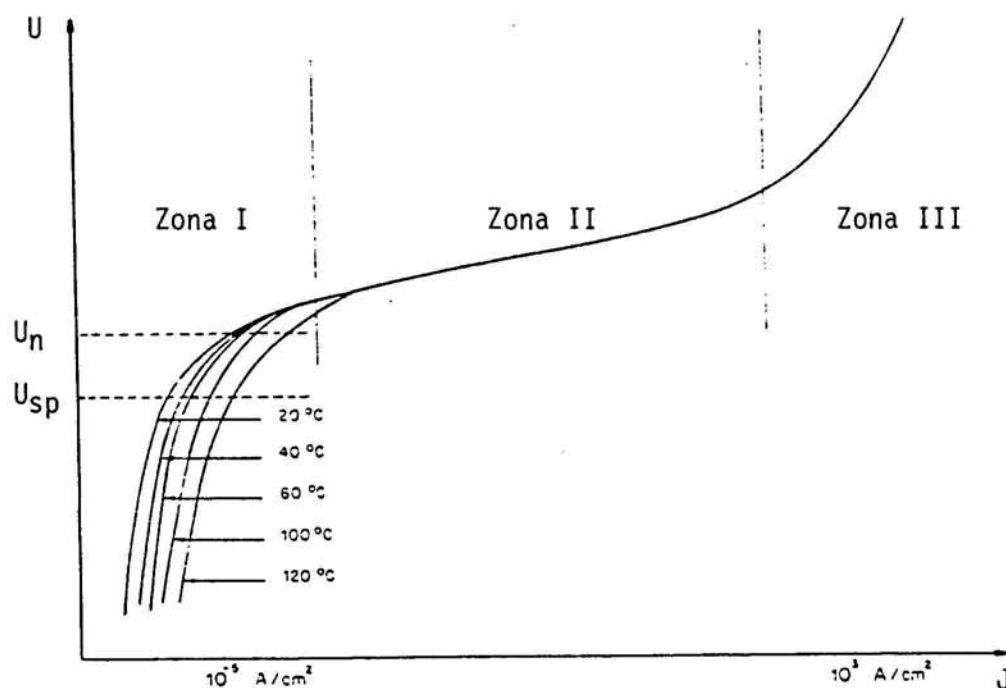


Fig. 1

uma curva característica típica de um varistor comercial de ZnO, a qual é normalmente descrita pela relação exponencial $I = \beta U^\alpha$, em que os parâmetros α e β^{-1} são respectivamente o coeficiente de não linearidade e a "resistência" não linear.

O expoente α traduz o grau de dependência da tensão face à corrente, sendo uma medida da não linearidade da característica. As suas variações em função da densidade da corrente (figura 2) permitem dividir a curva característica em três zonas, representadas na figura 1 por I, II e III, e correntemente designadas por zona de pré-rotura, zona de rotura e zona de retoma, respectivamente [8]:

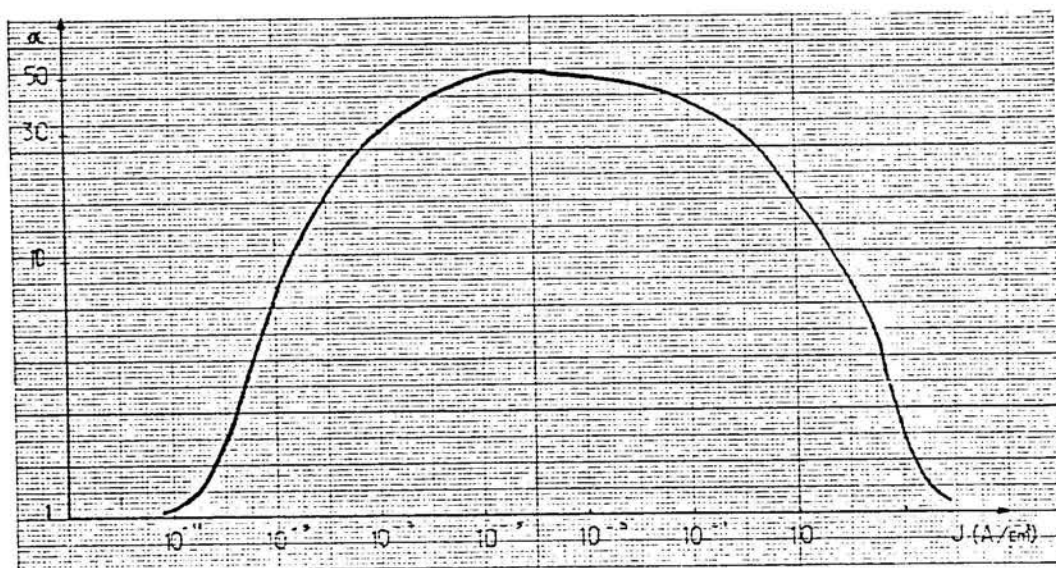


Fig. 2

Na zona I ($J < 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) observa-se um crescimento de α desde 1 (comportamento puramente ôhmico) até valores próximos de 30. Na zona II ($10^{-5} \text{ A/cm}^2 < J < 10^2 \text{ A/cm}^2$) o material é fortemente não linear (α atinge o seu máximo). Finalmente, na zona III ($J > 10^2 \text{ A/cm}^2$), a característica tende para a de uma resistência pura ($\alpha = 1$).

É importante referir o modo como a característica $I = I(U)$ é obtida experimentalmente. Numa primeira parte, até valores da ordem dos 10^{-3} A/cm^2 , os valores da corrente correspondem a uma corrente resistiva, função da tensão contínua aplicada. Para densidades de corrente superiores a 10^{-3} A/cm^2 , a característica é determinada a partir da aplicação de impulsos de corrente de valor máximo e forma conhecidos (onda 8/20 μs , por exemplo); representa portanto os valores máximos de tensão (valores de crista) em função dos valores máximos de corrente.

Estas medidas por impulsos de corrente devem-se ao facto das perdas Joule no interior da cerâmica atingirem valores muito elevados, da ordem dos 700 kW/cm^3 , o que conduziria a uma elevação de temperatura inadmissível para o material, com a consequente destruição do mesmo.

De referir que para valores do tempo de subida da onda de corrente inferiores a $10 \mu\text{s}$ se verifica uma dependência do valor máximo da tensão com este tempo. Este fenómeno é no entanto menos sensível do que o que se verifica no carbeto de sício, conforme se pode ver na Fig.3 [12]. Para uma onda de $1 \mu\text{s}$ de tempo de subida, verifica-se uma elevação de 7 a 8% no valor máximo da tensão relativamente à onda de corrente $8/20 \mu\text{s}$. Este facto deve ser tido em conta no estabelecimento do nível de protecção assegurado pelo para-raios.

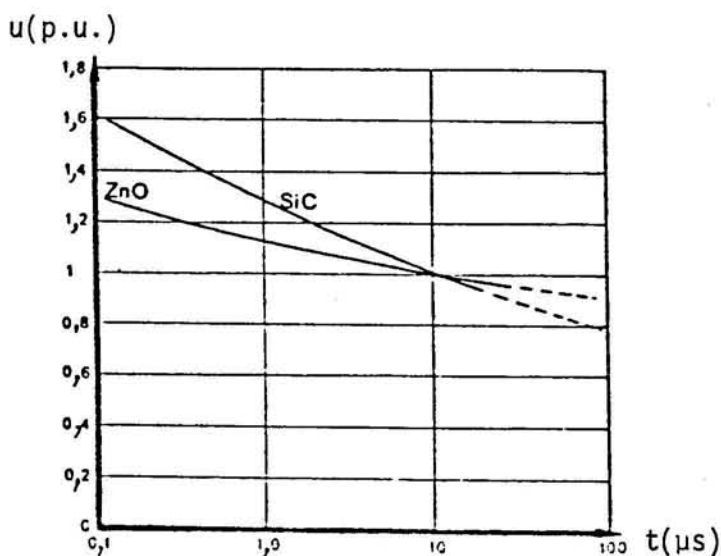


Fig. 3

A característica $I = I(U)$ na zona I pode também ser determinada utilizando uma tensão alternada de frequência 50 Hz. A corrente de fuga é, neste caso, muito superior à obtida com tensão contínua, o que se deve à grande capacidade eléctrica do material.

Na figura 4 mostra-se a dependência da característica de uma amostra de ZnO, de 64 mm de diâmetro e 22 mm de espessura, com a temperatura [13].

Os resultados experimentais mostram que somente a região I é afectada, verificando-se um aumento da corrente segundo uma lei exponencial de energia de activação de cerca de 0,8 eV:

$$(2.1) \quad I_f = I_0 \exp \left(- \frac{0,8e}{kT} \right)$$

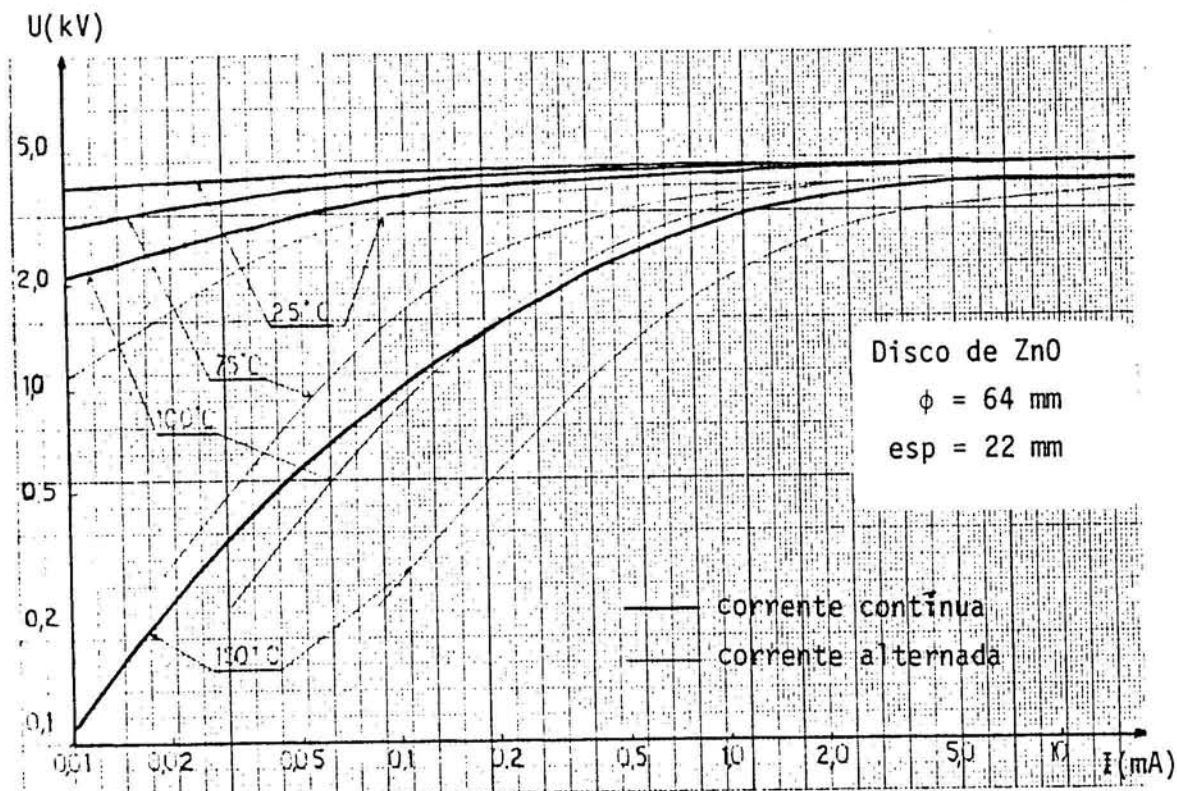


Fig. 4

onde e representa a carga do electrão, K a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta.

