

Degradación y recuperación de varistores de ZnO

M.A. RAMÍREZ^{1,2}, P.R. BUENO², J. A. VALERA², M. A. MÁRQUEZ¹

¹Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Cra 80 68-28, Medellín. Colombia

²Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, C.P. 355, 14801-970, Araraquara, Brasil.

En este trabajo se estudia el fenómeno de la degradación eléctrica en varistores basados en ZnO y los factores físico-químicos que influyen en ella, así como su efecto sobre la microestructura y propiedades eléctricas. Con la comprensión de los fenómenos de degradación se proponen metodologías para recuperar varistores después de fallados con pulsos de corriente de larga (2000 μ s) y corta duración (8/20 μ s). Los análisis mostraron que una de las causas de degradación es la pérdida de especies de oxígeno en el borde de grano, permitiendo implementar un tratamiento térmico posterior en atmósfera enriquecida de oxígeno para recuperar las propiedades del varistor (temperatura de 900°C por dos horas y 15 l/h de flujo de oxígeno, fue la mejor condición). El procedimiento de recuperación propuesto es válido para todos los sistemas varistores con base en óxido metálico, sean comerciales o no y es de gran interés tecnológico, pues torna viable el reciclaje de una gran cantidad de piezas cerámicas que actualmente son descartadas sin ningún uso.

Palabras clave: varistores, tratamientos térmicos, propiedades eléctricas, degradación.

Degradation and recovery of ZnO varistors.

In the present work it was studied the main aspect that influences on degradation and physical-chemical properties at grain-boundary region of metal oxide varistors and its consequences on microstructure and nonohmic electric properties. Based on the comprehension of the degradation aspects it was proposed some methodologies to recover the varistors nonohmic properties after being failed with long (2000 μ s) and short current pulses (8/20 μ s). Our analysis shown that one of the cause of degradation process is related to the lowering of oxygen species amount at grain-boundary region. Therefore, it is possible to re-promote oxygen enrichment of such regions by specific thermal treatments in rich oxygen atmospheres (the best condition found in the present work was temperatures around 900°C for 2 h at an oxygen flux of 15 l/h). The proposed nonohmic properties recovering procedure appear to be valid for all kind metal oxide varistors studied and is very important from technological point of view.

Keywords: varistors, thermal treatments, electrical properties, degradation.

1. INTRODUCCIÓN

Los varistores son dispositivos cerámicos policristalinos altamente densos y con comportamiento no óhmico, los cuales permiten la protección de equipos eléctricos contra las sobretensiones (1). El comportamiento eléctrico de cerámicas varistoras está determinado por su microestructura con granos de ZnO semiconductores y bordes de grano resistivos. La importancia tecnológica de los varistores radica en el amplio intervalo de corrientes y voltajes sobre el cual pueden ser usados (2). Los varistores utilizados a nivel comercial se basan en ZnO y su desarrollo inicial fue llevado a cabo en Japón por Matsuoka y su grupo de investigación, en 1968 (3). La microestructura de éste tipo de varistores es compleja y está compuesta por una fase principal de ZnO, granos de la fase espinela ubicados en el borde de grano, en puntos triples y eventualmente dentro de los granos de la matriz de ZnO, granos de la fase pirocloro y diferentes fases polimórficas del Bi₂O₃ las cuales se ubican principalmente en las uniones múltiples (4). La degradación en varistores de ZnO se ha estudiado en varios niveles: macroestructural, donde se ha reportado fallas físicas tipo fisuración características de pulsos de corriente de corta duración (menores a 50 μ s)

