

Cristalización de criolita a partir de un fundido: Rasgos macroscópicos y estructurales

M^º V. LÓPEZ-ACEVEDO, M. BENJOUALI, S. LÓPEZ ANDRÉS

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Fac. de CC Geológicas. UCM. 28040 Madrid

Al sobreenfriar un fundido de criolita (Na_3AlF_6) se ha obtenido un agregado granular de ésta que se interpreta como un fenómeno de nucleación homogénea primaria. Los granos están cementados por una matriz en la que se concentran los elementos contaminantes del sistema (ej. Si), debido a la presión de cristalización que ejerce la criolita durante su desarrollo. Las maclas polisintéticas que abundan en los diferentes granos se interpretan como una evidencia experimental de la transición ferroelástica que tiene lugar al disminuir la temperatura en el transcurso del proceso.

Palabras clave: criolita, crecimiento a partir de un fundido, transición ferroelástica, presión de cristalización, nucleación homogénea.

Cryolite crystallization from a melt: macroscopic and structural features

Overcooling of a cryolite (Na_3AlF_6) melt gave rise to a granular aggregate. This aggregate can be regarded as the result of a process of homogeneous primary nucleation. Due to the crystallization pressure exerted by the cryolite during cooling, the grains are progressively embedded by a matrix constituted by the contaminant elements (e.g., Si) of the system. Abundant polysynthetic twins are here interpreted as an experimental evidence of processes related to the ferroelastic transition, that took place during cooling.

Key words: cryolite, melt growth, ferroelastic phase transition, crystallization pressure, homogeneous nucleation.

1. INTRODUCCIÓN

El nombre de este mineral, de fórmula Na_3AlF_6 , hace alusión a su aspecto de hielo. Aunque se trata de un mineral poco común, sus propiedades como fundido han sido objeto de múltiples estudios desde el descubrimiento de su importante papel en el proceso Hall-Heroult (1885) para la obtención comercial del aluminio metal. En dicho proceso la criolita se utiliza como electrolito, para reducir las menas aluminicas (1). Su forma sólida, sin embargo, permanece relativamente desconocida y solo recientemente, ha comenzado a ser estudiada en profundidad. Posee una estructura de tipo perovskita, de gran actualidad tanto desde el punto de vista geológico como para la ciencia de los materiales. Además exhibe una conducta muy especial, con transiciones de fase y movilizaciones atómicas asociadas a ellas, que son responsables de sus peculiares propiedades mecánicas y eléctricas (2). Por encima de los 450°C se comporta como un flujo plástico que podría ser la explicación de las brechas del yacimiento de Ivigtut (Groenlandia), donde criolita pura constituye el cemento de los clastos de la roca (Ivigtut ha sido el depósito industrial mas grande del mundo, en la actualidad prácticamente agotado) (3). Entre esta temperatura y los 550°C , el valor de su resistividad eléctrica responde al de los conductores superiónicos (4).

La estructura de la criolita ($2[\text{Na}^+(\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{0,5}^{3+})\text{F}_3]$) se puede definir como una alternancia de octaedros $[\text{AlF}_6]$ y $[\text{Na}(1)\text{F}_6]$ que forman cadenas según $[100]$, $[010]$ y $[001]$. Los iones sodio ocupan además un segundo tipo de posición $[\text{Na}^+(2)]$ de coordinación 8 o 12 con el F, dependiendo de la variedad que se

trate. Efectivamente, este compuesto presenta dos variedades polimórficas: puede ser monoclinica "P2₁/n" (fase α), estable en condiciones ambientales (22°C), o rómbica "Immm" (pseudotetragonal) (fase β) por encima de los 617°C , presentando entre una y otra toda una serie de fluctuaciones y fases intermedias. El carácter definitivo de esta transición ($\alpha - \beta$) se estableció recientemente por Yang et al. en 1993 (5). Hasta entonces se había considerado una transformación monoclinico-cúbica que tenía lugar a 550°C (6). En las figuras 1a y 1b se muestran las estructuras correspondientes a las dos fases monoclinica y rómbica, respectivamente. Dichas estructuras se han representado con ayuda del programa Crystallographica (7), tomando como base las constantes reticulares determinadas por Yang et al. (5) para diferentes temperaturas. En estas figuras se comprueba como, al disminuir el parámetro c en la variedad de baja temperatura, las cadenas de octaedros $[\text{AlF}_6]$ y $[\text{Na}(1)\text{F}_6]$ que se sitúan en esta dirección, tienen que adoptar una disposición en zig-zag más acorde con las nuevas dimensiones de la celda. Asimismo se observa una importante modificación de los huecos ocupados por el catión $[\text{Na}^+(2)]$ que aparece desplazado con respecto a la fase rómbica y que, además, disminuye su coordinación de 12 a 8 ($[\text{Na}(2)\text{F}_{12}]$ a $[\text{Na}(2)\text{F}_8]$). Finalmente se observa una reducción de la simetría, consistente en la pérdida de dos familias de ejes binarios (coincidentes con $[100]$ y $[001]$) y sus respectivos planos perpendiculares.

Mediante resonancia magnética nuclear (RMN) se han podido estudiar las diferentes etapas de esta transición en

función de la variación de temperatura, así como los movimientos asociados a ellas (2). Esta técnica ha permitido comprobar que se trata de una transformación reversible que se produce por la difusión del sodio [$\text{Na}^+(2)$] a través del armazón de octaedros ($[\text{AlF}_6]$ y $[\text{NaF}_6]$) mediante un mecanismo de movimiento de vacancias. Dicho mecanismo está facilitado por las oscilaciones que experimentan los octaedros para ajustarse a las distancias interatómicas estables para cada temperatura.