Este crescimento da corrente de fugas não provém de uma degradação do material, visto que é reversível com o abaixamento da temperatura.

2.3.2. Microestrutura das pastilhas de óxido de zinco

No parágrafo 2.2.3. apresentou-se a estrutura das pastilhas de óxido de zinco em relação com o seu processo de fabrico. No presente parágrafo interessa considerar as particularidades da microestrutura nos aspectos determinantes das propriedades eléctricas destas pastilhas. Assim, poder-se-á considerar essa microestrutura como sendo constituída por grãos de óxido de zinco (semicondutores) com dimensões da ordem dos 10 microns, separados por camadas fronteiras de fases intergranulares delgadas, de composição diversa, rica em bismuto.

Nas figuras 5-a) e 5-b) pode ver-se uma representação da microestrutura num varistor de ZnO [14].

Este representa um conjunto de associações sêrie e paralelo de grãos de óxido de zinco dopados, separados por junções intergranulares. Estas junções contêm cargas localizadas que dão origem a regiões de deflecção entre os grãos dopados e, conseqüentemente, ao aparecimento de barreiras Schottky simétricas nos grãos de fronteira. Estas barreiras são a causa da condução não linear observada.

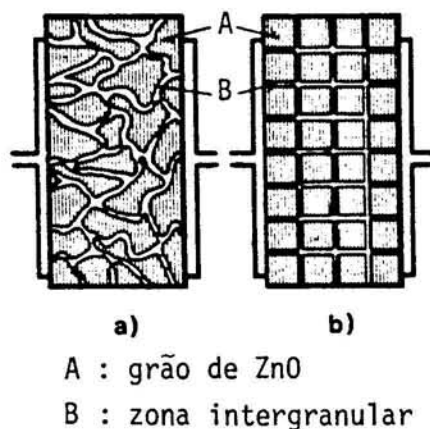


Fig. 5

Certos autores [8] atribuem a adição do bismuto a responsabilidade pelo efeito, quer por formar uma camada isolante intergranular, quer por alterar do lado interno dos grãos o arranjo iônico. Uma vez que o bismuto entra na estrutura das cerâmicas de ZnO em solução sólida substitucional, com ocupação do lugar de um ião divalente de zinco por um ião trivalente de bismuto, tal equivale a uma carga espacial positiva extra, localizada numa zona, da ordem dos 50 Å, adjacente à fronteira do grão, a que corresponde uma carga negativa na região intergranular. Pode-se, pois, afirmar que é esta camada intergranular, oxidada ou alterada composicionalmente devido a segregação [8,15], a responsável pelas propriedades elétricas observadas. Esta camada é muito estreita quando comparada com a habitualmente encontrada em dispositivos semicondutores e apresenta uma configuração do tipo indicado na figura 6 (camada de Gouy-Chapman) [8, 16].

Algumas propriedades do varistor de ZnO estão de acordo com a seguinte descrição [17]:

i) microscopicamente, o campo elétrico num varistor polarizado é elevado na camada adjacente à fronteira

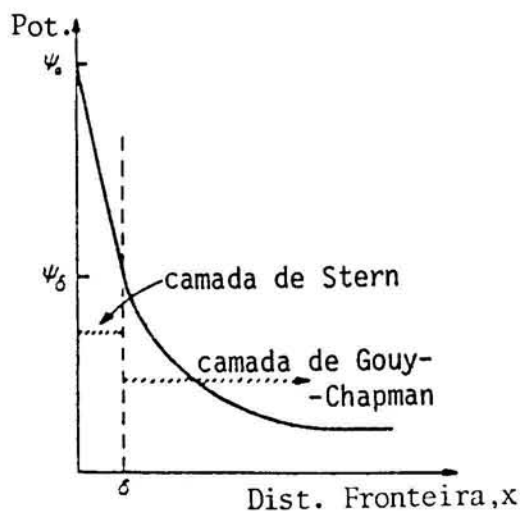


Fig. 6

- do grão e pequeno na camada entre os grãos. À escala macroscópica, o campo eléctrico está distribuído uniformemente por todo o material.
- ii) o fluxo de corrente atravêes de um varistor polarizado tenderã a seguir trajectos com um número de junções mĩnimo. Se a microestrutura ẽ homogênea e se o número de junções em sêrie ẽ suficientemente grande, a distribuição da corrente serã uniforme na secção recta. Nestas condições, o número de trajectos favorãveis de corrente ẽ proporcional à secção recta da amostra
 - iii) à escala microscópica, o aquecimento por efeito Joule ocorrerã principalmente nas junções atravessadas por corrente. À escala macroscópica o poder de absorção ẽ uniforme na totalidade do material se a microestrutura e a densidade de corrente forem homogêneas.

Estas propriedades genêricas dos varistores de ZnO podem ser quantificadas atravêes das caracterĩsticas das junções simples e do respectivo espaçamento mēdio. Na regiã de maior nã linearidade, cada barreira entre dois grãos de ZnO apresenta uma queda de tensã de cerca de 2,5 V para uma densidade de corrente na junção simples da ordem de 10^{-3} A/cm^2 . Considerando um valor do tamanho de grão entre 10 e 20 microns, aquele resultado conduz a um valor nominal de tensã entre 120 e 250 V por milĩmetro de espessura da amostra.

Para alẽ da sua elevada nã linearidade, os atributos mais importantes de um varistor de ZnO sã a homogeneidade, o alto poder de absorção do calor e a elevada condução tērmica.

2.3.3. Mecanismos de condução. Modelo fĩsico do comportamento de um varistor de óxido de zinco

Numerosos modelos teóricos tentam explicar total ou parcialmente as propriedades elēctricas dos varistores à base de óxido de zinco. As análises crĩticas

dos autores que põem em causa um mecanismo baseado em fenómenos físicos simples, tais como a emissão Schottky, as correntes limitadas por cargas espaciais ou o efeito de Fowler-Nordheim, mostraram claramente que estes modelos não dão efectivamente uma explicação satisfatória de todas as qualidades próprias desses compostos [18, 19, 20].

Actualmente, parece que o ponto de partida das teorias mais recentes sobre o mecanismo de funcionamento dos varistores de ZnO reside no modelo de bandas de energia [18, 21, 22, 23, 24, 25], o qual se encontra esquematizado na fig. 7 (diagrama de bandas de energia de uma cerâmica de ZnO não polarizada).

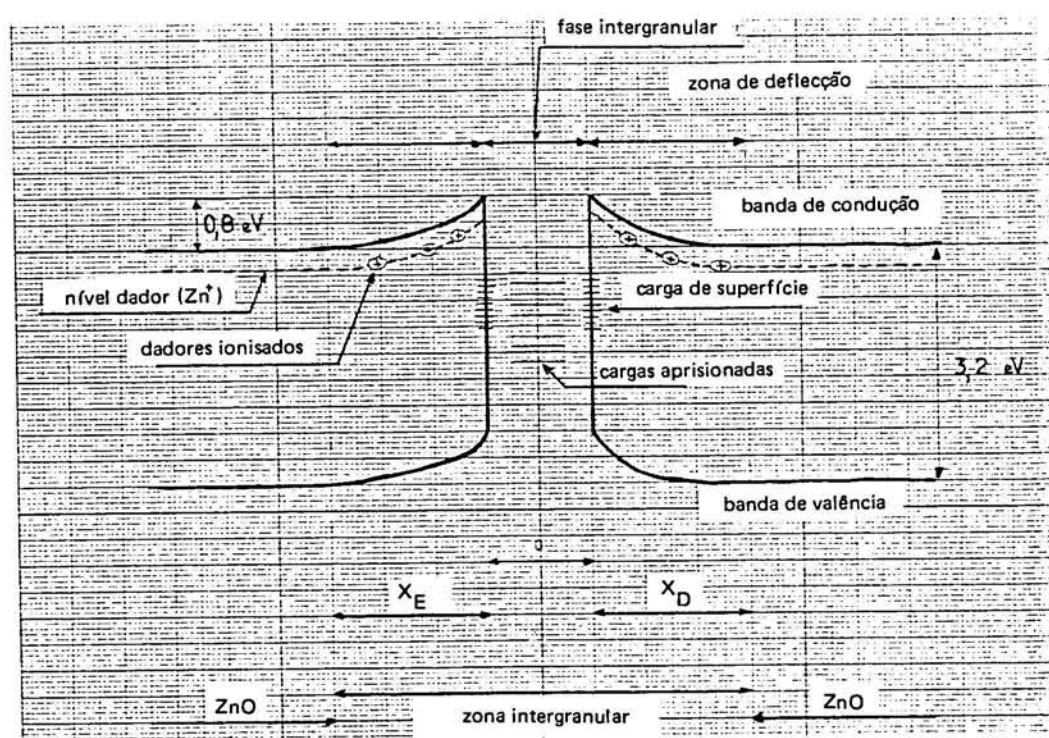


Fig. 7

Dum e doutro lado da fase intergranular existem duas zonas de deflexão e consequentemente um campo eléctrico responsável pela barreira de potencial de energia $\phi_B = 0,8 \text{ eV}$. Estas duas zonas de largura x idêntica, são criadas por uma certa quantidade de electrões provenientes do ZnO e que ficam retidos nas duas interfaces ZnO / fase intergranular.

Antes de apresentarmos o mecanismo de funcionamento do modelo de bandas de energia, parece-nos útil recordar algumas noções de física do estado sólido.

Assim, quando se reúnem átomos em número muito elevado ($\approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) num sólido, os níveis energéticos discretos dos electrões dos átomos dão origem a bandas de energia de largura determinada. Estas bandas são separadas por bandas interditas ou proibidas, nas quais nenhum nível poderá ser ocupado por electrões.

Nas bandas de energia, os níveis são ocupados até uma energia limite, designada por energia de Fermi. Para os semicondutores e isolantes, o nível de Fermi situa-se no interior da banda proibida. A banda superior vazia dá-se o nome de banda de condução e a banda inferior completamente ocupada, o de banda de valência.

Os semicondutores não conduzem corrente eléctrica a baixas temperaturas, no entanto uma parte dos portadores de carga podem ser elevados, por excitação térmica, ao nível da banda de condução, dando origem a uma condutibilidade eléctrica.

No ZnO a banda proibida atinge 3,2 eV (1 eV corresponde à energia térmica de um electrão a uma temperatura de 7000K) e portanto o ZnO puro não é condutor à temperatura ambiente (300 K). A condutibilidade existente nos grãos de ZnO é devida à dopagem por CoO e ao desvio da composição do óxido relativamente à estequiometria exacta do ZnO. Estas impurezas originam, no semiconductor, dois níveis energéticos suplementares que aparecem no interior da banda proibida. No caso da dopagem com CoO, estes níveis suplementares e o nível de Fermi situam-se precisamente abaixo da banda de condução a que corresponde uma energia térmica próxima dos 100K. Isto significa que à temperatura ambiente, um grande número de electrões vai ocupar níveis da banda vazia, contribuindo para a condutibilidade eléctrica.

Nas camadas intermediárias ricas em Bi_2O_3 , existem níveis que se situam no interior da banda proibida do ZnO. Estes níveis são em parte preenchidos por electrões, ficando assim essas camadas intermediárias carregadas electricamente. Para compensar esta carga negativa, os electrões na banda de condução dos grãos de ZnO são afastados da zona de fronteira. Estabelece-se então uma barreira de potencial (barreira de Schottky) que impede os electrões de se aproximarem da camada intermédia. A altura de barreira é de cerca de 0,8 eV e portanto poucos electrões possuem energia térmica suficiente para a ultrapassar (fig. 7).