y fallas tipo perforación para pulsos de corriente de larga duración (mayores a 100 μ s) (5). A nivel microestructural se ha encontrado aumento en la porosidad y pequeñas variaciones en el tamaño de grano, y a escala estructural se ha observado desplazamiento de los planos atómicos debido al stress eléctrico y térmico producido durante las descargas, así como pequeñas variaciones en los parámetros de red de la fase principal (6). Otros indicadores de falla encontrados en la literatura son el incremento en la corriente de fuga, la disminución del coeficiente de no linealidad α y la deficiencia en especies de oxígeno en el borde de grano causada por la migración de iones desde la zona de depleción hasta la zona intergranular generando así disminución en la altura de la barrera de potencial y distorsión en el ancho de la misma (7-14). Teniendo en cuenta la importancia del oxígeno en los estados electrónicos en la región de borde de grano en el presente trabajo se proponen dos metodologías a base de tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes para recuperar las propiedades de los varistores cerámicos de ZnO tras la degradación eléctrica por pulsos de corriente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el estudio de la degradación en varistores comerciales de ZnO se utilizaron ocho pararrayos con valores nominales de 10 kV, 10 kA, housing polimérico y cuatro pastillas varistoras con 2 cm de espesor y 4 cm de diámetro. Las muestras fueron divididas en tres grupos: grupo 1 (muestra P1, pararrayo libre de fallas, seleccionado como muestra estándar), grupo 2 (muestras P3, P4, y P5 pararrayos degradados con pulsos de larga duración 2000 μ s) y grupo 3 (muestras P2, P6, P7 y P8, pararrayos degradados con pulsos de corta duración 8/20 μ s). Después de realizar las pruebas de degradación, una de las pastillas de la columna resistiva de cada pararrayos fue seleccionada con el objetivo de evaluar el efecto de la degradación en la microestructura (SEM en un equipo JEOL, JSM-5910LV) y en las propiedades eléctricas (J vs E en una fuente de tensión constante Keithley modelo 237 y espectroscopía de impedancia en un impedancímetro HP 4192 A LF HP). Con el fin de recuperar las propiedades de los varistores se realizaron tratamientos térmicos en dos grupos de muestras: (1) muestras libres de fallas macroscópicas tipo fisuración y/o perforación y (2) muestras con fallas físicas tipo fisuración y/o perforación. Utilizando la metodología 1 las muestras se trataron a tres temperaturas (800, 900 y 1280°C) durante dos horas en aire y atmósferas enriquecidas en oxígeno con flujos de 5, 10 y 15 l/h usando un horno tubular. Aplicando la metodología 2 fue necesario realizar un re-procesamiento cerámico, el cual involucra etapas adicionales como fraccionamiento de la pieza y posterior molienda la cual fue realizada por medio de un molido de alta energía (SPEX 8000M MIXER/MILL) con bolas de zirconio estabilizadas con itrio (diámetro de 5 mm) en medio alcohólico. Los polvos fueron secados en estufa a una temperatura de 100 °C por dos horas y desaglomerados por medio de un mortero de ágata. La recuperación de las piezas cerámicas utilizando la metodología 2 exige un control riguroso del tamaño de partícula durante el proceso de molienda en el cual fueron realizados ensayos del área de superficie utilizando el método BET por medio de un equipo ASAP 2010. Los polvos fueron prensados uniaxialmente en discos de 12 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor usando 1.8 %w de PVA a 80 MPa. Por esta metodología las muestras fueron tratadas a temperaturas de 800, 900, 1280 y 1400°C por dos horas usando atmósferas enriquecidas en oxígeno (10 y 15 l/h). En ambos casos los flujos de oxígeno fueron controlados por medio de un fluxómetro. Después del tratamiento las muestras son preparadas para la caracterización eléctrica y microestructural. Las pastillas fueron lijadas hasta obtener caras paralelas y depositados electrodos de plata. Para la caracterización morfológica las muestras se pulieron utilizando lijas apropiadas y pasta de diamante hasta obtener superficie espejo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las pastillas de ZnO presentaron rasgos de fusión en las proximidades de la superficie, la cual se manifiesta por la tonalidad gris oscura y, en muchos casos, por el desprendimiento de la capa de aluminio de los electrodos. La fibra de vidrio y demás elementos del aislamiento sufrieron desprendimiento por falta de adherencia con la pastilla cerámica. Las pastillas del pararrayos P5, sometido a pulsos de larga duración, presentaron fallas tanto por perforación como fisuración (Fig 1a, 1b y 1c). Este resultado indica que,