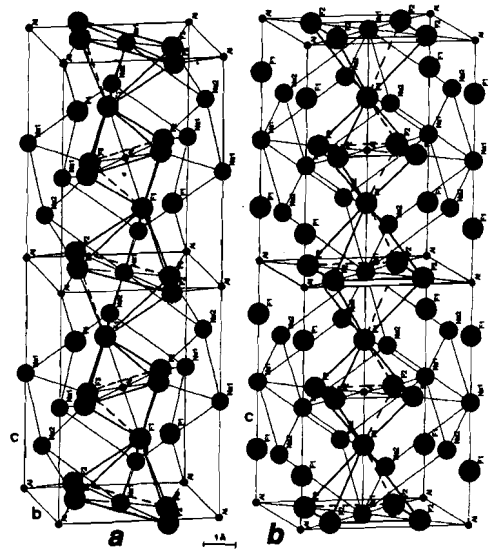
Este tipo de transformación desplazativa, caracterizada por la distorsión espontánea de la estructura y la reducción del grupo puntual de simetría, que se produce al pasar a la forma de baja temperatura, se define como ferroelástica (8, 9). Dicha transición origina dominios maclados, cuyos planos límites ocupan la posición de los elementos de simetría perdidos. El objetivo principal de este trabajo es mostrar los dominios maclados que se obtienen experimentalmente en cristales de criolita, crecidos a partir de un fundido.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

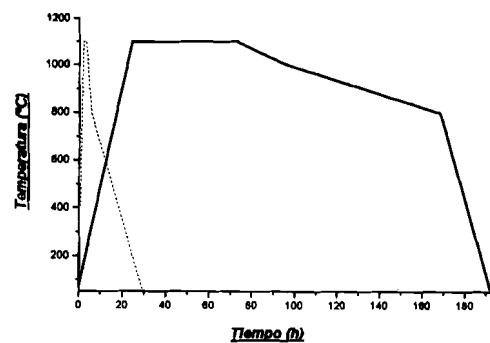
Se ha utilizado criolita sintética comercial. Su ficha técnica correspondiente revela Si y Fe como impurezas, en una proporción inferior a 0,5 % y 0,05 %, respectivamente. 30 gr de este producto, finamente pulverizado, se introdujeron en crisoles de Pt-Ir ($h = 4 \text{ cm}$, $\varnothing_{\text{Máx}} = 3,6 \text{ cm}$ y $\text{vol.} = 30 \text{ ml}$) y se cubrieron con una tapa del mismo material. Estos, a su vez, se introdujeron en otros crisoles de porcelana vitrificada, rellenando con alúmina en polvo los espacios vacíos. Finalmente, se cubrió el conjunto con una segunda tapa, de porcelana vitrificada en este caso. La difracción de rayos X de dicha porcelana nos ha permitido identificar mullita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) como componente mayoritario. El análisis químico realizado mediante energía dispersiva de rayos X indica además la presencia de Al_2O_3 . Según la ficha técnica proporcionada por la casa comercial, este material recibe el nombre de Pythagoras, es capaz de resistir temperaturas de hasta 1.200°C así como el ataque de todo tipo de ácidos, exceptuando el fluorhídrico.

Los cristalizadores así preparados se sometieron a diferentes condiciones de temperatura-tiempo en el interior de un horno equipado con un sistema de programación y control de rampas. En la figura 2 se representan las dos curvas programadas. Para su confección se consideró el punto de fusión de la criolita a 1.004°C (10). En ambas se hizo subir la temperatura hasta 1.100°C pero se estableció una gran diferencia en el tiempo de descenso hasta la temperatura ambiente (durante 24 horas en un caso, frente a 160 horas, en el segundo), con el fin de estudiar su incidencia en el proceso y en las características de los cristales formados. La cámara de trabajo en dicho horno estaba protegida con una cabina de seguridad, fabricada con cerámica refractaria, para evitar el deterioro de las resistencias por efecto de posibles vapores corrosivos, procedentes de la descomposición parcial de la criolita que se produce en las proximidades del punto de fusión (10). Estos vapores originan grandes desperfectos en los crisoles de porcelana, asociados siempre a fenómenos de disolución-reprecipitación.

Los productos obtenidos fueron separados mecánicamente del crisol y se prepararon láminas delgadas (transparentes-pulidas) para su estudio. La identificación se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica de transmisión y reflexión, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva de rayos X.



1.- Modelos estructurales de las fases monoclinica "P2₁/n" (a) y rómbica "Immm" (b) de la criolita (Na_3AlF_6). En cada una se representa un conjunto de cuatro celdas. [(a) 5.4139:5.6012:7.7769 y $\beta = 90.183^\circ$. $T^a = 22^\circ \text{C}$. (b) 5.632:5.627:7.958. $T^a = 617^\circ \text{C}$].



2.- Curvas "temperatura - tiempo" programadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la técnica y las condiciones descritas se han obtenido agregados granulares de criolita (identificados mediante DRX, figura 3), con morfologías redondeadas o alargadas, en las que se destacan muy claramente los bordes de grano (figura 4a). Cuando estos agregados se observan con nícoles cruzados (figura 4b), los granos de criolita se comportan como isotrópicos, debido a su extremadamente débil birrefringencia (0,0011). También destacan especialmente las numerosas maclas polisintéticas que presentan la mayoría de ellos. La figura 5 muestra el aspecto de dichas maclas cuando se observan mediante MEB. El análisis por energía dispersiva de rayos X en los diferentes dominios maclados confirma que, efectivamente, se trata del mismo material en todos ellos (figura 6). Yang et al (5) establecen que la transición $\alpha - \beta$ de la criolita puede originar dominios maclados, con (100) y (001) como planos límites, y dominios de antifase cuyos límites no están fijados cristalográficamente. Es muy frecuente que los ejemplares naturales presenten el mismo tipo de maclas: "polisintéticas que reflejan el carácter pseudoregular de la celda limitada por {001}" (11), que según estas consideraciones, se podrían interpretar como una consecuencia del cambio polimórfico citado y estar determinadas por la historia térmica del mineral (8).

En el difractograma representado en la figura 3 se identifican, además de la criolita, las dos reflexiones principales de la villiaumita (NaF sint. ASTM n° 4-793: $2,32_{\theta}$, $1,64_{\theta}$, $1,34_{\theta}$). Este compuesto ha sido detectado en otros trabajos anteriores (12, 13), donde se utiliza criolita como flujo para la cristalización de corindón. Su presencia se interpreta como el resultado de la descomposición parcial de dicha criolita que tiene lugar en las proximidades de punto de fusión (10), según la expresión: $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow 2\text{NaF} + \text{NaAlF}_4$.

En relación a los bordes de grano, cuando se observan entre nícoles cruzados, muestran colores amarillos de primer orden (figura 4b). Mediante MEB se ha podido comprobar que dichos bordes consisten realmente en una especie de cáscara que envuelve y separa los diferentes granos (figura 7). El análisis por energía dispersiva de rayos X indica que dicho envoltorio es un material de naturaleza diferente a la de los granos de criolita que empasta. En él se han identificado Si y O, además de los constituyentes propios de la criolita (figura 6). Esta acumulación de Si en la superficie de los granos de criolita se justifica por la presión de cristalización ejercida por estos durante su desarrollo, que actúa empujando las partículas extrañas que no pueden incorporarse fácilmente a su estructura. Con respecto a la procedencia de éste elemento cabría especular con dos posibilidades, el Si presente como impureza en la criolita, en cantidades tan ínfimas < 0,5 % que no justificaría la elevada proporción detectada en el análisis, o bien, el Si procedente del crisol de cerámica externo, constituido mayoritariamente por mullita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) que, además, muestra signos evidentes de un importante proceso de corrosión.