Quando se aplica uma tensão eléctrica à camada intermédia, as energias de Fermi deslocam-se desigualmente nos dois lados. Este fenómeno está esquematizado na figura 8 [17].

Como a camada intermédia (fase intergranular) é muito delgada em comparação com a região de deflexão, a sua representação na fig. 8 deve ser entendida como sendo uma camada infinitamente delgada onde se encontram cargas localizadas.

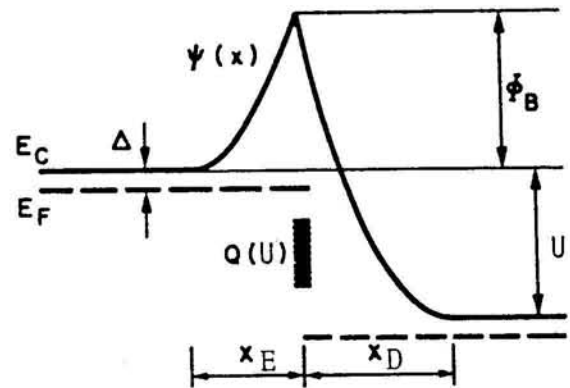


Fig. 8

O potencial $\psi(x)$ dos electrões transportadores de carga é dado pela equação de Poisson e a curvatura da banda entre os grãos depende da concentração N_D dos dadores. A descontinuidade que se verifica na derivada $\frac{d\psi}{dx}$ na interface é determinada pela densidade superficial de carga Q . A aplicação de uma tensão U à barreira vai provocar um desvio da região de deflexão relativamente à interface, tornando-a assimétrica ($x_E < x_D$). A altura da barreira ϕ_B é dada por

$$(2.2) \quad \phi_B(U) = \frac{1}{4} e U_0 \left(1 - \frac{U}{U_0}\right)^2$$

em que U_0 terá por valor:

$$(2.3) \quad U_0 = \frac{Q^2}{2\epsilon \epsilon_0 N_D e}$$

Se admitirmos que a densidade de carga interfacial é constante, o campo eléctrico aplicado vai fazer baixar a altura da barreira, o que leva a uma condução não linear ($\alpha > 1$), podendo atingir-se valores de $\alpha \approx 20$ à temperatura ambiente. Contudo este modelo simples prevê uma dependência muito grande de α com a temperatura, o que contradiz os resultados experimentais. No sentido de interpretar este dado, deve admitir-se que a carga interfacial tem uma concentração que depende da tensão aplicada.

Consideremos então o caso geral e seja $N(E)$ a densidade de estados de

energia na interface. A carga nesta zona vai depender da ocupação desses estados, isto é, do seu nível de Fermi, ocupação esta que é função dos processos de recombinação, uma vez que a junção atravessada pela corrente não está em equilíbrio térmico. Aqueles estados que possuírem um tempo de recombinação curto estão, em regime estacionário, em equilíbrio térmico com a corrente através da junção e portanto têm o mesmo nível de Fermi que os transportadores do lado mais elevado da barreira. Esta situação é esquematizada na fig. 9 [17], na qual se pretende representar um modelo do potencial de barreira na região de rotura, sendo $N_0(E)$ a densidade de estados "rápidos" em equilíbrio térmico com os transportadores do lado mais elevado e $N_1(E)$ a densidade de estados "profundos". Como se pode ver, o lado mais baixo da banda de condução está alinhado com o nível dos estados "profundos".

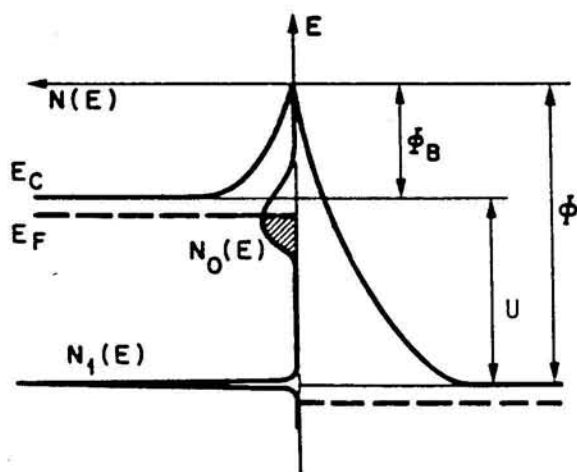


Fig. 9

A tensão aplicada à junção vai fazer aumentar o nível de Fermi e a carga interfacial Q

$$(2.4) \quad Q \approx \int_{-\infty}^{-(\phi_B + \Delta)} dE N_0(E)$$

e, nestas condições, a altura da barreira ϕ_B não diminui tão rapidamente como no caso em que se admite a hipótese de Q ser constante.

Esta teoria não consegue contudo explicar a possibilidade de valores de α superiores a 25. Porém se forem tidos em conta fenômenos de efeito túnel obtém-se uma descrição satisfatória da chamada região de pré-rotura.

Para explicar a rotura vamos recorrer de novo à equação (2.4), e vamos ver que os valores elevados de α são consequência de uma queda súbita do valor de Q . Consideremos igualmente os estados mais profundos, de tempo de recombinação mais longo e, por uma questão de simplicidade, vamos supor que a densidade $N_1(E)$ desses estados corresponde a um único nível de energia ϕ abaixo do topo da barreira:

$$(2.5) \quad N_1(E) = Q_1 \delta(\phi + E)$$

Sendo assim, a equação (2.4) pode reescrever-se sob a forma:

$$(2.6) \quad Q = \int_{-\infty}^{-(\phi_B + \Delta)} dE N_0(E) + f Q_1$$

em que $f = f(U)$ é o índice de ocupação dos estados profundos.

Para cargas relativamente baixas (zona de pré-rotura) f é igual à unidade, porém, logo que $U \geq \phi - \phi_B$, f diminui uma vez que o limite inferior da banda de condução do lado mais baixo é deslocado para baixo do nível do estado profundo, havendo portanto a possibilidade de electrões escaparem desse estado por efeito túnel.

De acordo com a equação (2.6), Q diminui e como tal a altura da barreira ϕ_B (equação 2.2) também diminuirá. Por sua vez o nível do estado profundo desce em relação ao lado mais baixo da banda de condução até que deixa de ser possível que electrões escapem por efeito túnel. Obtém-se assim um mecanismo de controle no qual o nível do estado profundo é levado para o limite inferior do lado mais baixo da banda de condução, conforme se procura esquematizar na figura 9.

Nestas condições, o modelo descreve agora duas regiões qualitativamente diferentes da característica não linear:

i) uma região de pré-rotura em que

$$U < \phi - \phi_B(U) \quad \text{e} \quad f = 1$$

verificando-se um crescimento da carga interfacial Q com a tensão U , uma dependência relativamente pequena da altura da barreira ϕ_B com a tensão e em que os valores de α são pouco elevados.

ii) uma região de rotura em que

$$\phi_B(U) = \phi - U \quad \text{e} \quad f < 1$$

em que se verifica um decréscimo da carga interfacial e da altura da barreira com a tensão, e em que os valores de α são elevados. Este modelo permite prever valores de α próximos de 60 à temperatura ambiente o que está perfeitamente de acordo os resultados experimen

tais. Em paralelo, permite igualmente uma descrição satisfatória do comportamento do varistor na região de pré-rotura.

Apesar de tudo, pode dizer-se que, de um modo geral, as principais dificuldades na formulação de um modelo de bandas de energia para a explicação do mecanismo de condução do varistor de ZnO subsistem, nomeadamente no que se refere a uma resposta cabal às seguintes questões [7]:

- i) em que medida as impurezas de transição contribuem para criar níveis profundos na banda proibida do ZnO
- ii) quais os valores da densidade e da energia dos estados da interface na periferia dos grãos de ZnO
- iii) qual a densidade de cargas retidas no material intergranular.

2.4. ENVELHECIMENTO E DEGRADAÇÃO DAS PASTILHAS DE ÓXIDO DE ZINCO

As notáveis propriedades das cerâmicas à base de ZnO no que se refere à protecção contra as sobretensões podem ser afectadas pelo aparecimento de dois efeitos, os quais conduzem a uma modificação da característica intensidade de corrente-tensão. Trata-se do envelhecimento sob o efeito da tensão de serviço permanente e da degradação na sequência da solicitação provocada pelo escoamento de intensidades de corrente muito elevadas.

Efectivamente, uma pastilha cerâmica de ZnO quando submetida em permanência a uma tensão contínua ou alternada, vê as suas perdas aumentar com o tempo, supondo todos os outros parâmetros constantes, nomeadamente a temperatura e a tensão aplicada. No entanto, apenas a região de pré-rotura é afectada por este envelhecimento, o que obriga a uma escolha correcta da tensão máxima de serviço permanente do para-raios de modo a garantir um tempo de vida suficiente. No estado actual da técnica de fabrico destas cerâmicas, os principais construtores indicam para a tensão máxima de serviço permanente um valor que é cerca de 80% do valor correspondente à tensão de "joelho" da respectiva característica (ver parágrafo 3.3).

No sentido de tentar apreciar a evolução das perdas com o tempo sob a

tensão de serviço permanente, faz-se apelo aos ensaios de envelhecimento acelerado, em que normalmente o parâmetro de activação é a temperatura. Convém no entanto assinalar que, até no momento, nenhuma lei parece perfeitamente satisfatória para permitir a extrapolação correcta do valor do tempo máximo de vida de uma cerâmica a partir dos resultados dos ensaios de envelhecimento acelerado. Os resultados já obtidos levam no entanto a crer que, na pior das hipóteses, o envelhecimento segue a lei de Arrhenius [26].

No que se refere à degradação consequente ao escoamento de correntes de grande amplitude, trata-se dum fenómeno que é igualmente observado apenas na região de pré-rotura ($I < 1 \text{ mA}$) e se traduz por um aumento das perdas a tensão constante. O seu aparecimento é particularmente sensível para densidades de corrente muito elevadas, da ordem de $3 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$. A aplicação sucessiva de choques de corrente com a mesma polaridade, conduz a uma degradação assimétrica da característica $U(I)$, enquanto que a aplicação sucessiva de correntes alternadas conduz a uma degradação simétrica.

Os principais construtores parecem ter resolvido satisfatoriamente este problema, sendo de assinalar que os produtos actualmente produzidos apresentam uma muito pequena degradação quando submetidos aos ensaios de corrente de choque de grande amplitude [27].

A terminar esta breve referência ao envelhecimento e degradação das pastilhas cerâmicas de ZnO , importa referir que muito poucos investigadores se debruçaram atentamente sobre os mecanismos físicos que explicam os fenómenos atrás referidos. Pode dizer-se que até ao momento, a única hipótese consistente avançada é a que se baseia num deslocamento dos iões no interior da zona intergranular [28, 29], embora o assunto continue extremamente controverso.

O facto de que até hoje, apesar dos meios de ensaio e de análise extremamente poderosos a que é possível recorrer, se não ter conseguido estabelecer a mais pequena diferença entre a estrutura interna duma pastilha cerâmica nova e a da mesma pastilha em estado de degradação, não é com certeza alheio a esta situação.

2.5. CONCLUSÕES

No presente capítulo passaram-se em revista os principais aspectos ligados ao fabrico e à composição das cerâmicas à base de óxido de zinco, assim como as propriedades eléctricas mais importantes e que fazem deste material um elemento fundamental na protecção contra as sobretensões.

Alguns elementos relativos ao fabrico e à composição destas cerâmicas são fornecidos a título meramente indicativo atendendo a que se encontram cobertos pelo segredo de fabrico.

