

Análise térmica e caracterização elétrica de materiais cerâmicos com comportamento termistor à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto

(Thermal analysis and electrical characterization of ceramic thermistors based on manganese, nickel and cobalt oxides)

J. M. Ferreira Jr.¹, O. C. Cordeiro¹, Y. V. França¹, E. N. S. Muccillo¹, J. R. Matos², R. Muccillo¹

¹Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos - CMDMC

CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Travessa R 400, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-900

²Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de S. Paulo

C.P. 66083, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-910

Resumo

Materiais cerâmicos à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto foram preparados por meio de mistura de óxidos seguida de homogeneização e sinterização a 1250 °C. Os compostos foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Análise termogravimétrica foi feita sob atmosferas oxidante e redutora. O comportamento termistor foi estudado por meio de medidas de resistividade elétrica pela técnica dc de duas pontas de prova entre temperatura ambiente e 220 °C. Os principais resultados mostram a preparação de termistores em ampla faixa de resposta elétrica por meio da variação da composição relativa dos óxidos de manganês, de níquel e de cobalto.

Palavras-chave: termistor, NTC, sensor de temperatura.

Abstract

Ceramic thermistors based on manganese, nickel and cobalt oxides were prepared by mixing these oxides followed by pressing and sintering at 1250 °C. The oxides were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The thermistor behavior was studied by two-probe dc electrical resistivity measurements in the room temperature-220 °C range. The main results show the possibility of preparing thermistors in a wide range of electrical response by suitable choice of the relative concentrations of the precursor oxides.

Keywords: thermistor, NTC, temperature sensor.

INTRODUÇÃO

Termistores do tipo NTC (Negative Temperature Coefficient) são materiais cerâmicos que apresentam diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura. Consistem em misturas de óxidos de metais de transição do grupo 3d, sob diferentes arranjos: óxidos de manganês e de níquel; de manganês e de cobalto; de níquel e de cobalto; de manganês, de níquel e de cobalto; e de manganês, de níquel, de cobalto e de ferro. Todos possuem estrutura espinélio e fórmula típica AB_2O_4 . Nesta estrutura, são dois os tipos de sítios disponíveis para os cátions, tetraédrico (sítio-A) e octaédrico (sítio-B). Por ser um elemento resistivo que exibe variação ôhmica em ampla faixa de temperatura, são utilizados para controle e medição. As cerâmicas NTC dissipam potência, representada pelo aquecimento produzido pela passagem da corrente elétrica. Esta característica pode assumir um caráter destrutivo, pois o seu efeito é de avalanche térmica. Pela elevação da

temperatura, a resistência ôhmica diminui, aumentando a circulação de corrente que, por sua vez, produz mais aquecimento. Esta situação poderá levar a mais calor, menor resistência, maior consumo, maior aquecimento (avalanche térmica) [1]. Conseqüentemente, a microestrutura é importante para o funcionamento de um termistor sem degradação pelo uso contínuo.

Desde o trabalho publicado pelo laboratório Phillips em 1947 [2], as pesquisas sobre termistores se intensificaram e mudaram seu foco ao longo do tempo, atentando para diversos fatores tais como preparação, estudo das propriedades termistoras, aplicações e, mais recentemente, aos aspectos microestruturais. As pesquisas realizadas ao longo destes anos estão apoiadas na grande aplicabilidade comercial destas cerâmicas devido a vantagens, tais como alta sensibilidade, baixo custo, amplos valores de resistência elétrica, disponibilidade em tamanho reduzido, grande variedade de formas, e pequeno tempo de resposta [3].

Trabalhos recentes mostram que: a adição de íons Cu^{2+}

promove o aumento da resistividade elétrica, com diminuição da estabilidade elétrica [4]; pequenas quantidades de Fe³⁺ causam aumento significativo na resistividade elétrica e aceleram o processo de envelhecimento com menor estabilidade elétrica [5]; e a adição de bismuto diminui a resistividade elétrica, aumentando o teor de defeitos na rede cristalina [6]. Foi também verificado que o aumento da concentração de íons Ni²⁺ causa aumento da estabilidade elétrica devido a maior ocupação de sítios na estrutura espinélio [7], e que o envelhecimento em composições de óxidos de ferro, de níquel e de manganês está relacionado com a migração de Fe³⁺ e de Mn³⁺ na estrutura cristalina [8]; nestas cerâmicas os íons Mn³⁺, Mn⁴⁺ e Ni²⁺ têm ordem de ocupação preferencial para o sítio B.