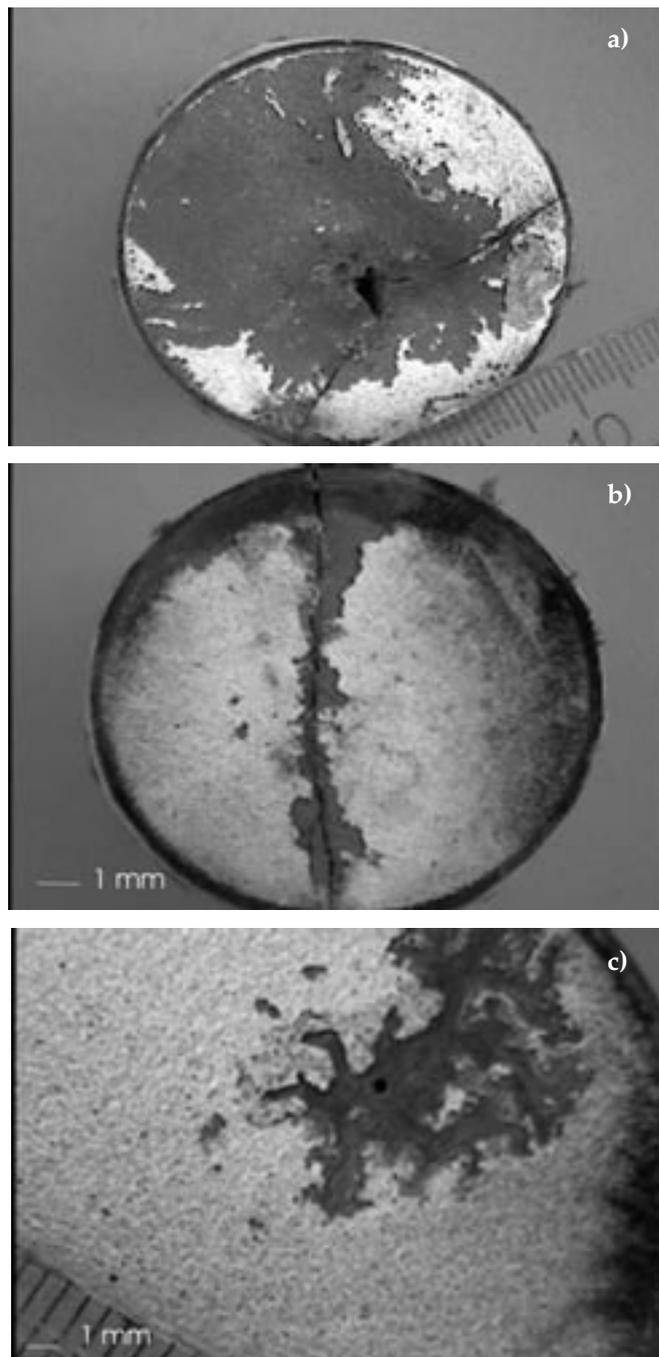


Fig. 1- Fallas macroscópicas en diferentes pastillas de varistores comerciales de ZnO degradados con pulsos de larga duración. (a) Falla por perforación y fisuración. (b) Falla por fisuración. (c) Falla por perforación. En todas las muestras se observa degradación del electrodo por fusión.

para pulsos de larga duración, la falla puede ser de ambos tipos, complementando los resultados reportados por Eda (5) y Voltja (15), quienes caracterizaron la falla tipo perforación para pulsos de larga duración (mayores a 100 μ s) y la fisuración para pulsos de corta duración (menores a 50 μ s). El proceso de degradación para varistores sometidos a pulsos de larga duración los cuales presentan ambos tipos de falla, puede ser la suma de varios mecanismos. En primera instancia si la capacidad de disipación de calor en el material es inferior a la energía proporcionada por el pulso, el material se fisura. Si