O comportamento físico dos varistores de óxido de zinco é objecto de análise, apresentando-se uma tentativa de explicação tendo por base um modelo de bandas de energia, o qual, no estado actual dos conhecimentos sobre a microestrutura destas cerâmicas, parece o mais bem adaptado e o mais completo.

A terminar o capítulo são afluídos os problemas do envelhecimento e de gradação das pastilhas cerâmicas, fenómenos de grande importância para o bom comportamento em exploração dos para-raios de óxido de zinco.

Os progressos tecnológicos realizados pelos diferentes construtores nos últimos anos parecem ter resolvido de modo perfeitamente satisfatório estes problemas, sendo os produtos actualmente produzidos dotados de uma grande estabilidade. Por este facto, a importância destes dois fenómenos tende a esbater-se e a passar a segundo plano, razão pela qual entendemos não nos devermos alongar mais sobre o assunto.

3. UTILIZAÇÃO DE PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO EM REDES ELÉCTRICAS DE ALTA E MUITO ALTA TENSÃO. PERSPECTIVAS PARA UMA NOVA COORDENAÇÃO DE ISOLAMENTOS

3.1. INTRODUÇÃO

No capítulo anterior passou-se em revista o conjunto das propriedades e características mais importantes dos novos produtos cerâmicos à base de ZnO , tendo-se deixado antever como principal aplicação no domínio da Electrotecnia a protecção dos SEE contra as sobretensões, pela possibilidade de construção de um novo tipo de pára-raios.

Como se referiu no capítulo 1, ao longo do presente trabalho consideram-se conhecidos os conceitos básicos no domínio da protecção de SEE contra sobretensões e ainda no da coordenação de isolamentos.

Os pára-raios clássicos, cuja constituição e princípio de funcionamento são conhecidos, utilizam resistências não lineares à base de silício (SiC), cujas características de não linearidade e de absorção de energia ficam muito aquém das resistências à base de ZnO .

O declive da curva intensidade de corrente-tensão das resistências de ZnO é de tal modo baixo em certas zonas de utilização que se consegue uma limitação muito eficaz das sobretensões numa gama de variação muito importante da intensidade de corrente conduzida pelo pára-raios. No que diz respeito às tensões mais baixas, a corrente de condução que se escoia para a terra em regime permanente é de tal modo pequena (da ordem de 0,1 mA) que é quase da mesma ordem de grandeza das correntes capacitivas de fuga das colunas isolantes de suporte. Sendo assim, torna-se inútil a instalação de explosores em série com os discos cerâmicos, dado que o pára-raios não é condutor para valores de tensão inferiores a um limiar conhecido, ao mesmo tempo que limita eficazmente a sobretensão nos casos em que esta se verifique.

Em termos energéticos, verifica-se que a capacidade de absorção de energia das resistências de ZnO é superior em cerca de 40% relativamente às de carbeto de silício, em igualdade de volumes e nas mesmas condições de utilização [30].

Este novo pãra-raios apresenta, portanto, algumas vantagens verdadeiramente notáveis, com especial destaque para a sua simplicidade de construção, dada a ausência de explosores e de todos os outros acessórios normalmente associados, como sejam os repartidores de tensão e o sistema de sopragem magnética do arco eléctrico.

Na figura 10 apresenta-se um pãra-raios de ZnO de fabrico ASEA, onde, através do corte no invólucro cerâmico, é possível avaliar o grau de simplicidade do seu arranjo interno (simples empilhamento dos discos cerâmicos de ZnO) [31].

Esta simplicidade de construção, relativamente ao pãra-raios clássico, tem como consequência uma redução considerável do atravancamento, em igualdade de características. Assim, a figura 11 mostra, em paralelo, dois dispositivos que constituem as partes activas de um pãra-raios clássico e de um pãra-raios de ZnO, para uma tensão nominal de 7,2 kV, em igualdade de características energéticas, sendo perfeitamente patente a diferença de tamanho entre elas [31].

No que se refere às características nominais

deste novo

tipo de pãra

-raios, a sua definição é bastante mais simples do que as dos pãra-raios clássicos, como se compreende, dado o desaparecimento da curva tensão-tempo inerente à presença dos explosores.

Pode dizer-se que foi praticamente no início da década de oi-

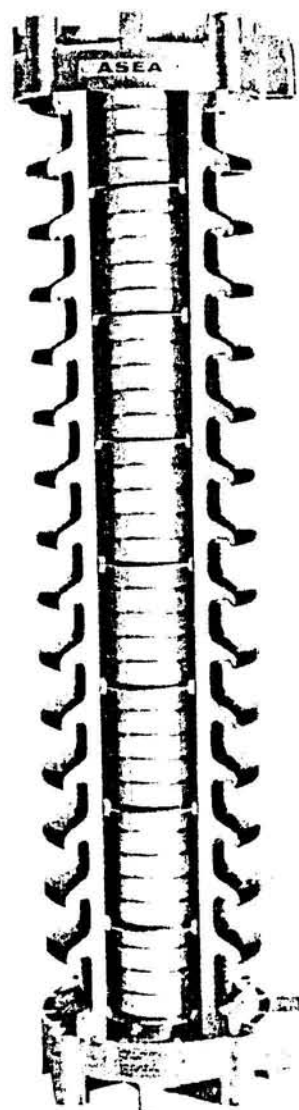


Fig. 10

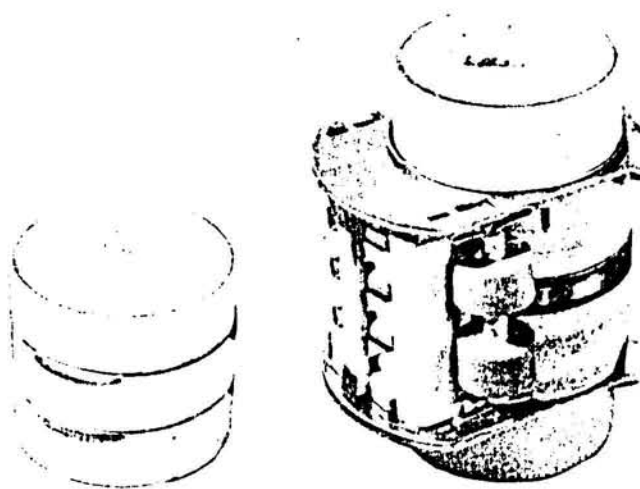


Fig. 11

tenta que se assistiu ao aparecimento no mercado internacional dos primeiros pára-raios de ZnO para AT e MAT, o que veio colocar aos potenciais utilizadores o problema de se debruçarem sobre a opção a fazer neste campo.

Actualmente, estes pára-raios de tecnologia recente, começam a ser cada vez mais utilizados e o conhecimento do seu comportamento vai-se aprofundando regularmente, em particular no que se refere às condições de envelhecimento e de variação das suas características sob uma solicitação eléctrica e térmica permanentes.

A novidade deste tipo de pára-raios faz com que a sua utilização ainda se não encontre generalizada, embora a sua introdução nas redes de AT e MAT se esteja a fazer progressivamente. No nosso país, por exemplo, a Electricidade de Portugal (EDP) tem neste momento o problema em estudo, prevendo-se que a breve prazo terá lugar a introdução nas suas redes deste tipo de pára-raios.

Como se compreende, a adopção deste novo tipo de pára-raios de melhores características, obriga naturalmente a rever e a reformular as coordenações de isolamentos anteriormente estabelecidas para as redes protegidas contra as sobretensões por pára-raios do tipo clássico e por explosores, sendo de prever a possibilidade de redução apreciável dos níveis de isolamento adoptados. Este facto pode, consequentemente, traduzir-se na realização de economias sensíveis, dado o abaixamento do custo dos transformadores de potência e demais aparelhagem eléctrica instalada nas subestações dessas redes.

No presente capítulo tentaremos apresentar, de modo sucinto, os princípios básicos para o correcto estabelecimento das características dimensionais dum pára-raios de ZnO em face de condições de exploração determinadas, bem como as perspectivas daí decorrentes para a elaboração de uma nova coordenação de isolamentos para as redes de AT e MAT, apresentando alguns valores dos níveis de protecção e das tensões de isolamento que é possível estabelecer.

3.2. CARACTERÍSTICAS COMPARADAS DOS DISPOSITIVOS DE PROTECÇÃO CONTRA SOBRETENSÕES

No sentido de pôr em evidência o nítido progresso conseguido em matéria

de protecção contra sobretensões pelos novos pára-raios de ZnO , faremos uma breve referência às principais características dos diversos dispositivos existentes.

3.2.1. Explosores

Pode dizer-se que as únicas vantagens deste tipo de dispositivos são a sua simplicidade e o seu baixo custo, as quais são manifestamente insuficientes para poderem contrabalançar os numerosos inconvenientes que apresentam.

Com efeito, a entrada em funcionamento de um explosor acarreta necessariamente a interrupção do serviço da parte da rede onde o aparelho estiver instalado, dado que todo o escorvamento origina um curto-circuito à terra. Torna-se assim indispensável evitar o risco de escorvamento nos casos de sobretensões de origem interna, em particular no caso das sobretensões de manobra, o que obriga a dimensionar estes aparelhos de tal modo que a tensão mínima de escorvamento seja superior ao valor máximo destas sobretensões.

Por outro lado, o escorvamento de um explosor é caracterizado por uma dada curva tensão-tempo (figura 12), segundo a qual a tensão de escorvamento cresce com o gradiente da onda de sobretensão e com a brevidade da mesma, o que é uma característica manifestamente não favorável à boa protecção do material eléctrico a proteger [3].

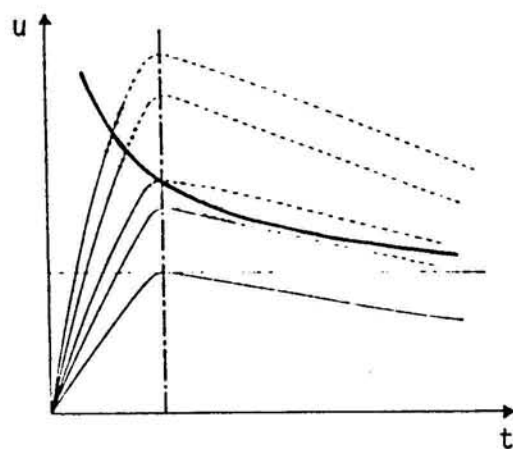


Fig. 12

Finalmente, convém recordar que o escorvamento de um explosor dá origem a uma onda "cortada", a qual é particularmente nefasta para os enrolamentos das máquinas eléctricas.

Por todas estas razões, o nível de protecção que é possível esperar deste tipo de dispositivos não pode ser inferior a valores da ordem de 3,3 a 3,5 p.u.

e o nível de isolamento ao choque dos elementos a proteger deve, em consequência, ser da ordem de 4 a 4,5 p.u.

3.2.2. Pára-raios clássicos

Os pára-raios clássicos de resistências não lineares de SiC apresentam como principal vantagem o facto de o seu funcionamento não determinar qualquer interrupção de serviço na rede. Em paralelo, a sua característica intensidade de corrente-tensão permite uma melhor limitação das sobretensões atmosféricas do que a conseguida por recurso a explosores. Infelizmente, as propriedades térmicas do SiC não são de molde a permitir uma condução prolongada de corrente, o que obriga a que estes pára-raios não possam em caso algum, sob pena de destruição, conduzir nem as correntes correspondentes à tensão de serviço permanente, nem as relativas às sobretensões temporárias. É por esta razão que estes pára-raios apresentam, em série com os discos de SiC, um conjunto de explosores especiais, cuja missão é a de escorvar apenas para valores de tensão superiores aos das sobretensões temporárias e, por outro lado, após funcionamento, garantirem a extinção da corrente para um valor de tensão ainda superior ao das sobretensões temporárias.