Finalmente es importante destacar que los agregados descritos presentan las mismas características, independientemente de la rampa aplicada (figura 2), y que su formación se explica, desde el punto de vista del crecimiento cristalino, como un fenómeno de nucleación homogénea primaria, inducido en ambos casos por un sobreenfriamiento excesivamente rápido.

CONCLUSIONES

A partir de criolita fundida se han obtenido agregados granulares de ésta, como un fenómeno de nucleación homogénea primaria.

Los cristales obtenidos muestran maclas polisintéticas que resultan de la transformación ferroelástica que se produce al descender la temperatura del fundido hasta la temperatura ambiente.

El tiempo aplicado no influye apreciablemente en las características de los agregados ni de las maclas presentes en los cristales.

Durante el proceso tiene lugar la descomposición parcial de la criolita. Esta puede originar:

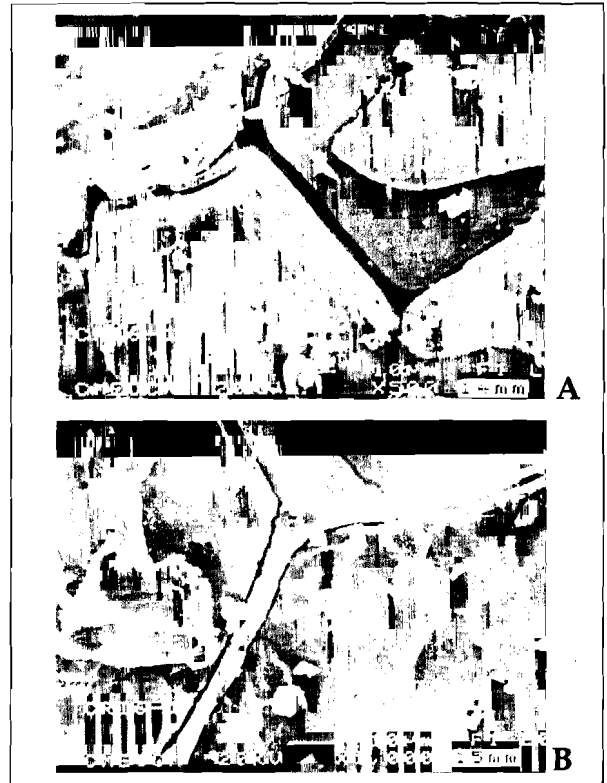
a.- Fases sólidas como la villiaumita detectada en el residuo sólido

b.- Vapores corrosivos que se desprenden y actúan sobre la porcelana que envuelve externamente a los cristalizadores y que se revela como el principal agente contaminante del sistema.

El Si contaminante se concentra en la superficie de los granos de criolita merced a la presión de cristalización ejercida por estos durante su desarrollo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la DGYCIT, proyecto n° PB96-0619. El Dr. D. Martín Martínez-Ripoll nos ha facilitado



7.- Granos de criolita envueltos por una matriz de diferente naturaleza (MEB). a.- La matriz no aparece entre los dos granos centrales (X 500). b.- Detalle de la matriz (X 1000).

numerosos datos para la representación de estructuras. La preparación de láminas delgadas ha sido realizada por D. Manuel Mora. La microscopía electrónica de barrido se ha realizado con la colaboración de D. Alfonso Rodríguez Muñoz. Las observaciones y sugerencias del Dr. D. Roberto Oyarzun han contribuido a mejorar este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. J. A. Babor y J. Ibarz; Química General Moderna, pp 754. Ed. Marín, Barcelona (España) 1958
2. D. R. Spearing, J. F. Stebbins & I. Farnan; Diffusion and the dynamics of displacive phase transitions in cryolite (Na_3AlF_6) and chiolite ($\text{Na}_6\text{Al}_2\text{F}_{14}$): multi-nuclear NMR studies; Phys. Chem. Minerals, 21, 373-386 (1994)
3. H. Pauly; Mechanical properties of cryolite from Ivigtut, South Greenland; Bull. Geol. Soc. Den. 33, 401-413 (1985)
4. E. W. Dewing; Solid solubility of CaF_2 in cryolite; Trans. TMS-AIME 245, 1829-1830 (1969)
5. H. Yang, S. Ghose, D. M. Hatch; Ferroelastic phase transition in cryolite, Na_3AlF_6 , a mixed fluoride perovskite: high temperature simple crystal X-ray diffraction study and symmetry analysis of the transition mechanism; Phys. Chem. Minerals, 19, 528-544 (1993)
6. E. G. Steward, H. P. Rooksby; Transitions in crystals structure of cryolite and related fluorides; Acta. Cryst. 6, 49 (1953)
7. Crystallographica V.1.51. Oxford Cryosystems. U.K.
8. A. Putnis; Introduction to Mineral Science, pp 223-225. Cambridge University Press, New York (EEUU) 1992
9. E. K. H. Salje; Mesoscopic Twin Patterns in Ferroelastic and Co-elastic Minerals, pp 65-84. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Vol 39 Washington (U.S.A.) 2000
10. A. P. Foster; Cryolite-Alumina phase diagram by quenching methods. J. Am. Ceram. Soc. 43 (2) 66-67 (1960)
11. C. Klein, S. C. Hurlbut JR; Manual de Mineralogía, 4ª ed. pp. 444. Editorial Reverte, Barcelona (España) 1997
12. C. Prieto Colorado, E. Fernández Sánchez, V. López-Acevedo y S. López Andrés; MicroRaman analysis of corundum crystallized by cryolite flux, pp. 83-84. 4 Th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences. Serie: Ciencias n° 19. Ed.: Universidad de Valladolid (España) 1999.
13. V. López-Acevedo; Cristalización de gemas en solución de alta temperatura: técnica del flujo. Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección Geológica. Vol. 96 (En prensa).

Desarrollo y caracterización de varistores de óxido de zinc

P. ATTOLINI¹, E.F. AGLIETTI², A.N. SCIAN²

¹FAPA S.A. - Argentina.

²CETMIC (CIC-CONICET-UNLP)- Cno. Centenario y 506, CC49 (1897), Gonnet, Pcia. Bs. As. Argentina.