As principais aplicações de termistores do tipo NTC são em elementos de proteção de motores e circuitos elétricos, em interruptores térmicos para a proteção de sistemas, em acionadores de mecanismos e sensores de temperatura (principalmente em condicionadores de ar, frigoríficos, congeladores, desumidificadores, aquecedores, cafeteiras, portas de fornos e termostatos). São também usados como compensadores de temperatura para transistores, na proteção contra aquecimento excessivo de conversores de frequência e leitores de muitos tipos [9]. São amplamente utilizados como sondas de temperatura em aplicações industriais, em aparelhagem médica, em eletrodomésticos, em instrumentação para investigação científica, no setor automobilístico, em telecomunicações, etc.. Em algumas aplicações, servem para medir valores absolutos de temperatura, como é o caso das aplicações médicas, ao passo que em outras, como as aplicações industriais, para aferir altas temperaturas. Outra distinção importante consiste na precisão da medida de temperatura. Em alguns casos, uma precisão de 1 °C na medição da temperatura é suficiente, ao passo que em outras é necessária uma precisão da ordem de décimos ou, até mesmo, de centésimos de grau [10].

Os fatores para avaliar a qualidade das propriedades de termistores NTC são a razão da resistência característica, o coeficiente de temperatura e a estabilidade.

A razão da resistência característica (fator β) é a razão da resistência elétrica medida em duas temperaturas específicas, geralmente 25 °C e 100 °C, e obtida pelas expressões:

$$R = R_0 \cdot \exp \beta \left\{ \left[\frac{1}{T} \right] - \left[\frac{1}{T_0} \right] \right\} \quad (\text{A})$$

$$\beta = \left[\frac{T_0 \cdot T}{T - T_0} \right] \cdot \ln \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad (\text{B})$$

R e R₀ são os valores de resistência elétrica nas temperaturas T e T₀, respectivamente.

O fator β depende da temperatura e os valores para materiais NTC comerciais estão na faixa de 2000 a 6000 K [11].

O coeficiente de temperatura (α) é a mudança relativa da resistência elétrica pela mudança na temperatura, ou seja, representa a sensibilidade do termistor, que pode ser obtida pela equação que relaciona resistência elétrica e temperatura de tolerância, representada abaixo, calculada em pequenas faixas de temperatura.

$$\alpha = \left(\frac{1}{R_T} \right) \cdot \left(\frac{dR_T}{dT} \right) \quad (\text{C})$$

$$\alpha = - \beta / T^2 \quad (\text{D})$$

R_T é a resistência elétrica à temperatura T.

Estabilidade é a propriedade de um termistor de reter características especificadas após ser submetido às condições de testes ambientais ou elétricos em função do tempo. Termistores de boa qualidade apresentam variação de 1% de sua resistividade em um ano [12].

O objetivo deste trabalho foi preparar termistores formados por soluções sólidas de misturas de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto por meio da técnica de mistura de óxidos seguida de compactação e sinterização, analisar o comportamento elétrico para possibilitar o projeto de fabricação de termistores a partir da relação entre resistividade elétrica e temperatura.

EXPERIMENTAL

Várias composições foram preparadas por meio de mistura de dois ou de três tipos de óxidos a partir de óxidos de níquel, de cobalto e de manganês. Os óxidos foram pesados, misturados e homogeneizados mecanicamente, compactados a 100 MPa e sinterizados a 1250 °C por 2 h.

A Tabela I mostra as composições preparadas segundo os teores de óxidos de níquel, de manganês e de cobalto. Os resultados de análise de fluorescência de raios X foram obtidos após o tratamento térmico de sinterização para verificar eventuais perdas.

As análises de fluorescência de raios X foram feitas em um espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva Jordan Valley EX-2600 para determinar o teor

Tabela I - Valores das concentrações de NiO, MnO₂ e Co₃O₄ adicionados e determinados por fluorescência de raios X (entre parêntesis) das várias composições.

[Table I - As-prepared and post-sintering contents of NiO, MnO₂ and Co₃O₄ of the compositions.]

composição	% NiO adicionado (FRX)	% MnO ₂ adicionado (FRX)	% Co ₃ O ₄ adicionado (FRX)
1	50,1 (49,2)	49,9 (50,8)	0
2	50,3 (49,9)	0	49,7 (50,1)
3	0	50,4 (50,1)	49,6 (49,9)
4	31,8 (32,0)	33,3 (33,3)	34,9 (34,8)

dos elementos nas amostras sinterizadas. O tubo de raios X, com catodo de ródio, foi operado a 40 kV e 100 mA, com tempo de exposição de 30 s, 3 medidas para cada amostra. Não foram determinadas perdas significativas durante o processo de preparação das composições.