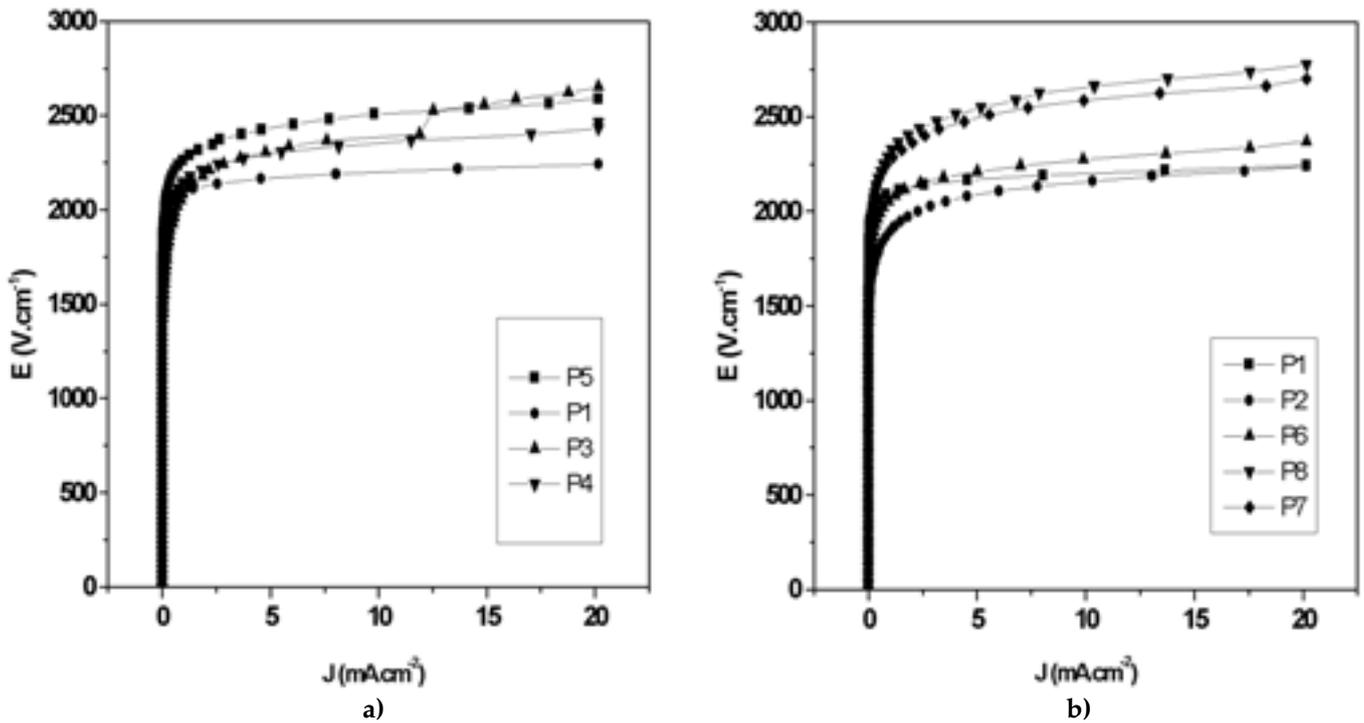


Fig. 2- (a) Comparación de las curvas J vs E para muestras degradadas con pulsos de larga duración con respecto a la muestra estándar (P1). (b) Comparación de las curvas J vs E para muestras degradadas con pulsos de corta duración con respecto a la muestra estándar.

el pulso es suficientemente largo y existen heterogeneidades, tanto en el electrodo como en el material cerámico, la capacidad de absorción de energía del varistor no es igual a lo largo de la sección transversal y por lo tanto existen zonas donde la densidad de corriente es mayor resultando en un aumento de temperatura, produciendo la fusión de la pieza en esa zona y creando la falla tipo perforación.

En la Fig 2a se presentan las curvas J vs E para las muestras degradadas con pulsos de larga duración y en la Fig 2b las degradadas con pulsos de corta duración, incluida en ambos casos la curva correspondiente a la muestra

alterna realizadas al varistor se correlacionan más con la microestructura, por tanto el coeficiente de no-linealidad está íntimamente relacionado con el número de barreras efectivas, así al disminuir α , las barreras pierden efectividad y la corriente de fuga aumenta. Parámetros tales como coeficiente de no linealidad, corriente de fuga y voltaje de ruptura entre otros, son presentados en la tabla I, donde puede observarse que, con la degradación, hay un aumento en la corriente de fuga y una disminución en el coeficiente de no linealidad, aspectos que pueden estar asociados a cambios en la química del borde de grano. Utilizando espectroscopia de impedancia

TABLA I. PARÁMETROS ELÉCTRICOS ASOCIADOS A MEDIDAS EN CORRIENTE CONTINUA PARA LOS DIFERENTES VARISTORES DEGRADADOS CON PULSOS DE LARGA Y CORTA DURACIÓN Y PARA LA MUESTRA ESTÁNDAR (P1) LIBRE DE FALLAS

Muestra	Coef. de no linealidad (adimensional)	Campo de ruptura E_r (V/cm)	Corriente de fuga I_f (mA)	Tamaño medio de grano (μm)	Voltaje por barrera V_b (V)
P1	44,9	2094	0,423	10,62	2,22
P2	17,5	1893	6,542	10,10	1,91
P3	13,2	2088	28,160	9,71	2,03
P4	23,7	2150	2,470	10,34	2,22
P5	21,5	2267	1,574	9,90	2,24
P6	23,3	2055	3,527	9,77	2,00
P7	16,1	2270	5,000	9,72	2,21
P8	17,2	2311	9,416	9,44	2,18

estándar. En todos los casos, el material analizado presenta comportamiento varistor y ninguna de las muestras se torna con comportamiento óhmico predominante. Esto se debe a que el espécimen es sólo una porción del varistor inicial, por tanto es difícil en estos análisis tener en cuenta el efecto de fallas macroestructurales como fisuras y fusiones parciales, fallas que tornan inestable al dispositivo pararrayos como un todo. Las medidas en corriente continua y corriente

TABLA II. ALTURA DE LA BARRERA DE POTENCIAL USANDO ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA (MODELO C-V).