Este último aspecto é imperativo e condiciona o conjunto das características do pára-raios, através da fixação da sua tensão nominal (tensão de extinção).

Devido à presença dos explosores série referidos, existe ainda para este tipo de pára-raios uma curva tensão-tempo, se bem que menos pronunciada que a dos explosores referida em 3.2.1. (menor dispersão).

Em jeito de balanço, pode dizer-se que, feitas todas as contas, o nível de protecção obtido com os pára-raios clássicos de SiC é nitidamente inferior ao conseguido com o uso de explosores, podendo atingir-se valores da ordem de 2,3 a 2,4 p.u. para o caso dos modelos mais sofisticados.

3.2.3. Novos pára-raios de óxido de zinco

Como se viu no capítulo 2, a curva de saturação de uma resistência não

linear é expressa frequentemente por uma relação da forma $I = \beta U^\alpha$, em que α é o coeficiente de não linearidade.

No caso dos para-raios de SiC, α está em geral compreendido entre 3 e 7, enquanto que para os para-raios de ZnO é possível observar, numa larga gama de correntes, valores de α da ordem de 40 a 50. Esta propriedade é fundamental e permite a este tipo de para-raios a possibilidade de escoamento de correntes muito intensas, mantendo nos seus terminais, para um dado valor da corrente, uma tensão sensivelmente mais baixa que a garantida pelos para-raios clássicos.

Além disso, na zona inicial da característica intensidade de corrente-tensão, verifica-se um decrescimento muito acentuado da corrente, de tal modo que é possível, por um ajuste correcto do dimensionamento do aparelho, obter valores da corrente permanente à tensão máxima de serviço da ordem de 0,1 mA. Nestas condições o aquecimento dos discos cerâmicos é perfeitamente desprezável, o que limita fortemente o risco de embalamento térmico. Sendo assim, torna-se desnecessária a inserção dos explosores série de extinção da corrente residual, o que acarreta naturalmente o desaparecimento da característica tensão-tempo de atraso no escorvamento.

De tudo isto resulta que a resposta do para-raios de ZnO é praticamente instantânea, mesmo no caso do aparecimento de uma sobretensão de frente bastante escarpada.

Finalmente convém referir que, estando o aparelho permanentemente sob tensão, ele vai limitar igualmente as sobretensões de manobra, o que faz do para-raios de ZnO um para-raios activo, enquanto que o de SiC não é mais que uma última linha de defesa.

Pode assim dizer-se que a forte saturação da característica corrente-tensão, aliada a uma resposta instantânea às sobretensões, faz do para-raios de ZnO um limitador de sobretensões quase perfeito, cuja única, mas importante, limitação reside nas solicitações de tipo térmico, resultantes do escoamento de várias quantidades de energia, que analisaremos no decurso deste capítulo.

Segundo indicações dos construtores [32], o nível de protecção assegu

rado por estes pãra-raios é cerca de 10 a 30% inferior ao garantido pelos melhores pãra-raios clássicos, no caso das redes de AT e MAT com neutro directamente à terra.

3.3. DIMENSIONAMENTO DOS PÃRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

3.3.1. Tensão nominal

A escolha da tensão nominal é o primeiro problema que se coloca ao especialista de coordenação de isolamentos, quando este pretende elaborar um novo projecto de coordenação baseado na utilização deste tipo de pãra-raios.

Uma vez que o comportamento deste aparelho é, como foi referido, muito diferente do comportamento de um pãra-raios clássico, torna-se necessário definir uma nova terminologia, bem como novas especificações [33].

Atendendo a que o pãra-raios de ZnO não comporta explosores, os parâmetros que o caracterizam são a tensão correspondente ao "joelho" da característica de saturação $U = U(I)$, a tensão máxima de serviço permanente U_{sp} e a tensão residual U_r para as diversas solicitações. A tensão correspondente ao "joelho" da curva será aqui designada por tensão nominal do aparelho U_n e é utilizada como parâmetro de referência para caracterizar o pãra-raios [34].

Em termos de escolha da tensão nominal do pãra-raios, o ideal seria escolher a tensão de serviço permanente U_{sp} igual à tensão U_n , correspondente ao joelho da curva $U(I)$ do pãra-raios. Infelizmente, as redes de transporte de energia eléctrica são sede de sobretensões temporárias e a energia a dissipar pelo pãra-raios aumenta consideravelmente quando a tensão aplicada se torna superior à tensão do "joelho" da curva. Por outro lado, como se viu no capítulo 2, as cerâmicas de ZnO estão sujeitas a um envelhecimento quando são submetidas a uma tensão permanente demasiado elevada. No estado actual das condições de fabrico destas cerâmicas, a garantia duma boa estabilidade a longo prazo obriga a respeitar uma margem de segurança de 20% entre a tensão máxima de serviço permanente U_{sp} e a tensão nominal U_n , isto é [35]:

$$(3.1.) \quad \frac{U_{sp}}{U_n} \leq 0,8$$

No que se refere ao dimensionamento dos pãra-raios face às sobretensões temporárias, os construtores fornecem conjuntos de curvas da forma $K = f(t)$ e que traduzem a capacidade do pãra-raios em suportar as sobretensões à frequência industrial; K é um factor que mede a sobretensão suportável, relativamente a uma tensão de referência (tensão nominal), durante o

tempo t . É usual referenciar estas curvas com um parâmetro E , representando a energia inicial absorvida pelo pãra-raios antes do aparecimento da sobretensão temporária (devido, por exemplo, a uma sobretensão de manobra). O valor de E é função da chamada classe de descarga do pãra-raios

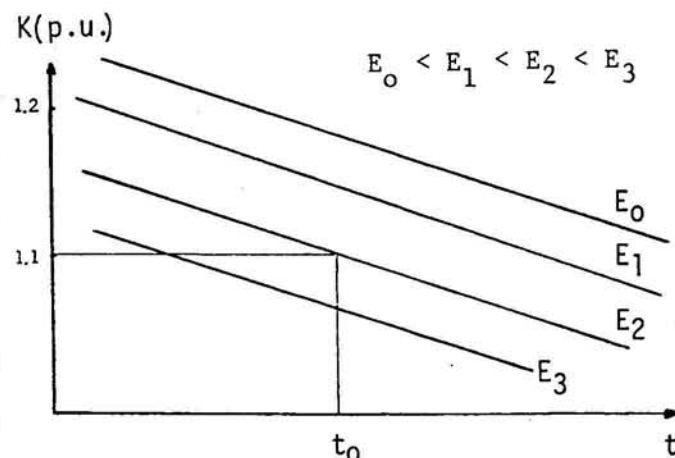


Fig. 13

considerado, adiante referida. A figura 13 apresenta um conjunto de curvas deste tipo e através dela se pode ver que um pãra-raios que haja inicialmente absorvido uma energia E_2 , pode suportar uma sobretensão temporária igual a $1,1 U_n$ durante um intervalo de tempo de t_0 segundos.

Posto isto, vejamos então como se procede à escolha da tensão nominal do pãra-raios.

Da análise das sobretensões temporárias que se podem verificar numa da da rede, pode escrever-se uma relação do tipo

$$(3.2) \quad U_t = S_t \cdot U_{sp}$$

em que S_t é um factor de sobretensão temporária, tomando como referência a tensão máxima de serviço permanente.

Por outro lado, para um dado valor da duração t das sobretensões temporárias e para uma sua amplitude U_t , deve verificar-se a relação

$$(3.3) \quad \frac{U_t}{U_n} \leq K(E, t)$$

sendo o valor de K dado pelas curvas do tipo das apresentadas na figura 13.

Das relações (3.2) e (3.3) pode escrever-se:

$$(3.4) \quad \frac{U_{sp}}{U_n} \leq \frac{K}{S_t}$$

Temos assim duas relações extremamente importantes, (3.1) e (3.4), determinadas respectivamente pelas condições de envelhecimento à tensão de serviço permanente e pelas sobretensões temporárias.

Considerando como suficientemente representativa uma duração de $t = 1$ s para as sobretensões temporárias (habitualmente variam entre alguns décimos de segundo e escassas dezenas de segundos) e uma energia inicial absorvida $E=7,2$ kJ/kV, obtêm-se das curvas fornecidas pelos fabricantes (figura 14) o valor do factor K, neste caso igual a 1,15. Tomando vários valores para o factor de sobretensão temporária S_t , obtemos diferentes valores para a razão (3.4).

Assim teremos:

S_t (p.u.)	1,45	1,7	2,0
U_{sp}/U_n	0,793	0,676	0,575

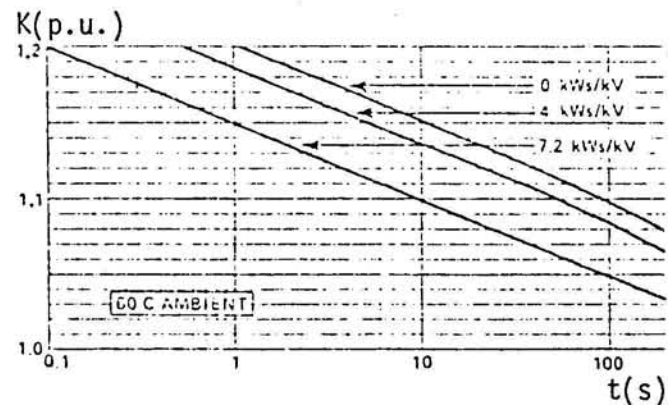


Fig. 14

Como se mostrará analiticamente no parágrafo 3.4., os valores obtidos para a razão U_{sp}/U_n não diferem substancialmente caso se tome como duração das sobretensões temporárias $t = 10$ s. Com efeito, para $t = 10$ s e nas mesmas condições anteriores vem agora $K = 1,1$ e utilizando os mesmos valores de S_t , obtêm-se os seguintes valores para a razão U_{sp}/U_n : 0,759 0,647 e 0,55; estes valores representam uma variação inferior a 5% para uma correspondente multiplicação por 10 do tempo de duração da sobretensão temporária.

Retomando o caso de $t = 1$ s, inicialmente considerado, vê-se de imediato que enquanto for $S_t > 1,43$, então $U_{sp}/U_n < 0,8$ e é a solicitação devida às sobretensões temporárias que determina a escolha da tensão nominal do para-raios. Quando S_t é inferior a 1,43, então $U_{sp}/U_n > 0,8$ e é a condição de solicitação provocada

pela tensão máxima de serviço permanente que é determinante.

No caso de considerarmos $t = 10$ s, o factor de sobretensão temporária limite decresce ligeiramente para cerca de 1,37.

De tudo isto se pode inferir a importância da análise das sobretensões temporárias numa rede de transporte de energia e a razão pela qual tal análise constitui uma etapa fundamental no estudo de um projecto de coordenação de isolamentos. No parágrafo 3.4. faremos uma referência particular a este tipo de sobretensões.

3.3.2. Poder de escoamento e classe de descarga

Uma vez resolvido o problema da escolha da tensão nominal do pára-raios, surge a questão de fixar as grandezas características desse aparelho para o período da descarga, respectivamente a corrente nominal de descarga ou poder de escoamento e a classe de descarga.

Sobre a primeira destas grandezas não se levantam quaisquer problemas particulares, dado que dos valores normalizados actualmente pela CEI, respectivamente 2,5 kA, 5 kA, 10 kA e 20 kA, nas redes AT e MAT se usam exclusivamente os dois valores mais elevados, em geral 10 kA, sendo o valor de 20 kA reservado para as aplicações em que o nível querâmico seja particularmente elevado.

Os principais fabricantes de pára-raios de ZnO para AT e MAT propõem assim exclusivamente aparelhos de 10 kA e 20 kA.