A análise térmica foi feita ao ar sob fluxo de 100 mL/min em equipamento Shimadzu TGA-50. A taxa de aquecimento foi 5 °C/min. Aproximadamente 10 mg de cada composição foram pesadas em porta-amostra de alumínio.

As análises de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance na configuração de Bragg-Brentano θ - 2θ , com radiação Cu- k_{α} , 40 kV-40 mA, na faixa $2\theta = 20^{\circ}$ - 80° , passo $0,05^{\circ}$ e tempo por passo 5 s.

O comportamento elétrico foi avaliado pelo método de das duas pontas de prova com um multímetro digital Hewlett Packard 974A na faixa de temperaturas $\sim 20^{\circ}\text{C}$ - $\sim 220^{\circ}\text{C}$. A amostra é posicionada em uma câmara porta-amostra tendo como elemento aquecedor um ferro de solda ligado a um variac. A temperatura foi aferida com um termopar de cobre-constantan com a junção localizada próxima à amostra.

As análises de microscopia eletrônica de varredura, em amostras sinterizadas fraturadas, foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figs. 1-4 mostram os eventos de perda de massa que ocorrem durante o processo de obtenção das composições 50% NiO - 50% de MnO_2 (Fig. 1), 50% NiO - 50% Co_3O_4 (Fig. 2), 50% MnO_2 - 50% Co_3O_4 (Fig. 3) e 33,3% NiO - 33,3% MnO_2 - 33,3% Co_3O_4 (Fig. 4), por meio de medidas de análise térmica. As curvas representando a derivada da variação de massa em função da temperatura evidenciam as temperaturas nas quais ocorrem os principais eventos. Sob atmosfera dinâmica oxidante, ar, a perda de massa se dá como se os óxidos estivessem reagindo individualmente e com ordem preferencial de redução segundo o potencial

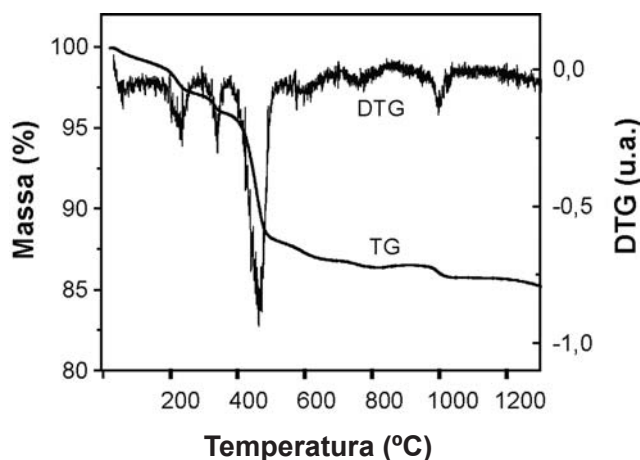


Figura 1: Curvas TG/DTG da mistura 50% NiO - 50% de MnO_2 sob fluxo dinâmico (ar) de 100 mL/min.
[Figure 1: TG/DTG curves of 50% NiO - 50% de MnO_2 under air, 100 mL/min.]

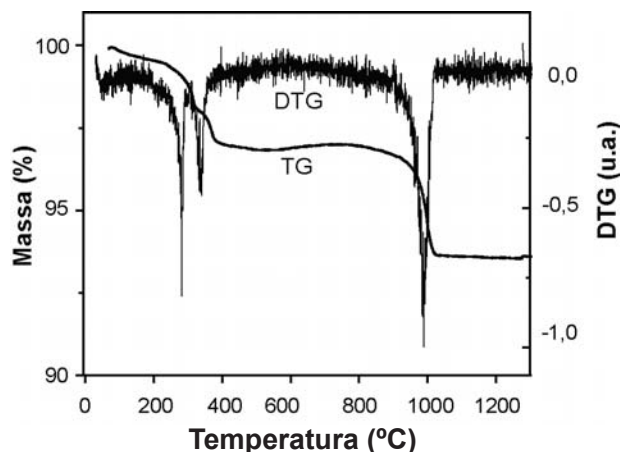


Figura 2: Curvas TG/DTG da mistura 50% NiO - 50% Co_3O_4 sob fluxo dinâmico (ar), 100 mL/min.
[Figure 2: TG/DTG curves of 50% NiO - 50% Co_3O_4 under air, 100 mL/min.]