Muestra	ϕ_b (eV)
P1	2,60
P3	1,97
P4	2,41
P6	1,78
P7	2,11

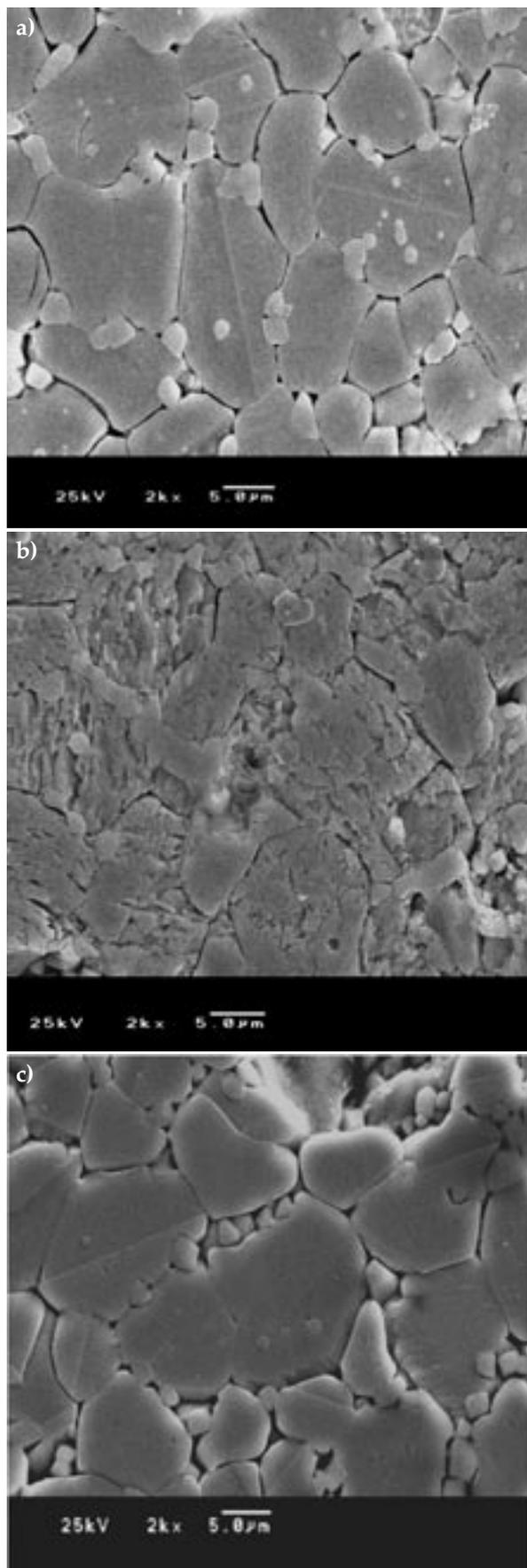


Fig. 3- Micrografías con microscopía electrónica de barrido (MEB) para: (a) Muestra estándar (P1), (b) Muestra degradada con pulsos de larga duración (P3) y (c) Muestra recuperada aplicando un proceso de molienda y tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno.

y modelos de conducción en la zona lineal (modelo de Mukae modificado), es obtenido el valor de la altura de la barrera de potencial (eV). En la tabla II se muestran estos resultados para la muestra estándar y para diferentes muestras falladas con pulsos de larga y corta duración, donde puede verse una disminución en la altura de la barrera de potencial con la degradación. Aunque los valores de altura de la barrera para las muestras degradadas son menores que en la muestra estándar, se presentan diferencias en la magnitud para muestras que pertenecen al mismo grupo (P3 y P4) y (P6 y P7) debido a que los pararrayos no fallaron a un mismo número de pulsos, luego la cantidad de fallas totales en cada muestra es diferente lo que se ve reflejado en los valores de la altura de la barrera. Las propiedades no óhmicas de los varistores se deben a la formación de defectos provocados por reacciones de óxido-reducción que ocurren durante el proceso de sinterización y que llevan a la formación de las barreras de potencial en el borde de grano. De esta forma, la degradación actúa en el sentido de anular los defectos y deformar la barrera. La anulación de los defectos sería provocada por la migración de iones o vacantes desde la zona de depleción y su interacción con los defectos en la interfase de los granos, donde uno de los productos de reacción es la evaporación de oxígeno.

En la figura 3a se presenta una imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la muestra estándar y en la figura 3b de la muestra P3 degradada con pulsos de larga duración. En la muestra estándar pueden observarse las principales entidades estructurales de estos materiales con granos de ZnO rodeados por las partículas de espinela. Con la degradación, las muestras presentan un cambio en la morfología del grano, indicando que la degradación produce un stress debido al aumento de temperatura. Al someter las muestras degradadas a un tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno, las muestras adquieren una morfología semejante a la muestra sin degradar como puede observarse en la figura 3c.