Em função da sua capacidade em termos de absorção de energia, os pára-raios de AT e MAT de serviço intensivo são ainda agrupados em classes de descarga, segundo especificações bem precisas [36]. Estas classes de descarga, em número de cinco, estão ordenadas por ordem crescente de capacidade de absorção energética, a qual pode, no caso dos pára-raios de ZnO, ser facilmente aumentada quer por utilização de discos cerâmicos de maior diâmetro quer por utilização de mais do que uma coluna de discos cerâmicos em paralelo. Convém referir que esta última técnica implica a existência duma muito baixa dispersão das características intensida

dade de corrente-tensão das diferentes colunas, o que pode trazer algumas dificuldades.

A generalidade dos fabricantes propõe para-raios de ZnO de uma só coluna constituída por discos cerâmicos de diâmetro variável até à classe de descarga 4, correspondente a um poder de absorção de energia da ordem dos 7 kJ/kV (energia máxima suportável sem arrefecimento, a partir duma temperatura de 600°C), reservando o recurso a duas colunas em paralelo para a classe de descarga 5 (13 kJ/kV).

Pode assim dizer-se que, enquanto que a tensão nominal do para-raios fixa a altura da coluna de pastilhas cerâmicas sobrepostas, a classe de descarga fixa o diâmetro dessas pastilhas [35].

Este segundo aspecto dimensional é de extrema importância no caso dos para-raios de ZnO dada a sensibilidade da sua característica na zona I à elevação da temperatura. Com efeito pode verificar-se facilmente um aumento sensível das perdas sob a tensão de serviço permanente que, caso se exceda o fluxo de calor que o para-raios pode evacuar para o exterior, pode conduzir a um fenómeno de embalamento térmico com a consequente destruição do para-raios.

O especialista de coordenação de isolamentos deve pois ter um conhecimento tão completo quanto possível das solicitações máximas previsíveis para o para-raios no local da rede em que ele vai ser instalado, em termos das sobretensões atmosféricas ou de manobra, de modo a poder escolher uma classe de descarga bem adaptada a essas solicitações.

No caso concreto das redes de 225 kV e de 400 kV da EDF, os estudos efectuados relativamente às sobretensões de manobra, mostraram que mesmo nos casos mais severos, se tornava desnecessário o recurso a para-raios de mais de uma coluna. Com efeito, relativamente à rede de 225 kV, a escolha da classe de descarga do para-raios deveria basear-se numa energia máxima a dissipar da ordem de 1,3 a 1,5 kJ/kV, enquanto que no caso da rede de 400 kV o valor a reter poderia subir até 3,5 kJ / kV [37]. Todos estes valores estão abaixo dos suportados pelos para-raios propostos pelos construtores como satisfazendo às especificações da classe de descarga 3.

Relativamente ao comportamento dos para-raios face às sobretensões at-

mosféricas previsíveis, tendo por base os resultados de várias campanhas de medida internacionais, os estudos efectuados na Direction des Etudes de Recherches da EDF mostraram que a energia a dissipar pelo pára-raios é menor do que no caso das sobretensões de manobra, salvo no caso de uma descarga atmosférica excepcionalmente intensa e que se tenha verificado nas proximidades imediatas do pára-raios, cuja probabilidade de ocorrência é no entanto muito baixa [38, 39].

Conclui-se assim que os pára-raios da classe de descarga 3 (eventualmente 4) são perfeitamente capazes de suportar as solicitações térmicas mais desfavoráveis resultantes das sobretensões atmosféricas e de manobra nas redes eléctricas de AT e MAT.

3.4. SOBRETENSÕES TEMPORÁRIAS. INFLUÊNCIA DA SUA DURAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO DOS PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

As sobretensões temporárias são sobretensões de origem interna, à frequência da rede ou próxima deste valor, e que resultam de mudanças bruscas da configuração da rede. O seu valor máximo e a sua duração dependem essencialmente desta configuração, da carga veiculada pela rede e ainda das técnicas de exploração da mesma, nomeadamente no que se refere às sequências de fecho e abertura dos disjuntores.

No caso geral, a sua duração pode estimar-se entre algumas décimas e algumas dezenas de segundos e a sua amplitude varia entre 1,1 e 2,0 p.u. em função das condições atrás referidas.

No que diz respeito ao dimensionamento dos pára-raios, as principais causas que determinam sobretensões temporárias de certa importância e que devem ser cuidadosamente analisadas, são:

- . a modificação do ponto neutro na sequência de um defeito assimétrico
- . a perda brusca de carga de uma linha (à qual se pode vir juntar o efeito Ferranti, no caso das linhas longas em vazio)
- . a reacção dos alternadores da rede, principalmente nos casos em que tais máquinas estão electricamente próximas do local onde o pára-raios

está instalado.

Com certa frequência estas diferentes causas de sobretensão produzem-se simultaneamente, de tal modo que o nível máximo da sobretensão temporária resultante vai depender do modo como estas causas interactuam entre si, relativamente ao ponto onde se observa a sobretensão. No que se refere à duração, em geral, ela é de alguns segundos.

A longa série de estudos efectuados na Direction des Etudes et Recherches da EDF [40,41] permitiu analisar as diversas situações e reter como valores de base para dimensionamento dos pára-raios de ZnO, os que a seguir se indicam:

Tensão nominal da rede (kV)	Sobretensão temporária máxima (p.u. e kV)	
400	1,4	340
225	1,45 (1,7)	205 (240)
90	1,93	100
63	2,01	73

Na EDF o dimensionamento do pára-raios é feito tendo por base uma duração de 10 s das sobretensões temporárias o que permite uma margem de segurança suficientemente larga. Este facto é perfeitamente confirmado pelo comportamento dos pára-raios instalados na rede de 225 kV a título experimental.

Aliás, como já se referiu, as diferenças resultantes da consideração de 1 s ou de 10 s não são muito significativas, dado que o comportamento dos pára-raios de ZnO não é grandemente afectado pela duração das sobretensões temporárias. No que segue procuraremos mostrar este facto.

Consideremos então como hipóteses de base que o pára-raios de ZnO em face de uma sobretensão temporária tem o seu ponto de funcionamento na zona correspondente ao "joelho" da sua característica ($\alpha_{\text{médio}} \approx 7$) e que a energia a dissipar pelo pára-raios é constante e inferior a um valor determinado $E_{\text{máx}}$.

O cálculo da energia a dissipar pelo pára-raios pode fazer-se por recurso a uma fórmula do tipo

$$(3.5) \quad E = k U I t$$

em que t representa o tempo de duração da sobretensão temporária, U e I são os valores de crista da tensão aplicada e da corrente que atravessa o pára-raios, e k é um factor de forma que depende da tensão aplicada e da temperatura.

Atendendo a que entre I e U existe a relação

$$(3.6) \quad I = \beta U^\alpha$$

podemos escrever:

$$E_{m\bar{x}} = k U \beta U^\alpha t$$

ou

$$(3.7) \quad E_{m\bar{x}} = k \beta U^{\alpha+1} t$$

Desta relação, por divisão de ambos os membros por $U_n^{\alpha+1}$ podemos obter:

$$\frac{E_{m\bar{x}}}{U_n^{\alpha+1}} = k \beta \left(\frac{U}{U_n}\right)^{\alpha+1} t$$

ou

$$(3.8) \quad \frac{E_{m\bar{x}}}{U_n^{\alpha+1}} \frac{1}{k \beta} = \left(\frac{U}{U_n}\right)^{\alpha+1} t$$

O primeiro membro desta igualdade é uma constante para um dado pára-raios.

Sendo assim, aplicando logaritmos obtém-se:

$$(3.9) \quad (\alpha + 1) \ln\left(\frac{U}{U_n}\right) + \ln t = C_1$$

Como U/U_n não é muito diferente da unidade, pode considerar-se sem grande erro

$$\ln\left(\frac{U}{U_n}\right) \approx \frac{U}{U_n} - 1$$

donde:

$$(3.10) \quad (\alpha + 1) \left(\frac{U}{U_n} - 1\right) + \ln t = C_1$$

ou ainda

$$(3.11) \quad (\alpha + 1) \frac{U}{U_n} + \ln t = C_2$$

em que C_2 é ainda uma constante.

Se considerarmos logaritmos decimais, a relação anterior pode escrever-se

$$(3.12) \quad 2,3 (\alpha + 1) \frac{U}{U_n} + \log t = C_3$$

Esta relação permite-nos concluir que a curva das sobretensões temporárias admissíveis em função da duração da sobretensão $\bar{e}$, em primeira aproximação, uma recta de declive igual a $\frac{1}{2,3 (\alpha + 1)}$, considerando coordenadas semi-logarítmicas. Este facto mostra que se a duração da sobretensão for dividida por 10, o aumento de tensão permitido $\bar{e}$ apenas de $\frac{1}{2,3 (\alpha + 1)} \approx 0,054$, ou seja, 5,4% (considerando $\alpha_{\text{médio}} \approx 7$).

A utilização de um conjunto de curvas fornecidas pelos fabricantes permite confirmar perfeitamente o valor obtido por via analítica.

3.5. ESTUDO DO NÍVEL DE PROTECÇÃO DOS PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

Uma vez fixada a tensão nominal do pára-raios a partir do conhecimento das sobretensões temporárias e da tensão máxima de serviço permanente, e uma vez verificada a sua aptidão para poder escoar as sobretensões atmosféricas e de manobra, a característica $U(I)$ do pára-raios fica inteiramente definida e pode assim passar-se ao estudo dos níveis de protecção que ele pode assegurar. Estes níveis dependem dum grande número de parâmetros, alguns dos quais são variáveis aleatórias (tais como as características das descargas atmosféricas), o que obriga a um processo de simulação dos fenómenos em jogo [42]. Os principais parâmetros a ter em conta na simulação são respectivamente:

- . estrutura da subestação a proteger
- . ponto de queda do raio
- . características da descarga atmosférica
- . local de instalação do pára-raios na subestação.

Os estudos efectuados vieram confirmar a possibilidade anunciada pelos principais fabricantes de obtenção de um ganho apreciável relativamente aos níveis de protecção assegurados pelos pára-raios clássicos.

Como exemplo ilustrativo referiremos os valores obtidos pela EDF relativamente à rede de 225 kV [35]:

	<u> Protecção com</u> <u>pára-raios clássicos</u>	<u> Protecção com</u> <u>pára-raios ZnO</u>
Tensão nominal do pára-raios	$U_n = 246 \text{ kV}_{ef}$	$U_n = 192 \text{ kV}_{ef}$
Nível de protecção	$U_p = 615 \text{ kV}_{cr}$	$U_p = 450 \text{ kV}_{cr}$
Isolamento ao choque dos transformadores de potência	$U_T = 900 \text{ kV}_{cr}$	$U_T = 650 \text{ kV}_{cr}$
Margem relativa	$U_T/U_p = 1,46$	$U_T/U_p = 1,45$

3.6. CONSEQUÊNCIAS ECONÓMICAS SOBRE O DIMENSIONAMENTO DOS TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA PROTEGIDOS POR PÁRA-RAIOS DE ÓXIDO DE ZINCO

3.6.1. Introdução

O dimensionamento dos isolamentos dos transformadores de potência actuais é essencialmente determinado pelos ensaios dielétricos à onda de choque e à frequência industrial. O primeiro destes ensaios permite controlar directamente a capacidade que os enrolamentos possuem de suportar as sobretensões de frente a pique de origem atmosférica; quanto ao segundo, pretende verificar a aptidão do transformador para suportar as sobretensões temporárias, a tensão de serviço permanente e as sobretensões de manobra.