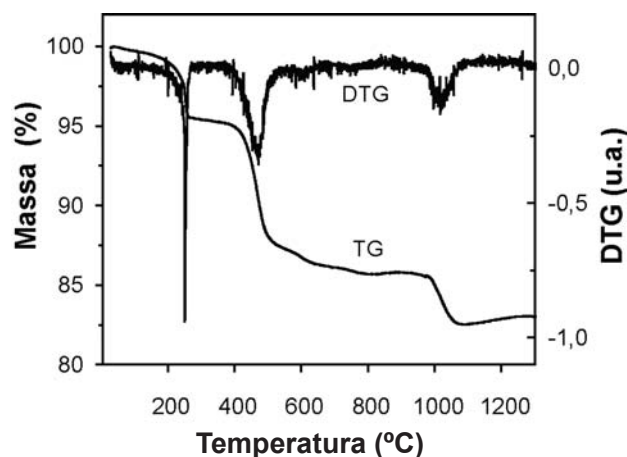


Figura 3: Curvas TG/DTG da mistura 50% MnO_2 - 50% Co_3O_4 sob fluxo dinâmico (ar), 100 mL/min.
[Figure 3: TG/DTG curves of 50% MnO_2 - 50% Co_3O_4 under air, 100 mL/min.]

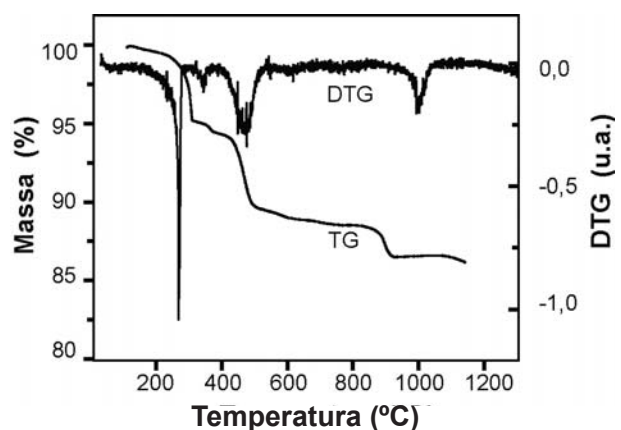


Figura 4: Curvas TG/DTG da mistura 33,3% NiO - 33,3% MnO_2 - 33,3% Co_3O_4 sob fluxo dinâmico (ar) de 100 mL/min.
[Figure 4: TG/DTG curves of 33,3% NiO - 33,3% MnO_2 - 33,3% Co_3O_4 under air, 100 mL/min.]

padrão de redução de cada íon metálico. Os processos de difusão e a possível formação de novas fases não foram evidenciados devido à necessidade de maior quantidade de energia para a promoção de tais processos, o que justifica o valor utilizado para a temperatura de sinterização, 1250 °C com patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As Figs. 5-8 mostram micrografias de superfícies de fratura das quatro composições estudadas. A primeira composição, 50% NiO - 50% MnO₂ (Fig. 5) apresenta uma única fase com distribuição de porosidade intergranular em toda extensão. Na micrografia da segunda composição,

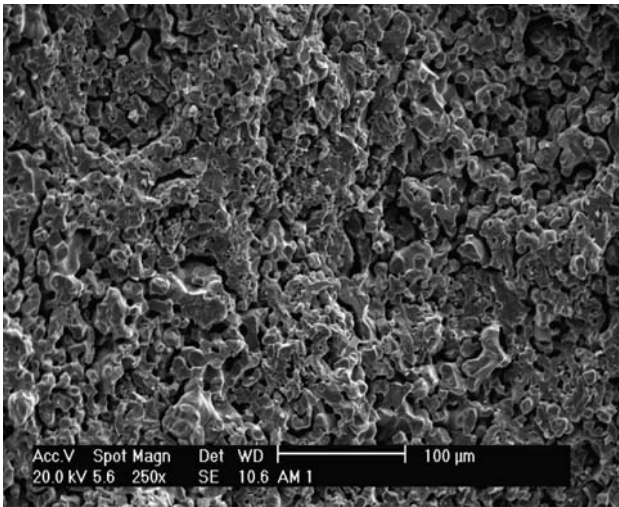


Figura 5: Micrografia de superfície de fratura obtida em microscópio eletrônico de varredura da cerâmica de composição 50% NiO - 50% MnO₂; região típica.

[Figure 5: SEM micrograph of a fracture surface of a typical region of the 50% NiO - 50% MnO₂ composition.]