En el presente trabajo se comparan el comportamiento eléctrico y las características estructurales (DRX), fisicoquímicas y microestructurales (Microscopía óptica, electrónica y microsonda) de cuatro varistores comerciales de distinta procedencia con otros tres desarrollados como prototipos. El análisis comparativo de los resultados obtenidos para todos los varistores estudiados permitió conocer las causas del bajo rendimiento de los prototipos desarrollados. Un mayor control en las etapas de procesamiento de las materias primas, del prensado y del tratamiento térmico, conjuntamente con un aumento en la composición de Sb_2O_3 en la formulación del prototipo denominado M2 podría conducir a un varistor con buenas prestaciones de servicio.

Palabras clave: varistores, óxido de zinc, desarrollo y caracterización de varistores

Developemet and characterization of zinc oxide varistors

Abstract. In this paper the electric behaviour and other structural, physicochemical and micro structural characteristics of four commercial varistors of different makers were studied and compared with other three developed prototypes. The comparative results permitted to know the causes of the prototypes low performance, concluding that with a better control of the raw materials processing, the pre-forming and the thermal treatment, in conjunction with an increase of the Sb_2O_3 quantities in the prototype M2, a varistor with a good performance may be produced.

Keywords: varistors, zinc oxide, development and charaterization of varistors

Trabajo presentado en la III Reunión Iberoamericana en Materiales Electrocerámicos. (México, Abril 2000).

1. INTRODUCCIÓN

Los circuitos eléctricos y electrónicos están sujetos a severos impulsos de voltaje transitorios generados por encendidos o descargas electrostáticas. Para tal fin se han diseñado elementos protectores que actúan como supresores de estos transitorios. Existen varios tipos de supresores siendo los más usados en la actualidad los denominados varistores de óxido de zinc. El varistor de ZnO tiene un comportamiento no lineal para la curva voltaje-corriente y por lo tanto puede soportar una amplia variación de corriente en un rango estrecho de voltaje. Este fenómeno es denominado efecto varistor y fue descubierto por Matsuoka en 1968 (1). A bajos voltajes el varistor opera como en circuito abierto, pero al alcanzar el voltaje de conmutación actúa como componente protector.

La propiedad no-ohmica está promovida por la presencia de una segunda fase en los bordes de grano del ZnO. La propiedad no lineal tensión-corriente se evalúa por un coeficiente de no-linealidad α , siendo mejor cuanto mayor es dicho valor. Este valor corresponde a la zona de ruptura y corresponde a la acción esencial del varistor. La estructura básica está constituida por granos de ZnO dopados y una región intergranular rica en Bi^{3+} . Se utilizan además otros óxidos como aditivos para mejorar las propiedades del varistor (2-4).

Los óxidos utilizados en los varistores de ZnO han sido divididos en grupos de acuerdo a su función (2). El Bi_2O_3 es parte de la estructura básica, otros contribuyen a las propiedades no-ohmicas tales como MnO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , y otros como Sb_2O_3 , Cr_2O_3 y NiO contribuyen a la estabilidad. La composición mas utilizada contiene además de ZnO, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 y MnO_2 (5). Las fases secundarias predominantes, luego del proceso de sinterización son: Bi_2O_3 , $Zn_7Sb_2O_{12}$ (con estructura de espinela) y $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ (con estructura pirocloro), aunque la función de muchos aditivos y sus productos de reacción en las propiedades no lineales y de envejecimiento no está totalmente dilucidada (6).

El Sb_2O_3 contribuye a una estabilidad de la fase espinela e impide el crecimiento de grano, el MnO proveniente de la descomposición del MnO_2 agregado como dopante modifica en cambio el valor de α . Se suele indicar como composición básica para el varistor la constituida por ZnO (98 moles %) y Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO y MnO_2 con contenidos del 0,5% en moles para cada uno de ellos. De todas formas esta es una composición indicativa ya que el efecto de estos aditivos está fuertemente condicionado al procesamiento y las condiciones de sinterización del material.

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE LOS VARISTORES PROTOTIPO M1, M2 Y M3 -PARTES EN MOLES DE LOS ÓXIDOS UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LA MEZCLA CRUDA.

	Partes en Moles							
	ZnO	Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MnO ₂	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MgO
M1	95	0,50	0,50	0,50	1,00	0,50	1,00	0,50
M2	95	0,55	0,55	0,55	1,10	0,55	1,10	0,55
M3	95	0,55	0,55	0,60	1,10	0,55	1,10	0,55

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Tabla 1 se muestran las composiciones de los tres varistores prototipo preparados (M1, M2 y M3). El varistor M2 se elaboró con un 10 % más de óxidos dopantes respecto al M1; siendo la formulación del M3 igual que el M2 pero con un 20 % en exceso de MnO₂ respecto del M1. El diámetro de partícula medio del ZnO fue de aproximadamente 6µm, mientras que para los otros óxidos fue de unos 2 µm.

En el proceso de obtención se siguieron los siguientes pasos:

1. Molienda húmeda (agua desionizada) en molino de bolas de todos los óxidos dopantes con excepción del Bi₂O₃, seguida de secado y calcinación de los mismos a 800 °C en horno eléctrico durante 1h.
2. Calcinación del polvo de ZnO durante 1h a 900 °C (eliminación de posibles impurezas orgánicas en esta materia prima) y posterior molienda en húmedo conjuntamente con el Bi₂O₃.
3. Adición de los óxidos dopantes previamente molidos a la carga del molino que contiene el ZnO+Bi₂O₃ y molienda conjunta.
4. Secado de la mezcla total a 110°C hasta peso constante. Granulación del material seco hasta pasante malla 18 ASTM (1,00 mm).
5. Prensado uniaxial en seco a 55 MPa -formato cilíndrico-.
6. Calcinación en horno eléctrico con curva controlada -1h a temperatura máxima de 1250 °C-.
7. Esmaltado de superficies laterales y tratamiento térmico a 1200 °C durante 1h.
8. Aplicación de pintura conductora de grafito a las superficies circulares de contacto.

Las piezas así obtenidas -diámetro 34 mm y altura 29 mm- fueron sometidas a ensayos eléctricos: medición de la corriente de fuga característica y medición de la zona de post ruptura -alta densidad de corriente-.

Por otro lado se analizaron por Difracción de Rayos X las fases presentes y en especial la posición del espaciado del pico máximo de la espinela Sn₂Sb₂O₁₂ - plano 311-, el cual mostró poseer una correlación con respecto a las propiedades medidas para el efecto varistor.