Na sequência da utilização de pára-raios, reduzem-se substancialmente as solicitações de frente a pique susceptíveis de aparecerem na rede e pode portanto reduzir-se o nível da tensão de ensaio ao choque dos transformadores correspondentes, o que implica obviamente um menor volume de isolantes.

No caso da utilização de pára-raios de ZnO, a redução do nível de protecção obtida é tal que, como se referirá a seguir, não pode ser repercutida inteiramente sob a forma de redução do isolamento ao choque e consequentemente do custo

dos transformadores. Com efeito é essencial que esta redução não afecte a capacidade do transformador em poder suportar correctamente as outras solicitações, isto é, a tensão permanente de serviço e as sobretensões temporárias e de manobra [43].

Restará contudo a possibilidade de utilizar a margem de segurança assim obtida para tentar aumentar a zona de protecção dos para-raios instalados, os quais passariam a proteger não apenas os transformadores de potência mas outros elementos da subestação, nomeadamente a aparelhagem de medida, o que seria ainda uma fonte de economias. Este último ponto é ainda bastante controverso e é alvo de estudos por parte das várias companhias utilizadoras de para-raios ZnO [45].

3.6.2. Estudo da redução do isolamento nos transformadores de potência

Neste parágrafo não iremos apresentar, em toda a sua minúcia, as diferentes fases dum estudo deste tipo. Limitar-nos-emos a referir, pela sua importância, as principais conclusões dum estudo levado a cabo pelo Service Matériel Electrique (DER) em colaboração com os três principais fabricantes franceses de transformadores de potência (ALSTHOM, C.E.M. e J. SCHNEIDER).

O transformador alvo desse estudo foi uma unidade trifásica 225/63 kV, 100 MVA, de ligação estrela-triângulo e regulação em carga de $\pm 15\%$. O seu nível de isolamento ao choque é actualmente de 900 kV para os enrolamentos primários e de 325 kV para os secundários; à frequência industrial, os valores respectivos são de 395 kV e 140 kV.

Os principais resultados deste estudo são os seguintes [35, 44]:

Tentar descer o nível de isolamento ao choque abaixo de 650 kV revela-se praticamente inútil uma vez que o ganho económico se torna desprezável, embora a utilização do para-raios de ZnO permitisse descer até valores de 550 kV. Este facto resulta de que, um pouco abaixo de 650 kV, é a tensão máxima de serviço permanente (245 kV) ou, o que é o mesmo, o gradiente máximo de serviço, que impõem indirectamente as distâncias de isolamento, através do ensaio de longa duração à frequência industrial com medida das descargas parciais.

Pode dizer-se que é a tensão de choque de 650 kV que se pode tirar o rendimento ótimo da utilização dos para-raios de ZnO. Além disso convém assinalar que, com este nível de isolamento, o gradiente de serviço é sensivelmente igual ao que os construtores costumam admitir para as unidades de MAT, o que garante a ausência de riscos de funcionamento desconhecidos.

Com este novo nível de isolamento obtêm-se reduções do custo do transformador entre 10% e 13%. No entanto, no balanço global, deve fazer-se intervir o custo dos para-raios que representa 2 a 3% do custo do transformador; mesmo assim, a redução em termos globais é de 8 a 10% o que é apreciável.

Por outro lado, os estudos levados a cabo para tensões inferiores, nomeadamente 63 kV e 90 kV, mostraram que a redução do preço dos transformadores de potência não era interessante (apenas 1% a 2%), apesar de uma redução da tensão de isolamento de cerca de 38%. Este facto fica a dever-se, por um lado ao elevado "peso" dos vários auxiliares do transformador (regulador de tensão em carga, ventiladores, isoladores de travessia, etc.) e por outro lado à impossibilidade prática de descer abaixo de certos valores em termos de espessura dos isolantes por razões de ordem mecânica ou térmica, ou ainda por razões de montagem. A redução do isolamento destes transformadores revela-se assim sem interesse económico [43, 44].

3.7. CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente capítulo, a destacar, são as seguintes:

1. O para-raios de ZnO é como um dispositivo notavelmente bem adaptado à protecção dos SEE contra as sobretensões em geral e contra as sobretensões atmosféricas em particular.

As propriedades da sua característica $U(I)$ são de molde a permitir que a coluna de pastilhas cerâmicas possa estar permanentemente submetida à tensão de serviço da rede, evitando-se assim o emprego de explosores de

extinção. Por outro lado, quando do escoamento de correntes particularmente intensas, este pára-raios mantém nos seus terminais uma tensão residual bastante mais baixa que a dos pára-raios clássicos de SiC.

Graças à ausência de explosores de extinção, a resposta do pára-raios de ZnO a uma sobretensão é quase instantânea, o que, aliado à forte saturação da característica $U(I)$ faz deste dispositivo um limitador de sobretensões praticamente ideal.

2. Contudo, o facto da coluna de discos cerâmicos de ZnO estar submetida a todo o tipo de solicitações da rede, obriga a um estudo cuidadoso do seu dimensionamento.

Os factores a examinar são o risco de aquecimento à tensão de serviço permanente, o risco de embalamento térmico quando das sobretensões temporárias e a capacidade de escoamento das sobretensões atmosféricas e de manobra.

As duas primeiras destas solicitações determinam a tensão nominal do pára-raios, enquanto que as duas últimas fixam a densidade de corrente transitória máxima admissível, ou seja, o diâmetro dos discos cerâmicos de ZnO ou o número de colunas.

De entre todas estas solicitações, as sobretensões temporárias são particularmente críticas, o que obriga a um estudo aprofundado das suas características em função das diversas condições de exploração e para diferentes configurações das redes.

3. Uma vez dimensionado o pára-raios de ZnO em função das solicitações que terá de suportar, pode efectuar-se o estudo sistemático dos níveis de protecção que o mesmo pode assegurar. Este estudo obriga a considerar os parâmetros das descargas atmosféricas que podem atingir o SEE em causa.

Mesmo considerando as condições mais severas, os ganhos obtidos relati

vamente aos dispositivos tradicionalmente utilizados são deveras notáveis, podendo estimar-se entre 15% e 20% relativamente aos melhores pára-raios de SiC e entre 30% e 40% no que se refere aos explosores, em redes de 220 kV [45].

4. O exame das possibilidades de redução dos níveis de isolamento dos transformadores de potência, face à utilização de pára-raios de ZnO colocados imediatamente a montante, veio mostrar que não era prudente a redução dos níveis de isolamento tanto quanto seria permitido pelo pára-raios de ZnO.

Encontra-se actualmente em estudo a possibilidade de colocação dos pára-raios de ZnO noutros locais da subestação de modo a alargar o mais possível a zona de protecção destes dispositivos, o que permitiria beneficiar assim da redução do isolamento de outros elementos, nomeadamente os transformadores de medida.

4. CONCLUSÕES

No domínio do estudo e projecto dos SEE, o início da década de oitenta fica sem dúvida marcado pelo recomeço dos trabalhos sobre a coordenação de isolamentos, o que se deve essencialmente a dois factores: por um lado considerações de tipo ecológico e ambiental, tendo por base as linhas aéreas de transporte de energia eléctrica em AT e MAT (poluição visual, redução das larguras dos corredores nas vizinhanças dos centros urbanos, etc.) e por outro lado o aparecimento no mercado internacional dos primeiros pára-raios de óxido de zinco.

Ao longo do trabalho que agora se conclui procuramos fazer o ponto da situação no que se refere ao segundo destes factores, tendo sido abordados os aspectos mais relevantes quer relativamente ao novo material cerâmico de elevadas características não lineares, quer à utilização do novo tipo de pára-raios.

Como é natural, o aparecimento no mercado de um novo dispositivo de protecção contra sobretensões, suscita desde logo as atenções gerais dos potenciais utilizadores mas também as consequentes dúvidas face ao seu comportamento em condições reais de exploração. Após uma longa série de estudos e ensaios em laboratório, as principais companhias transportadoras de energia eléctrica começaram a instalar nas suas redes este novo tipo de pára-raios. Até ao presente todos os resultados conhecidos têm sido excelentes, o que leva a crer que, muito proximamente, estes pára-raios substituirão por completo os pára-raios clássicos de carboneto de silício.

Pode dizer-se que, relativamente ao uso de explosores, os resultados conseguidos em termos da redução das solicitações dieléctricas, podem considerar-se espectaculares, enquanto que relativamente aos pára-raios clássicos há uma redução bastante significativa. Por outro lado, em termos de fiabilidade, estes novos pára-raios apresentam características muito superiores às dos pára-raios clássicos.

Dada a colocação em permanência sob tensão deste novo tipo de pára-raios, assumem particular importância as sobretensões temporárias. O estudo detalhado do problema mostrou o bom comportamento dos novos pára-raios e que, qualquer redu-

ção destas sobretensões a valores inferiores a 1,4 p.u. era supérflua, dado que então o dimensionamento passaria a ser determinado pela tensão máxima de serviço.

A redução das solicitações dielétricas conseguida com este tipo de pára-raios é de tal modo elevada que a sua repercussão integral sob a forma de redução dos níveis de isolamento dos elementos protegidos não é possível, encontrando-se em estudo a possibilidade de alargamento da zona de protecção respectiva.

O futuro dos pára-raios de ZnO é muito promissor, embora certos aspectos se encontrem parcialmente limitados pelo elevado preço actual das pastilhas cerâmicas. Sob este aspecto assumem particular importância os trabalhos de pesquisa de novos materiais dotados das mesmas propriedades e que possam ser obtidos por um preço bastante mais reduzido. De qualquer modo, sem pretendermos entrar no domínio da profecia, não nos repugna admitir que os progressos tecnológicos e o fabrico em série das cerâmicas à base de ZnO , terão como consequência uma redução sensível do custo destes materiais. Na hipótese de tal redução de preço vir a ser francamente significativa, poderíamos facilmente imaginar a utilização de colunas isolantes contendo no seu interior pastilhas de ZnO , como isoladores de suporte para barramentos, seccionadores, disjuntores e, porque não, como isoladores dos condutores das linhas aéreas... Nestas circunstâncias as sobretensões atmosféricas e de manobra deixariam de nos preocupar e as novas redes aéreas seriam tão seguras como se fossem inteiramente subterrâneas!

O conjunto das possibilidades oferecidas pelos novos pára-raios de óxido de zinco é para já a garantia dum aumento sensível da segurança de funcionamento das redes AT e MAT, permitindo simultaneamente a realização de importantes economias nas mesmas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - VALE, A. Almeida do
Técnica das Altas Tensões
Curso da Faculdade de Engenharia do Porto, 1981
- 2 - MOURA, Domingos P. de
Técnicas da Alta Tensão (Curso Introdutório)
Técnica, IST, Lisboa, 1980
- 3 - GARY, Claude
Technique des Hautes Tensions
Cours de l'École Supérieure d'Électricité, Paris, 1980
- 4 - BREVETS D'INVENTION enregistrés sous les n.^{os} 73-07151 et 73-07152
- 5 - VICAUD, A.
Étude des propriétés des céramiques à base d'oxyde de zinc pour parafoudre
Note EDF, HM/65 - 1271, Nov. 1979
- 6 - MATSUOKA, M.
Non homio properties of ZnO ceramics
Jap. Journal of Applied Physics, vol. 10, nº 6, 1971
- 7 - MANUEL, P.
Analyse physique du comportement des parafoudres à oxyde de zinc
Note EDF, HM/60-89, Nov. 1978
- 8 - FURTADO, Carlos Sã
Os Varistores. Sua utilização em Electrotecnia
ENDIEL 83, Lisboa
- 9 - LETURCQ, P. et REY, G.
Physique des composants actifs à semi-conducteur
Dunod Université, Paris, 1978
- 10 - ASEA INFORMATION
Routine tests on ASEA ZnO varistors and arresters
LB 200-108E, LUDVIKA, 1982

11 - VICAUD, A.