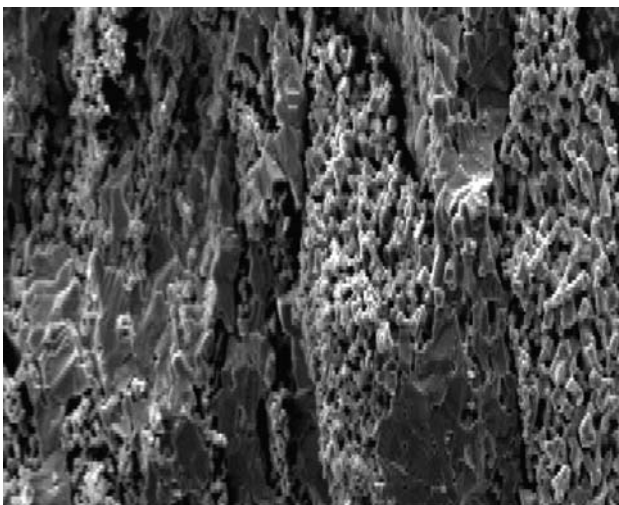


Figura 6: Micrografia de superfície de fratura obtida em microscópio eletrônico de varredura da cerâmica de composição 50% NiO - 50% Co₃O₄; região típica.

[Figure 6: SEM micrograph of a fracture surface of a typical region of the 50% NiO - 50% Co₃O₄ composition.]

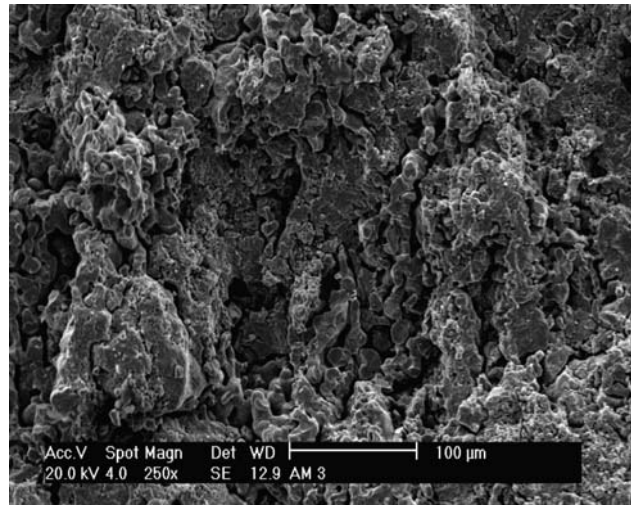


Figura 7: Micrografia de superfície de fratura obtida em microscópio eletrônico de varredura da cerâmica de composição 50% MnO₂ - 50% Co₃O₄; região típica.

[Figure 7: SEM micrograph of a fracture surface of a typical region of the 50% MnO₂ - 50% Co₃O₄ composition.]

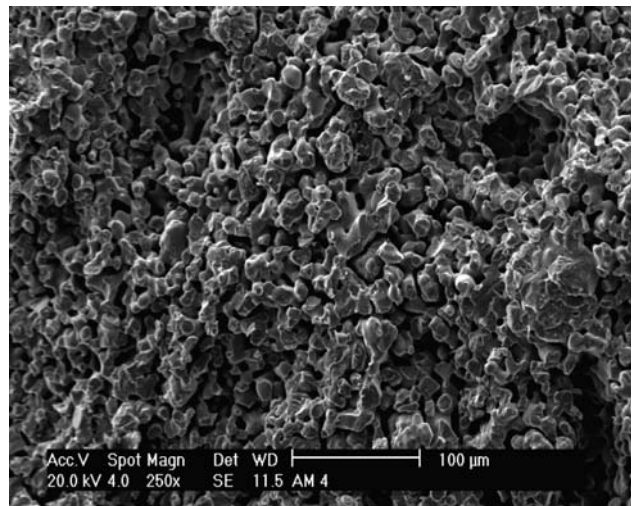


Figura 8: Micrografia da cerâmica termistora de composição 33,3% NiO - 33,3% MnO₂ - 33,3% Co₃O₄; região típica.

[Figure 8: SEM micrograph of a fracture surface of a typical region of the 33,3% NiO - 33,3% MnO₂ - 33,3% Co₃O₄ composition.]

50% NiO - 50% Co₃O₄ (Fig. 6), é possível observar a formação de regiões com diferente densificação, conendo poros intergranulares e intergranulares, com duas fases bem distintas. A micrografia da terceira composição, 50% MnO₂ - 50% Co₃O₄ (Fig. 7) mostra regiões com grande número de grãos pequenos, alguns deles com geometria de ângulos bem definidos. A micrografia da quarta composição, 33,3% NiO - 33,3% MnO₂ - 33,3% Co₃O₄ (Fig. 8), mostra uma distribuição homogênea dos tamanhos de grão com uma porosidade relativamente alta, sem regiões com grande densificação. Também é possível observar a formação de pescoço intergranular evidenciando a sinterização.