Para la determinación del espaciado mencionado (hkl = 311) se utilizó un barrido en pasos incrementales de 0,02 ° de 2θ para radiación de Cu Kα, lo que permitió tener un error de ± 0,0004 Å en los valores medidos. El goniómetro se alineó con una pastilla de silicio.

Se realizaron observaciones con microscopía óptica para evaluar macrodefectos y además se utilizó la microscopía electrónica para observar micro-estructuras, texturas y porosidades de muestras pulidas, parcialmente atacadas y atacadas con ácido acético al 10 % v/v. Se analizaron con microsonda electrónica las composiciones químicas de los bordes

de grano sobre muestras pulidas y observadas con una magnificación de 3000X. La sonda con resolución aproximada de 1µm³ se ubicó en los bordes de grano que poseían mayor definición de imagen.

Todos los ensayos de caracterización antes mencionados se realizaron además sobre materiales comerciales de distinta procedencia, identificados como: M4 (USA), M5 (CE), M6 (USA) y B (Brasil). La información obtenida de estos últimos se correlacionó con la obtenida para los varistores desarrollados como prototipos.

Para evitar distorsiones en la interpretación de los resultados debida a las diferencias geométricas de longitud y diámetro de las muestras de referencia entre sí y con respecto a la de los prototipos, los valores de las mediciones eléctricas se refirieron a "tensión/longitud" y "corriente/área".

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se visualizan las distintas curvas de corriente de fuga -kV/mm vs. mA/cm²- obtenidas para los distintos varistores a 1; 5 y 10 mA y a 50 Hz.

Se observa que los varistores en desarrollo -M1; M2 y M3- no solo poseen tensiones de conmutación mucho más bajas que los materiales comerciales, sino que además poseen un mayor incremento en los valores de campo eléctrico para un mismo intervalo de flujo de corriente. Para el prototipo M2 la tensión de referencia fue de 2,7 kV eficaz a una intensidad de referencia máxima de 5mA, siendo el C₀ (VMOC - Voltaje máximo de operación continua) de 2,22 kV.

La observación del gráfico marca además un ordenamiento general en cuanto a las bondades de los varistores analizados, ubicándose en orden decreciente frente a esta propiedad de la siguiente forma: M4; M5; M6; B; M2; M3; M1.

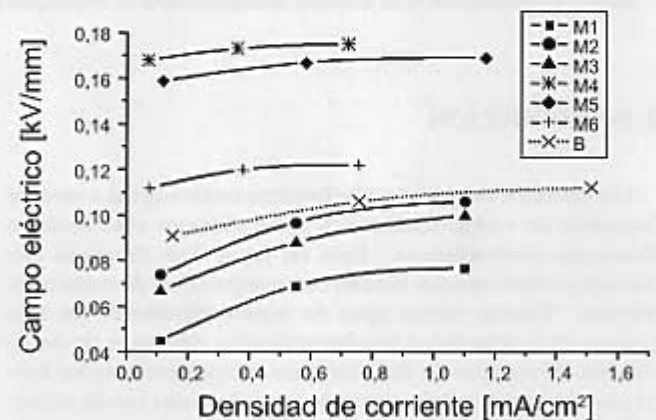


Fig. 1: Campo eléctrico [kV/mm] vs. densidad de corriente [mA/cm²] para los distintos varistores estudiados.

En la Figura 2, se representa la posición del pico máximo de la espinela Zn₂Sb₂O₁₂ (hkl=311), notándose que ninguno de los varistores analizados posee el mismo espaciado. Lo que sí puede observarse es que si se ordenan en orden decreciente de valor de "d" - M5=2,5874Å; M4=2,5834Å; M2=2,5820Å; M3=M1=2,5794Å - el orden que presentan es casi similar al observado para la propiedad de corriente de fuga; las excepciones son el orden M4-M5 en y la igualdad M1-M3, pero de todas formas coinciden en mostrar una tendencia a que cuanto mejor

se portan eléctricamente es cuanto mayor es el valor del espaciado medido. No se observaron desviaciones en la posición de los picos de ZnO.

Obsérvese que el varistor M1 mejora sus propiedades eléctricas cuando se modifica su composición de aditivos llevándolo a la composición del varistor M2, el que a su vez tiende a acercar el espaciado mencionado a los valores medidos para los mejores varistores comerciales; mientras que cuando a la formulación M2 se le agrega mayor cantidad de MnO₂ (varistor M3), las propiedades eléctricas se desmejoran a niveles iguales o peores que las del M1. Si bien la característica del espaciado medido no es directamente la responsable de que un varistor sea bueno o malo, sí podría estar indicando que el desplazamiento de este pico mostraría una descompensación de alguno de los aditivos en la composición global, lo que haría que el equilibrio de fases presentes entre los granos de ZnO, y la composición de una o más de esas fases - presencia de defectos por ejemplo - estuviera en valores aceptables para que se manifieste un buen efecto varistor o no.

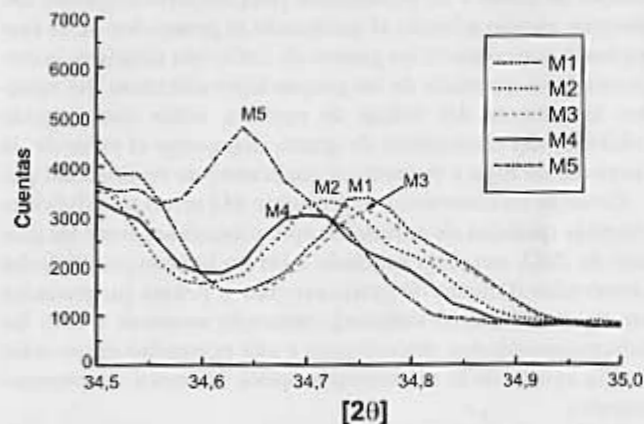


Fig. 2. Difractograma de RX correspondiente a las muestras analizadas en la zona del pico de máxima intensidad de la espinela.

En la región de ruptura por otra parte - zona de la Figura 1 superior a 0,1mA/cm² - es donde se pone de manifiesto el llamado "efecto varistor", o sea que la corriente adopta un comportamiento no lineal en función del voltaje aplicado, pudiendo este fenómeno ser representado por la siguiente ecuación:

$$I = KV^\alpha \quad [1]$$

donde α es el coeficiente no lineal (>1) y K una constante que depende de la geometría. A mayor valor de α mejor será el varistor pues ofrecerá mejor protección. En la Figura 3 se representan los valores de $\log I$ en función de $\log V$ para iguales condiciones geométricas de los distintos varistores estudiados, pudiéndose observar que los mayores valores de pendiente corresponden a los representados en el sector derecho del gráfico y que el ordenamiento en orden de calidad decreciente corresponde al mismo que se dio para las corrientes de fuga. Obsérvese en la Figura 3 que la muestra M3 (con mayor contenido de MnO) posee un abrupto cambio de pendiente (baja el valor de α respecto a los otros varistores en el intervalo superior, $\log I$ entre 0,699 y 1), confirmando los datos bibliográficos que mencionan que este óxido es un modificador del

valor de α . En este caso no solo lo modifica sino que lo hace en sentido de desmejorar el efecto varistor, tal como se había observado en los ensayos realizados.