La figura 4a muestra el efecto del flujo de oxígeno en especímenes tratados a 900°C mediante la metodología de recuperación 1. Las propiedades eléctricas, tales como el coeficiente de no-linealidad, campo eléctrico de ruptura y voltaje por barrera, se incrementan significativamente cuando el flujo de oxígeno aumenta, y a su vez la corriente de fuga disminuye. Un tratamiento térmico en atmósfera reductora provoca el efecto inverso como fue demostrado por M.R Santos (7) en varistores de SnO_2 . Esto indica que la química al borde de grano esta gobernada por la concentración de especies de oxígeno y que debe ser explorada para mejorar las características de los varistores basados en óxidos metálicos. El máximo valor obtenido para el coeficiente de no-linealidad, después del tratamiento térmico, fue de $\alpha = 52,5$ valor que es superior al de la muestra estándar $\alpha = 44,9$ y muy superior al valor de partida (muestra degradada $\alpha = 17,5$). Este valor se obtuvo sometiendo la muestra a un tratamiento a 900°C en flujo de oxígeno a 15 l/h. En la tabla III, se muestra un resumen de las propiedades eléctricas en corriente continua, para las diferentes muestras sometidas a tratamientos térmicos utilizando la metodología 1. En la figura 4b se muestra la superposición de las curvas J vs E para las muestras con fallas tipo fisuración y perforación, donde se observa el alto valor de voltaje de ruptura que alcanza la muestra tratada a 900°C, el cual es muy superior al encontrado en el ítem anterior para las muestras recuperadas con tratamiento térmico directo. Se puede analizar la importancia del Bi_2O_3 en las propiedades

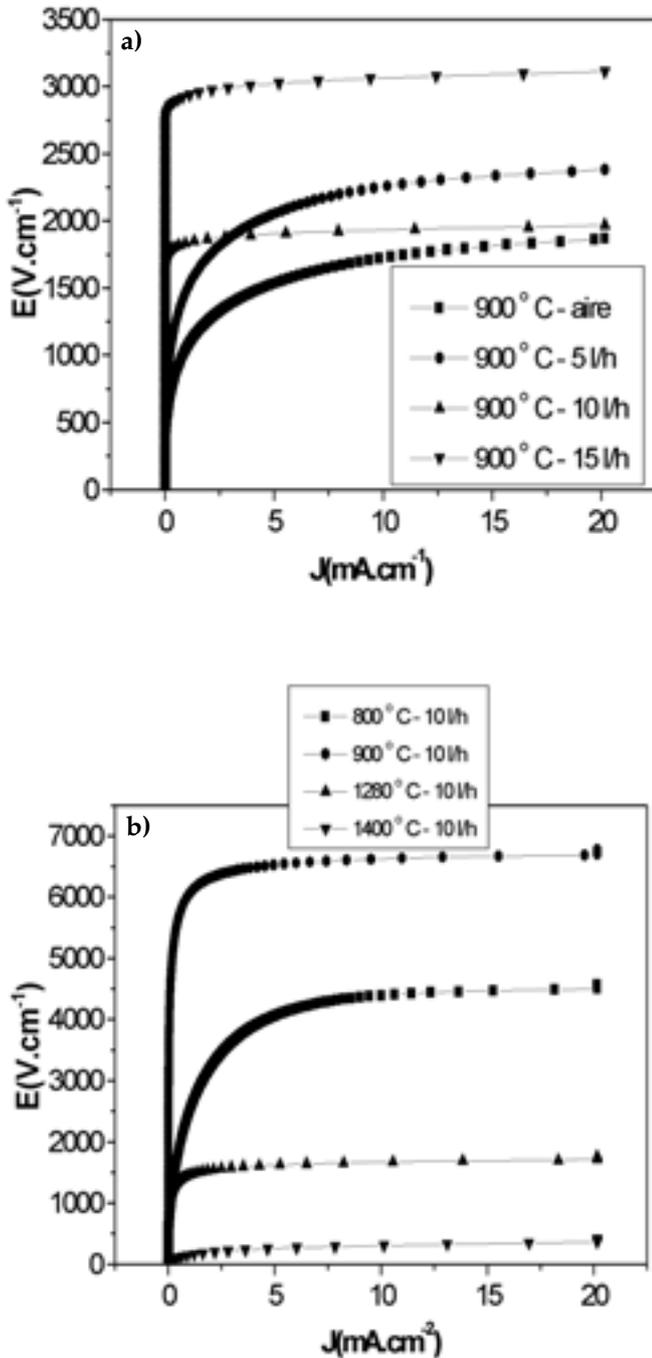


Fig. 4- (a) J vs E para diferentes flujos de oxígeno en muestras tratadas a 900°C utilizando un tratamiento térmico directo (metodología 1). (b) J vs E para las diferentes temperaturas con flujo de oxígeno de 10 l/h en muestras recuperadas a partir de fallas tipo fisuración y/o perforación.