Tabela II - Valores obtidos por EDS para as composições de cerâmicas termistoras em três diferentes regiões.

[Table II - Metal content at three regions (typical, dense and granular) by EDS of the thermistor compositions.]

região analisada	composição metais (%)	1	2	3	4
Típica	Ni	46,6	42,6		41,7
	Mn	53,4		49,8	23,8
	Co		57,4	50,2	34,5
Densa	Ni				
	Mn			60,3	
	Co			39,7	
No grão	Ni	77,5	38,9		60,4
	Mn	22,5		48,6	8,2
	Co		61,1	51,4	31,4

Foram determinados, por análise EDS, valores de concentrações de Ni, Mn e Co em diferentes regiões das amostras, evidenciando a difusão durante o processo de sinterização. Na maioria das regiões analisadas em diferentes amostras, a concentração determinada esteve próximo da adicionada na preparação do termistor. Entretanto, na análise de concentração no grão e nas regiões mais densas aparecem valores mais altos para alguns metais, provavelmente devido a uma preferência de ocupação de sítios na estrutura cristalina durante o processo de sinterização. A Tabela 6 mostra os valores

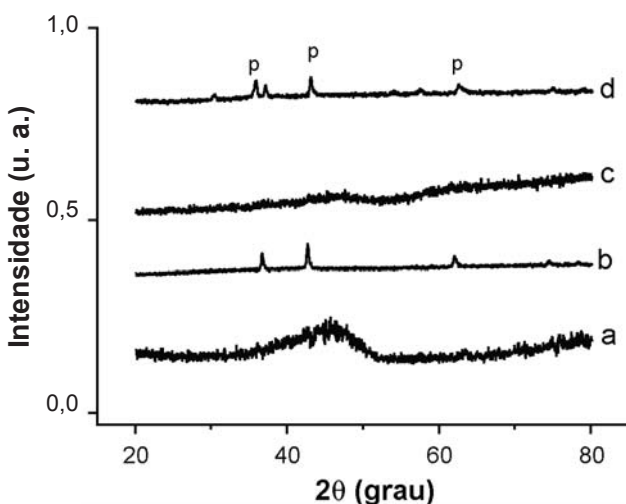


Figura 9: Difratoogramas de raios X das composições: a) 50% NiO - 50% MnO₂; b) 50% NiO - 50% Co₃O₄; c) 50% MnO₂ - 50% Co₃O₄; d) 33,3% NiO - 33,3% MnO₂ - 33,3% Co₃O₄. A letra p indica as principais raia de difração da fase perovskita cúbica.

[Figure 9: X-ray diffraction patterns of the compositions: a) 50% NiO - 50% MnO₂; b) 50% NiO - 50% Co₃O₄; c) 50% MnO₂ - 50% Co₃O₄; d) 33,3% NiO - 33,3% MnO₂ - 33,3% Co₃O₄. p stands for the perovskite phase.]

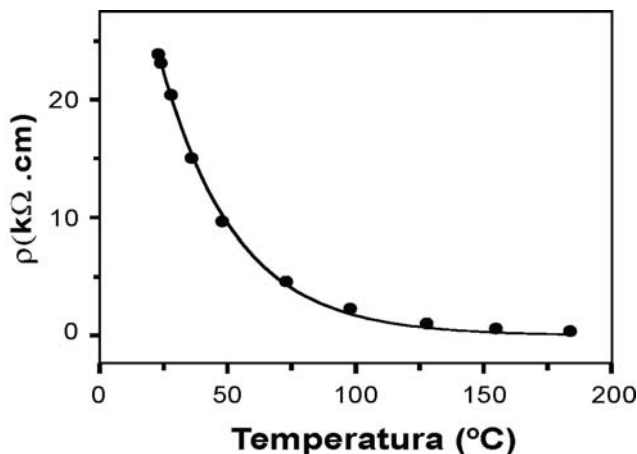


Figura 10: Resistividade elétrica em função da temperatura da composição 50% NiO - 50% MnO₂ sinterizada a 1250 °C/2 h.

[Figure 10: Electrical resistivity as a function of temperature of the composition 50% NiO - 50% MnO₂ sintered at 1250°C/2 h.]