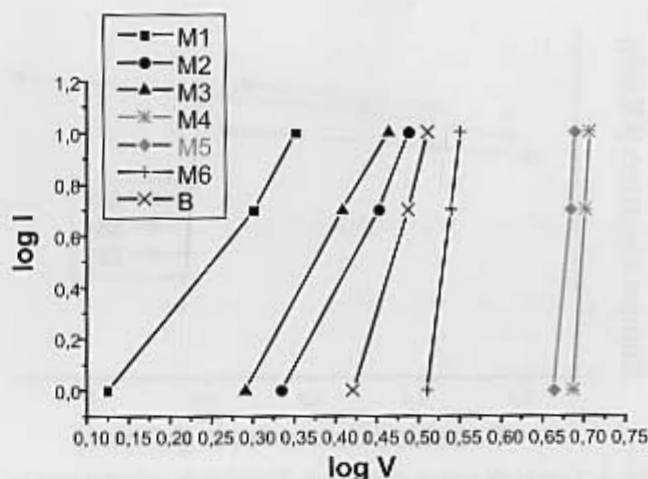


Fig. 3. $\log I$ vs. $\log V$ de los distintos varistores en la zona de ruptura. La pendiente de las rectas corresponde al valor de α .

Se toma como referencia de valor de ruptura al valor del voltaje de un varistor cuando circula por él una corriente de 1mA. Teniendo en cuenta entonces los valores medidos para los distintos varistores en iguales condiciones geométricas, se puede aplicar a todos ellos la ecuación válida para los varistores, que según Lagrange (5) es:

$$V_{1mA} = 3E/d = 3n \quad [2]$$

donde E es el espesor del material, d el tamaño de grano, V_{1mA} el voltaje de ruptura y n el número de barreras en la dirección del campo eléctrico, observándose que cuanto más pequeño es el d existe mayor número de barreras y en consecuencia el varistor tendrá una respuesta mejor.

Despejando d de la ecuación [2] y utilizando los valores de E y V para 1, 5, y 10 mA medidos sobre los materiales en ensayo se construyó la Tabla 2, la cual muestra que los valores calculados de d a partir de los datos experimentales marcan un orden que coincide con el orden asignado al medir las corrientes de fuga y al calcular la pendiente α .

Debe mencionarse que si bien los valores de d (tamaño de grano) podrían medirse experimentalmente a través de un mapeo de las microfotografías, la determinación de este valor a través de la medición de V_{1mA} con la ecuación [2] arroja un valor medio de los granos que están trabajando en el varistor como tal.

Por otro lado si bien la ecuación [2] es válida para el voltaje medido cuando circula una corriente de 1 mA, al hacer además el cálculo para cuando circulan corrientes de 5 y 10 mA y comparando los valores obtenidos para los distintos varistores -Tabla 2-, se puede inferir que las muestras que presentan el mejor efecto varistor - M4, M5 y M6 - muestran un valor casi constante del valor de d calculado, independientemente de la intensidad de corriente que se hace circular por él, mientras que cuanto peor es la muestra ensayada se observa una gran variación de los valores calculados de d , correspondiéndose a un ordenamiento similar de propiedades varistor al ya mencionado.

En la Figura 4 se representan los valores de campo eléctrico en función de densidad de corriente pero para altos valores de ésta última.

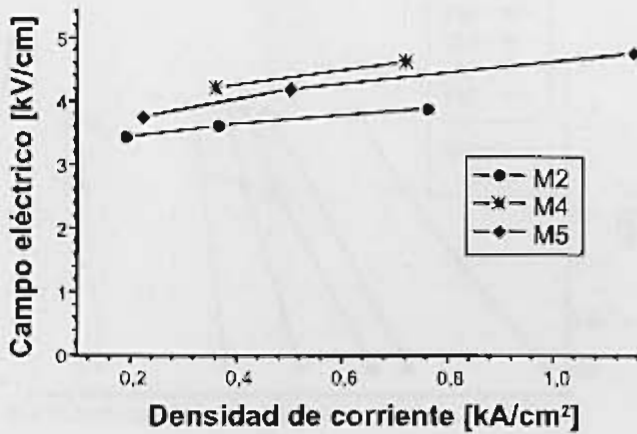


Fig. 4. Curvas de campo eléctrico vs. densidad de corriente para los varistores M2, M4 y M5 a altos valores de intensidad de corriente.

Se puede observar en la figura que prácticamente los puntos arrojan rectas de pendiente similar, lo que estaría confirmando que en estas condiciones el paso de corriente está totalmente controlado por la resistividad del ZnO, pero que aun así, el material conserva la memoria de los efectos barrera observados en las curvas de corriente de fuga, donde se mantenía más elevado el valor de kV para el M4 que para el M5 y que para el M2.

VARISTOR	d [µm]		
	Ec. [2] para V_{max}	Ec. [2] para V_{max}	Ec. [2] para V_{max}
M1	65,4	43,5	38,7
M2	40,2	30,7	28,2
M3	44,6	34,0	29,9
M4	17,9	17,3	17,1
M5	18,9	18,0	17,8
M6	26,8	25,1	24,5
B	33,0	28,2	22,2

Tabla 2.: Distintos valores de tamaño de grano calculados en base a la ecuación [2] para distintos valores de V obtenidos con distintas intensidades de corriente.

Los diferentes varistores en estudio fueron observados por microscopía óptica con magnificaciones entre 40 y 200 aumentos, con y sin nicoles cruzados, con el objeto de detectar macrodefectos e inhomogeneidades.

Se observó que las muestras M1, M2 y M3 poseían un nivel de microfisuras mayor que las muestras de otra procedencia además de una mayor inhomogeneidad y mayor porosidad.

El estudio realizado con microscopía electrónica de barrido y microsonda se ve resumido en las Figuras 5 y 6.