Moyens d'essais pour l'étude de la structure interne des céramiques à oxyde de zinc

Doc. de travail EDF, 1979

12 - BEAUMONT, Jean

Contribution à l'étude de la mise en oeuvre des parafoudres à oxyde de zinc sur les réseaux THT (modélisation)

Thèse CNAM, Paris, 1980.

13 - VICAUD, A.

Propriétés électriques des pastilles d'oxyde de zinc

EDF, Note interne, 1979

14 - KNECHT, B. et MENTH, A.

Résistances non linéaires à base d'oxyde de zinc

Rev. Brown Boveri, 66, 1979 (11)

15 - CLARKE, D. R.

Journal of Appl. Physics, 50, 6 829 (1979)

16 - KINGERY, W. D.

Advances in Ceramics, vol. 1

Ed. Lionel M. Levinson

17 - MENTH, A. and others

Present state and development potencial of solid-state varistors

BBC Symposium, Baden, 1979

18 - MAHAN, G. D. and others

Theory of conduction in ZnO varistors

Journal of Appl. Physics, 50, n° 4, 1979

19 - BERNASCONI, J. and others

Investigation of various models for MOV

Journal of Electronic Materials, vol. 5, n° 5, 1976

20 - VAN KEMENADE and others

Direct determination of barrier voltage in ZnO varistors

J. Appl. Phys., vol. 50, n° 2, 1979

- 21 - PIKE, G. E. and SEAGER, C.H.
The dc voltage dependance of semi-conductor grain boundary resistance
 J. Appl. Phys., vol. 50, n° 5, 1979

- 22 - BERNASCONI, J. and others
ZnO based varistors: a possible mechanism
 Solid State Communication, vol. 21, 1977

- 23 - ERMTAGE, P. R.
The physics of ZnO varistors
 J. Appl. Phys., vol. 48, n° 10, 1977

- 24 - WONG, J.
Nature of intergranular phase in non-ohmic ZnO ceramics
 Journal of the American Ceramic Society, 1974

- 25 - EDA, K.
Transient conduction phenomena in non-ohmic ZnO ceramics
 Journal of Appl. Physics, vol. 50, n° 6, 1979

- 26 - WALLAS, S. M.
Reaction Kinetics for chemical engineers
 McGraw-Hill Book Comp. inc.

- 27 - HENNEBIQUE, I.
Caracteristiques, utilisation et specifications d'essais des parafoudres à Oxyde de Zinc
 Note EDF, HM/15 - 855, 1982

- 28 - EDA, K. and others
Current creep in non-ohmic ZnO ceramics
 Japon Journal App. Phys., vol. 18, n° 5, 1979

- 29 - PHILIPP, H. R. and others
High temperature behavior of ZnO based ceramic varistors
 J. Appl. Physics, vol. 50, n° 1, 1979

- 30 - MAYER, Albert
Limitation de surtensions dans les réseaux HT par parafoudres
 Rev. Brown Boveri, 70, (1/2), 1983

31 - ASEA INFORMATION

Zinc Oxide (ZnO) arresters Type XAP
LB 220 - 101 E, Ludvika, 1982

32 - Brochure BBC

Les parafoudres sans éclateurs avec résistances à base d'oxydes métalliques
Baden, 1982

33 - HENNEBIQUE, I. et VICAUD, A.

Projet de specifications d'essais des parafoudres à oxyde de zinc
Note EDF, HM/15 - 851, 1982

34 - HENNEBIQUE, I.

Problème du choix de la tension nominale d'un parafoudre à oxyde de zinc. Consequences possibles de leur utilisation sur les niveaux de protection dans les réseaux THT et HT
Note EDF, HM/15 - 826, 1981

35 - GARY, Claude

Coordination des isolements des réseaux 225 kV, 90 kV et 63 kV, basées sur l'emploi des parafoudres à oxyde de zinc
Note EDF, HM 00 - 1070, 1982

36 - Commission électrotechnique internationale

Parafoudres à resistance variable pour réseaux à courant alternatif
Publication 99 - 1 (1970)

37 - HENNEBIQUE, I. et VIELPEAU, D.

Etude des contraintes imposées aux parafoudres à oxyde de zinc à THT lors de manoeuvres sur le réseau
Note EDF, HM/15 - 794, 1980

38 - HENNEBIQUE, I

Calcul numérique de l'énergie dissipée par les parafoudres à oxyde de zinc lors de divers essais de tenue aux chocs de courant de longue durée
Note EDF, HM/15 - 810, 1981

39 - Idem

Principe de calcul statistique du nombre de coups de foudre conduisant à une dissipation d'énergie donnée dans un parafoudre
Note EDF, HM/15 - 895, 1982

40 - GIARD, A.

Influence des machines sur les surtensions temporaires
Note EDF, HR/ 42 - 1565, 1982

41 - HENNEBIQUE, I.

Calcul des surtensions temporaires dans les postes de répartition du réseau 225 kV français
Note EDF, HM/ 15 - 846, 1981

42 - ROGUIN, J.

Surtensions dues à la foudre dans les postes 225 kV protégés par parafoudre à oxyde de zinc
Note EDF, HM/ 72 - 04734, 1982

43 - FALLOU, M. et LE ROY, Georges

Intérêt économique de la baisse de niveau d'isolement des transformateurs HT et THT
Note EDF, HM/ 10 - 151, 1983

44 - HENNEBIQUE, I.

Propositions de niveau d'isolement des enroulements de transformateurs à 245kV, 90 kV et 63 kV
Note EDF, HM/ 15 - 873, 1982

45 - GARY, Claude

Etat des études de coordination des isollements en haute et très haute tension
Note EDF, HM/ 00 - 1071, 1983

ANEXO I

EXEMPLOS DE COMPOSIÇÃO DE VARISTORES CERÂ- MICOS À BASE DE ÓXIDO DE ZINCO

Óxidos Laboratórios	Zn O		Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Ca O	Mn O	Cr ₂ O ₃	Mn O ₂	Outros óxidos
	% Molar	% Mássica							
MATSUSHITA	97	92.2	0.5	2.7	1.0	3.4	0.5	0.4	0.5 Co ₂ O ₃ (1.0)
	97	91.6	0.5	2.7	1.0	3.4	0.5	0.4	
	96.4	89.9	1.0	5.3	1.0	3.3	0.5	0.4	
MEIDENSHA	X		X		X		X		+ S _i O ₂
FUJI ELEC Co	X						X		+Pr ₆ O ₁₁ + La ₂ O ₃
GENERAL ELECTRIC	X		X		X		X		+ Sn O
	97	92.2	0.5	2.7	1.0	3.4	0.5	0.4	+ Co ₂ O ₃ + N _i O + B _a O + B ₂ O ₃ + S _i O ₂ + Al ₂ O ₃
WESTINGHOUSE	X		X					X	+ S _i O ₂ + Co ₃ O ₄
SIEMENS	X		X		X		X		$\left\{ \begin{array}{l} + 2 T_i O_2 \\ + 0,1 SnO_2 + 0,5 Co_3 O_4 \\ + 0,5 Mn_3 O_4 \end{array} \right.$
	X		X		X		X		
BROWN BOVERI	97	92.2	0.5	2.7	1.0	3.4	0.5	0.4	+ S _i O ₂
	X		X		X		X		
TOSHIBA	X		X						+ Mg O + ?
CNRS Bordeaux	95	86.6	1.0	5.2	2.0	6.5	1.0	0.8	

X : Dados não publicados

ANEXO II

RESULTADOS DE ALGUNS LABORATÓRIOS SOBRE A
ESTRUTURA INTERNA DAS CERÂMICAS À BASE DE
ÓXIDO DE ZINCO

Autores

(Laboratório/Ano)

Estrutura interna

- 1 - M. Matsuoka
(Matsushita/1970) A cerâmica compõe-se de grãos de óxido de zinco de diâmetro aproximadamente igual a 10 microns e nos quais se encontram dissolvidos íons de cobalto, manganêsio e crômio. Os grãos estão rodeados por uma fase intergranular ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$) de um micron de espessura.
- 2 - W. G. Morris
J. Wong
(G. Electric/73-74) Estes dois investigadores estudando o composto binário ($\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$) mostraram que é constituído por grãos de ZnO isolados uns dos outros por uma fase de Bi_2O_3 de espessura inferior a $500 \text{ \AA}$.
- 3 - J. Wong
(G. Electric/75-76) Wong, estudando a cerâmica formada a partir de ZnO e dos óxidos de Bi, Sb, Co, Mn e Sn, detectou a presença, além das fases ZnO e espinela, duma fase de composição dada por $\text{Bi}_2 \text{Sb}_{2/3} \text{Zn}_{4/3} \text{O}_6$ dopada com íons Co^{++} e Mn^{++} , localizada nas junções de 2 ou mais grãos e duma zona amorfa intergranular proveniente da decomposição desta fase e de espessura da ordem de $100 \text{ \AA}$.
- 4 - W. G. Morris
(G. Electric/74-76) Morris está de acordo com Wong no que respeita às fases em presença; no entanto, apoiando-se em fenómenos de equilíbrio termodinâmico nas junções dos grãos, mostra que a maior parte dos grãos de ZnO não se encontra rodeada por uma fase, mas que existem simplesmente zonas intergranulares onde íons ricos em Bi se difundiram no interior dos grãos de ZnO.
- 5 - M. Inada
(Matsushita/1977) Inada, estudando uma cerâmica de composição análoga à de Matsuoka, pôs em evidência a existência de quatro outras fases ricas em Bi que se vêm juntar aos grãos de ZnO e à fase espinela.

Estas fases podem encontrar-se nas junções de vários grãos e na fronteira entre dois grãos. A largura mínima desta zona intergranular é da ordem de $500 \text{ \AA}$.

Autores(Laboratório/Ano)Estrutura interna

- 6 - M. Graciet
R. Salmon
G. Le Flen
P. Hagenmuller
(CNRS - Bordéus/77)
- Estes investigadores estudando a evolução e o papel desempenhado pelos constituintes químicos no decurso do processo de sinterização dos varistores à base de ZnO, encontraram a estrutura interna proposta por Wong com excepção da formação da fase $\text{Bi}_2 \text{Sb}_{2/3} \text{Zn}_{4/3} \text{O}_6$.
- 7 - D. R. Clarke
(Berkeley/1978)
W. D. Kingery
e outros
(MIT/1979)
- Estes investigadores universitários, utilizando duas técnicas diferentes, confirmaram que a maior parte dos grãos de óxido de zinco se encontrava praticamente encostada sem a presença de uma fase intergranular perfeitamente definida, existindo apenas uma zona de junção entre os vários grãos formada pela difusão de iões no interior do ZnO.
- 8 - A. T. Santhanam
T. K. Gupta
W. G. Carlson
(Westinghouse/1978)
- Fabricando uma cerâmica a partir dos óxidos de Zn, Bi, Co, Mn, Sb e Si, foi possível encontrar as seguintes fases:
- grãos de ZnO dopados + fase espinela
 - duas fases ricas em bismuto; uma de composição $\text{BiO}_3 + 2 \text{SiO}_2$ formando uma rede tridimensional, e outra de composição $\text{Bi}_2 \text{Sb}_{2/3} \text{Zn}_{4/3} \text{O}_6$, cuja localização não pôde ser determinada.
- A separação entre a maioria dos grãos de ZnO não é assegurada por uma das fases anteriores; existe mais provavelmente uma zona de junção cuja largura física pode ser inferior a $25 \text{ \AA}$.