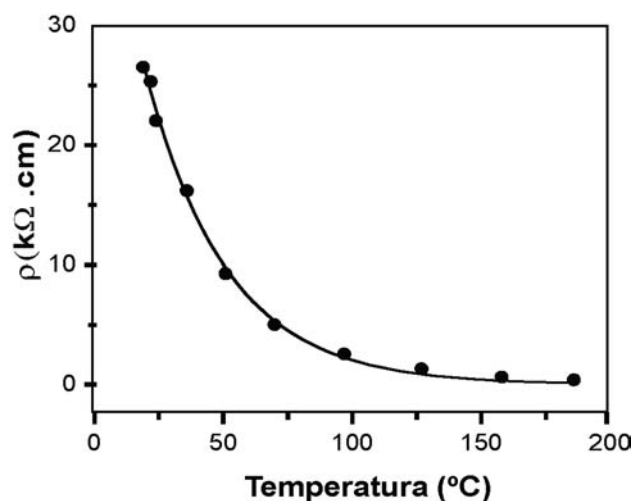


Figura 11: Resistividade elétrica em função da temperatura composição 50% NiO -50% Co₃O₄ sinterizada a 1250 °C/2 h.

[Figure 11: Electrical resistivity as a function of temperature of the composition 50% NiO - 50% Co₃O₄ sintered at 1250°C/2 h.]

obtidos por EDS para as diferentes composições de cerâmicas termistoras em três diferentes regiões denominadas típica, densa e no grão.

A Fig. 9 mostra os difratogramas de raios X das composições (Cf. Tabela 2).

Os difratogramas das composições 50% NiO - 50% MnO₂ e 50% MnO₂ - 50% Co₃O₄ indicam que estes materiais estão na fase amorfa, sendo que as demais estão cristalinas. Dos três óxidos utilizados, o de manganês é o que possui menor ponto de fusão, 535 °C. Como a temperatura de sinterização (1250 °C) é maior que seu ponto de fusão, o óxido de manganês funde durante o processo de sinterização. Consequentemente, as amostras com maior teor de manganês apresentam fase amorfa. As demais amostras cristalinas

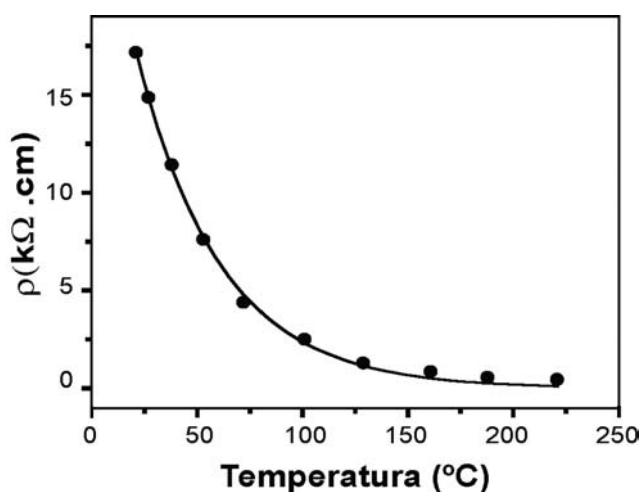


Figura 12: Resistividade elétrica em função da temperatura da composição 50% MnO_2 - 50% Co_3O_4 sinterizada 1250 °C/2 h.
[Figure 12: Electrical resistivity as a function of temperature of the composition 50% MnO_2 - 50% Co_3O_4 sintered at 1250°C/2 h.]

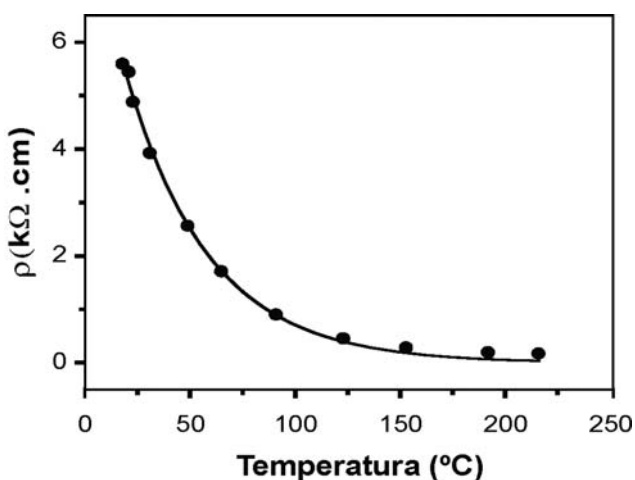


Figura 13: Resistividade elétrica em função da temperatura composição 33,3% NiO - 33,3% MnO_2 - 33,3% Co_3O_4 sinterizada a 1250 °C/2 h.
[Figure 13: Electrical resistivity as a function of temperature of the composition 33.3% NiO - 33.3% MnO_2 - 33.3% Co_3O_4 sintered at 1250°C/2 h.]

possuem estrutura espinélio característica de cerâmicas termistoras.