La Figura 5 muestra la comparación entre el varistor M4 (a, b y c) y el varistor M2 (a, b y c); donde "a" corresponde a una superficie pulida, "b" a una superficie pulida parcialmente atacada con ácido acético 10 % v/v, y "c" a una superficie pulida atacada durante 15 min. con una solución ácida como la descripta (Barra de escala = 10 µm).

Comparando los materiales originales (fotos "a") se obser-

va que la M2 posee una mayor porosidad residual respecto a la M4. Las fotos "b" muestran que existe una mayor penetración en el ataque parcial de la M2 respecto a la M4 debido principalmente a la mayor porosidad del prototipo, lo que permitió un ataque y penetración del reactivo a distintos niveles de profundidad. Las fotografías "c" en cambio no muestran mayores diferencias entre sí dado que lo único que muestran ambas son los cristales de ZnO remanentes habiendo sido eliminada toda la matriz.

La Figura 6 muestra las microfotografías de los materiales M4 y M2 con mayor magnificación (Barra de escala = 10 µm) en donde se pueden observar los bordes de grano. La M2 muestra una menor cantidad de éstos además de la ya mencionada mayor porosidad.

En la parte derecha de la figura se muestra el espectro de energía dispersada, por focalización de la microsonda en la interfase existente entre los granos de ZnO de cada una de las muestras, observándose que prácticamente no existe antimonio en las zonas analizadas de la muestra prototipo M2, no ocurriendo lo mismo en el varistor comercial M4.

Según Haskell y col. (7) las fases espinela ($ZnSb_2O_{12}$) y pirocloro ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$) sirven como puntos de conexión para los bordes de grano y de penetración para los otros dopantes del sistema, siendo además el antimonio el generador de la fase espinela que contacta los granos de ZnO; ésta última es la responsable mayoritaria de las propiedades eléctricas del varistor: incrementa del voltaje de ruptura, actúa como agente inhibidor del crecimiento de grano, disminuye el valor de la corriente de fuga y aumenta el coeficiente de no linealidad (α).

Como se ha observado, el prototipo M2 acusa una deficiencia en la cantidad de antimonio en las interfaces entre los granos de ZnO, esto está asociado a las no buenas propiedades observadas (tamaño de grano elevado y pobres propiedades en cuanto al efecto varistor), debiendo sumarse a esto las inhomogeneidades, microfisuras y alta porosidad observadas con la ayuda de la microscopía óptica (defectos de procesamiento).

Es llamativo además el efecto observado en cuanto a la posición del espaciado del plano 311 de la espinela. En el caso de los prototipos (M1, M2 y M3) se observaron mejoras en las propiedades cuanto mayores eran los valores de espaciado, aunque no se han alcanzado los valores que presentaron los varistores comerciales. Probablemente el defecto en antimonio sea el causante de defectos en la estructura de la espinela o de la fase pirocloro, causando una baja en las propiedades globales del varistor.

4. CONCLUSIONES

- Se desarrollaron tres prototipos de varistores de ZnO con distintas composiciones de dopantes.
- Se compararon las características y el comportamiento de éstos con el de otros varistores comerciales.
- Se detectaron fallas de orden textural (procesamiento) y composicional en las interfaces de bordes de grano de los prototipos (defecto de antimonio).
- Se determinó valor del espaciado del plano 311 de la fase espinela, sugiriendo que éste puede tener alguna relación con las propiedades finales de los varistores.
- Un mejor control del procesamiento (homogeneización y compactación) y un aumento en el dopaje de Sb_2O_3 sobre el prototipo M2 podrían concluir en un varistor de calidad comercial.