eléctricas al observar la curva para la temperatura de 1400°C, ya que a esta temperatura este óxido se volatiliza por completo (16-17). La tabla IV se resume las medidas en corriente continua para las muestras que fueron recuperadas a partir de piezas con fallas tipo perforación o fisuración. Se puede ver la influencia de la temperatura, sobre la microestructura y propiedades eléctricas de los varistores recuperados a partir de fallas macroscópicas. La temperatura alrededor de 800°C, no densifica la muestra, por lo tanto presenta un bajo coeficiente de no-linealidad, alta corriente de fuga y bajo valor de voltaje por barrera, el cual está asociado a la gran cantidad de poros y por lo tanto poca formación de barreras efectivas. En contraste el espécimen tratado a 900°C con flujo de 10 l/h muestra un coeficiente de no-linealidad que aunque es bajo en comparación con la muestra estándar, presenta baja corriente de fuga y un alto valor de la tensión por barrera debido a un tamaño de grano (6.43 μm) por debajo del valor medio de la muestra patrón comercial (10 μm). Temperaturas intermedias entre 900 y 1280°C podrían ser estudiadas con el objetivo de analizar su influencia en las propiedades eléctricas y microestructurales, específicamente en los valores del coeficiente de no linealidad, campo de ruptura y tamaño medio de grano.

Debido a que el principio de funcionamiento de los varistores es el mismo, las observaciones aquí planteadas se pueden extender a todos los sistemas con base a óxidos metálicos, sean comerciales o no, ya que todos sufren procesos de degradación por pérdida de especies de oxígeno en borde de grano (degradación química) y varistores sometidos a altas tensiones pueden sufrir fallas tipo fisuración o perforación que causan un aumento brusco en la corriente de fuga. Los resultados presentados muestran la gran influencia de la atmósfera de sinterización sobre las propiedades no óhmicas de los varistores cerámicos. Se propone que la recuperación de las características varistoras está relacionada con el aumento en la altura de la barrera de potencial producto del reestablecimiento del oxígeno perdido durante la degradación. El transporte de oxígeno desde la atmósfera al cerámico puede ocurrir a través de una ruta combinada intergranular-transgranular a temperaturas ligeramente superiores a 800°C.

5. CONCLUSIONES

Los varistores de ZnO presentaron dos fallas típicas: fisuración y/o perforación. Se estableció que para pulsos de larga duración es posible encontrar los dos tipos de falla, complementando la investigación realizada por K. Eda, 1984, quien reportó la falla típica por fisuración para pulsos de corta duración (menores de 50 μs) y falla por perforación para pulsos de larga duración (mayores a 100 μs). Las medidas

TABLA III. MEDIDAS EN CORRIENTE CONTINUA PARA LAS MUESTRAS RECUPERADAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DIRECTO.

Muestra (Temp/flujo)	Coef. de no linealidad (α)	Campo de ruptura E _r (V/cm)	Corriente de fuga I _f (mA)	Tamaño medio de grano (μm)	Voltaje por barrera V _b (V)
800-10	2,71	1020	200	10,66	1,02
800-15	34,30	2368	21,55	11,00	2,60
900-aire	4,70	1063	150,70	10,20	1,08
900-5	5,60	1492	131,60	10,50	1,57
900-10	39,80	1840	0,0136	12,56	2,31
900-15	52,50	2939	0,0227	10,30	2,03
1280-10	16,10	1080	12,523	16,67	1,80