As Figs. 10 a 13 mostram a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para as quatro composições (Cf. Tabela I). A análise do comportamento elétrico mostra que todas apresentam comportamento termistor adequado (alto valor de β) para uso em dispositivos para se aferir temperatura.

A Tabela III mostra os valores de resistividade a 50 °C e os fatores β e α determinados para todas as composições (medidas) de termistores preparadas.

Tabela III - Resistividade elétrica a 50 °C e parâmetros α e β de diferentes composições termistoras.

[Table III - Electrical resistivity at 50 °C and parameters α and β of different thermistor compositions.]

Amostra	Composição	ρ a 50 °C	α (%/K)	β (K)
1	50% NiO - 50% MnO_2	9,48	- 10,2	3816
2	50% NiO - 50% Co_3O_4	10,0	- 8,2	3049
3	50% MnO_2 - 50% Co_3O_4	8,37	- 7,6	2830
4	33,3% NiO-33,3% MnO_2 - 33,3% Co_3O_4	2,51	- 7,5	2804

CONCLUSÕES

Todas as amostras com composições NiO- MnO_2 , NiO- Co_3O_4 , MnO_2 - Co_3O_4 e NiO- Co_3O_4 - MnO_2 sintetizadas por mistura de óxidos seguida de compactação e sinterização apresentaram comportamento termistor do tipo NTC. A variação dos teores relativos dos óxidos NiO, MnO_2 e Co_3O_4 permitiu a obtenção de termistores com diferentes valores dos parâmetros característicos β e de α de termistores tipo NTC.

As amostras de composição binária dos tipos NiO- MnO_2 , NiO- Co_3O_4 e MnO_2 - Co_3O_4 apresentam melhores propriedades termistoras. Há um aumento do valor do fator β com o aumento do teor relativo de MnO_2 . Entretanto, a presença de MnO_2 promove a formação de fase amorfa.

AGRADECIMENTOS

À CNEN, ao CNPq e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo - FAPESP, pelo suporte financeiro (Proc. 05/53241-9). A Celso V. de Moraes pelas análises de microscopia eletrônica de varredura. Ao CNPq-RHAE pela bolsa de estudos de um dos autores (JMFJ).

REFERÊNCIAS

- [1] J. S. Jung, J. W. Kim, M. S. Kim, J. S. Jang, D. S. Ryu, "Reliability evaluation and failure analysis for NTC thermistor", *Int. J. Mod. Phys B* **17**, 8-9 (2003) 1254-1260.
- [2] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn, *Semiconductors with large negative temperature coefficient of resistance*, *Philips Technical Review* **9** (1947) 239-248.
- [3] S. M. Saviae, O. S. Aleksiae, P. M. Nikoliae, D. T. Lukoviae, "Geometrical and electrical properties of NTC polycrystalline thermistors vs. changes of sintering parameters", *Science of Sintering* **38** (2006) 223-229
- [4] E. Macklen, "Thermistors", *Electrochem. Publ. Ltd., Scotland* (1979) p. 32.
- [5] D. C. Hill, H. L. Tuller, "Ceramic sensors: theory and practice", in: R. C. Buchanan (Ed.), *Ceramic Materials for Electronics*, Marcel Dekker Inc., N. York (1991).

- [6] E. Kuzma, L. Kozłowski, "The synthesis of spinels and solid solution of thermistor manganese-cobalt compounds with liquid phase participation", *Electronic Technology* **10**, 2 (1977) 63-73.
- [7] T. Battault, R. Legros, A. Rousset, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 1141.
- [8] T. Battault, R. Legros, M. Brieu, J. J. Couderc, L. Bernard, A. Rousset, *J. Phys. III* **7** (1997) 979.
- [9] J. P. Holman, "Experimental methods for engineers", 6th Ed., McGraw-Hill, N. York (1994).
- [10] <http://www.semiconductors4u.philips.com.br/revistas/114/pagina05.htm>, acesso em 20/08/2007.
- [11] A. Feltz, J. Touper, F. Schirmeister, "Conductivity data and preparation routes for NiMn₂O₄ thermistor ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **9** (1992) 187-191
- [12] A. Feltz, "Spinel forming ceramics of the system Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O₄ for high temperature NTC thermistor applications", *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 14-15 (2000)2353-2366.
(*Rec.* 01/10/2007, *Ac.* 15/11/2007)