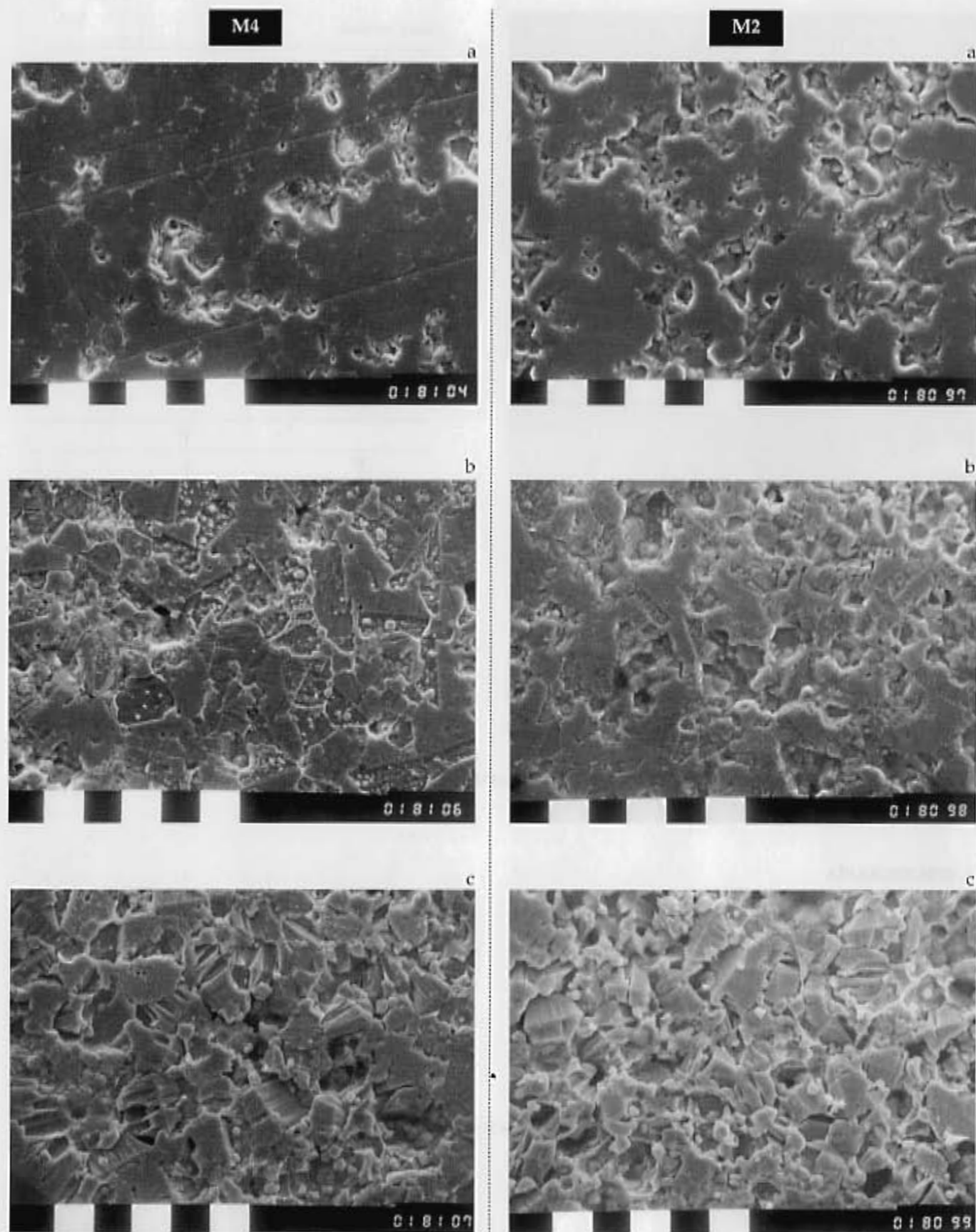


Figura 5. Comparación entre el varistor M4 (a, b y c) y el varistor M2 (a, b y c); donde "a" corresponde a una superficie pulida, "b" a una superficie pulida parcialmente atacada con ácido acético 10 % v/v, y "c" a una superficie pulida atacada durante 15 min. con una solución ácida como la descrita (Barra de escala = 10 μ m).

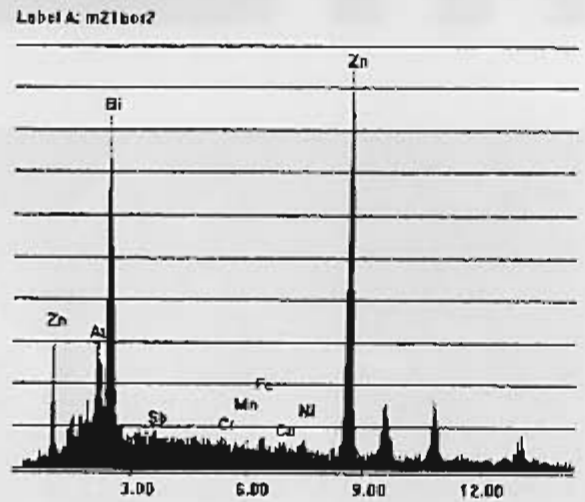
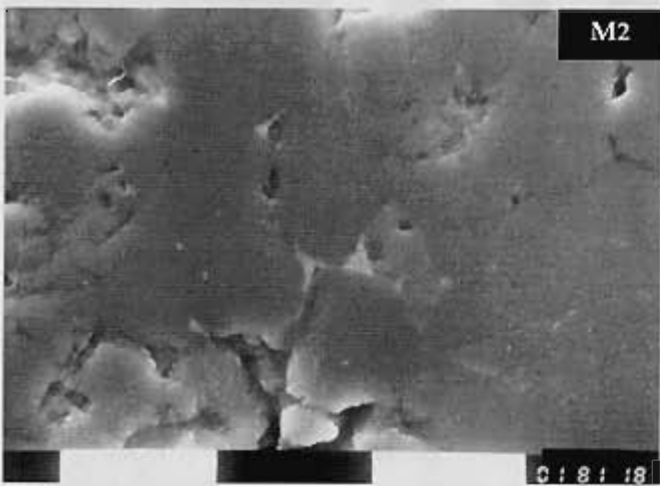
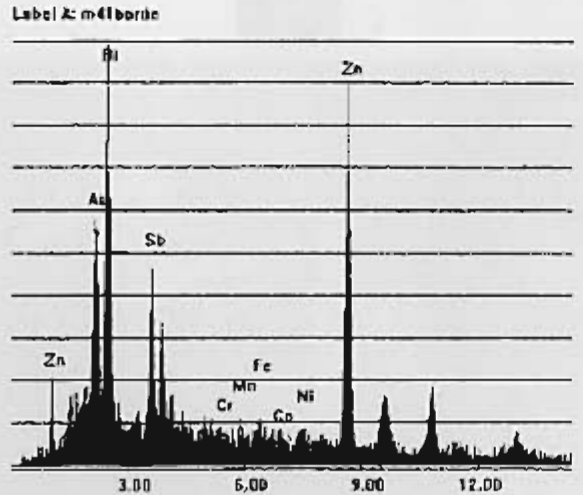
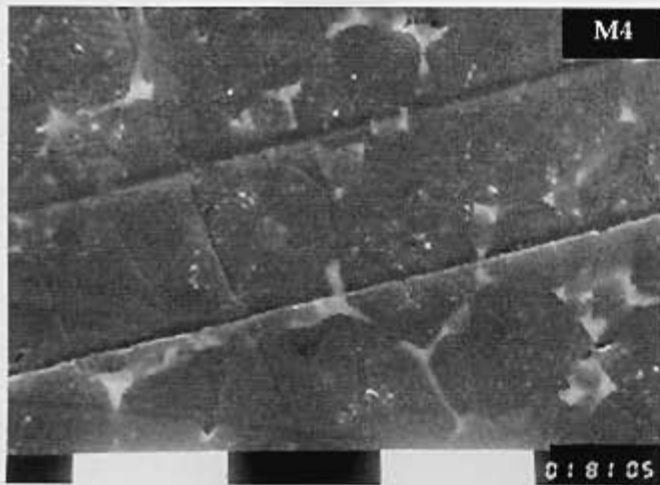


Figura 6. Microfotografías de los materiales M4 y M2 con mayor magnificación (Barra de escala = 10µm)

5. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Matsuoka, T. Masuyama, Y. Ida. "Non-linear electrical properties of zinc oxide ceramics". *Suppl. J. Jpn. Soc. Appl. Phys.*, 39, 94-101 (1970).
2. M. Matsuoka. "Progress in research and development of zinc oxide varistors". *Adv. Ceram.*, 7, 290-308 (1981).
3. E.D. Martzloff, L.M. Levinson. "Surge-protective devices". In *Electronic Ceramics Properties, Devices and Applications*, Ed. L. M. Levinson. Marcel Dekker Inc. N.Y. (1988).
4. L.M. Levinson, H.R. Philip. "Zinc oxide varistors - A review". *Am. Cer. Soc. Bull.*, 65, 639-46 (1986).

5. A. Lagrange. "Present and future of zinc oxide varistor". In *Electronic Ceramics*, Ed. by B.C.H. Steele. Elsevier, London (1991).
6. T. Senda, R.C. Bradt. "Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1296-1302 (1991).
7. B.A. Haskell, S.J. Souri, M.A. Helfand. "Varistor Behavior at Twin Boundaries in ZnO". *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [8], 2106-10 (1999).

Recibido: 01.06.00

Aceptado: 02.04.01