eléctricas en corriente continua realizadas a los varistores muestran decrecimiento del coeficiente de no-linealidad α y aumento en la corriente de fuga cuando las muestras son sometidas a procesos de degradación tanto con pulsos de corriente de larga duración como a pulsos de corta duración. Estos efectos de degradación se deben al aumento de la microporosidad y a la pérdida de oxígeno en el borde de grano (corroboradas con SEM/EDS) deformando la barrera de potencial tipo Schottky. Con medidas eléctricas en corriente alterna se evidenció la disminución de la altura de la barrera de potencial, lo cual se explica a partir de reacciones químicas de defectos que se producen entre las especies donadoras de electrones ubicados en la zona de depleción y las especies aceptoras localizadas en la interfase. Teniendo en cuenta la importancia de la atmósfera de oxígeno en el proceso de sinterización de materiales cerámicos varistores, se estableció una metodología utilizando atmósferas enriquecidas de oxígeno para su recuperación después de ser degradados con pulsos. En las piezas cerámicas que no presentaron fallas macroestructurales se logró recuperar el comportamiento varistor, incluso a valores por encima de la muestra estándar, al tratarlos térmicamente a 900°C con un flujo de oxígeno de 15 l/h. En varistores con fallas tipo fisuración y/o perforación, se requiere realizar un estudio más detallado en el intervalo de temperaturas de 900 a 1280°C con el objetivo de optimizar las propiedades eléctricas y microestructurales. De estos procesos se puede concluir que la barrera de potencial es controlada por las especies de oxígeno localizadas en el límite de grano.

AGRADECIMIENTOS

A la Maestría en Ingeniería de Materiales y Procesos, Dirección de Investigación y Extensión (DIME), Facultad de Minas (Decanatura) y Dirección Académica de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, por el soporte financiero concedido para el desarrollo de esta investigación. Al CMDMC-LIEC del Instituto de Química y FAPESP por las facilidades ofrecidas durante el desarrollo de la misma.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Peiteado. "ZnO-based ceramics varistors". Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [2] 77-87 (2005).
2. C.H Lu; N Chyi; H.W Wong; W.J Hwang. "Effects of additives and secondary phases on the sintering behavior of zinc oxide based varistor". Mat. Chem. Phys. 62, 164-168 (2000).
3. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys. 10 [6] 736-746, (1971).
4. E. Olsson; G.L Dunlop. "The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials". J. Appl. Phys. 66 [9] 4317-4324 (1989).
5. K. Eda. "Destruction mechanism of ZnO varistor due to high currents". J. Appl. Phys. 56 [10] 2948-2955 (1984).
6. M.A Ramírez; P. R Bueno; W. C Ribeiro; J. A Varela; D. A Bonett; J.M Villa; M.A Márquez; C.R Rojo. "The failure analyses on ZnO varistor used in high tension devices". J. Mat. Sci, 40, 5591-5596, (2005).
7. M.R Santos; P.R Bueno; E. Longo; J. A Varela. "Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂ based varistor". J. Eur. Ceram. Soc. 21, 161-167 (2001).
8. P. R Bueno, M.R de Cassi-Santos; E. R Leite; E. Longo; J. Bisquert; G. Garcia-Belmonte; F. Fabregat-Santiago. "Nature of the Schottky type barrier of dense SnO₂ system displaying highly nonohmic behavior". J. Appl. Phys. 88 [11] 6545-6548 (2000).
9. P. R Bueno; E. R Leite; M. M Oliveira; M. O Orlandi; E. Longo "The role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors and formation of the potential barrier". Appl. Phys. Letter. 79 [1] 48-50 (2001).
10. M. A Ramírez, A.Z. Simoês, P.R. Bueno, M. O. Orlandi, J.A. Varela. "Importance of oxygen atmosphere to recover the ZnO-based varistors properties". Artículo aceptado para publicación en la revista J. Mat. Sci (2006).
11. E.R Leite; J.A Varela; E Longo. "A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistor". J. Mat. Sci. 27, 5325-5353 (1992).
12. C-P Fah; J. Wang. "Effect of high energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO based varistors". Solid State Ionics, 132, 107-117 (2000).
13. E.R Leite; J. A Varela; E. Longo. "Barrier voltage deformation of ZnO varistors by current pulse". J. Appl. Phys. 72 [1] 147-150 (1992).
14. D. Fernández-Hevia; A. C Caballero; J. de Frutos; J. F Fernández. "Application of broadband admittance spectroscopy to microstructure control of the electrical properties of ceramics". Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 [3] 674-678 (2004).
15. A. Voltja; D. R Clarke. "Electrical impulse induced fracture of zinc oxide varistor ceramics". J. Am.Cer. Soc. 80 [8], p. 2086-2092 (1997).
16. M. Peiteado; M. A de la Rubia; M. J Velasco; F. J Valle; A. C Caballero. "Bi₂O₃ vaporization from ZnO-based varistors". J. Eur. Ceram. Soc. 25 [9] 1675-1680 (2005).
17. M. A de la Rubia, M. Peiteado, J. F Fernández, A. Caballero. " Study at the Bi₂O₃-rich region of the ZnO-Bi₂O₃ system". Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 [4] 745-747 (2004).

Recibido: 01.06.05

Aceptado: 12.12.05

