INVESTIGAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA DO TIPO NTC A PARTIR DE ÓXIDO DE MANGANÊS PARA APLICAÇÕES EM ALTAS E BAIXAS TEMPERATURAS

Denise Maria de Andrade (BIC/Fundação Araucária), Sidnei Antonio Pianaro (Orientador), e-mail: sap@uepg.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharia de Materiais e Metalurgia/ Materiais Cerâmicos.

Palavras-chave: termistor, espinélio, dopantes, propriedades elétricas.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar e caracterizar o sistema cerâmico Mn_3O_4 com adição dos dopantes NiO e ZnO, a fim de aplicação como sensor de temperatura NTC. Foram preparadas diferentes composições (em % mol) entre esses três óxidos, as quais foram processadas convencionalmente e sinterizadas a 1250°C. A microestrutura foi caracterizada pelas técnicas MEV, FEG e EDS, com respeito ao tamanho de grão, distribuição dos elementos e porosidade do corpo de prova. As fases formadas foram caracterizadas por Difração de Raios X. Para todas as composições estudas foi observado a formação de fases do tipo espinélio, como Mn_3O_4, $NiMn_2O_4$ e $ZnMn_2O_4$. Em relação as propriedades elétricas, os valores obtidos para as constantes termistoras se encontram dentro da faixa de valores característicos de termistores comerciais.

Introdução

Os termistores NTC (*Negative Temperature Coefficient*) são materiais cerâmicos que apresentam diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura. São muito utilizados na indústria e em aplicações domésticas onde se precisa de um dispositivo com alto custo-benefício, mas que apresente uma alta confiabilidade. (1), (2)

Os primeiros termistores feitos eram baseados em óxidos de metais de transição como Fe_3O_4 e CoO, mas eram muito suscetíveis a oxidação se tornando instáveis. Atualmente, acima de 80% dos dispositivos NTC comerciais são fabricados de cerâmicas com estrutura do tipo espinélio baseadas em óxido de manganês combinadas com outros metais de transição como ferro, cobalto, cobre e níquel. Ao modificar a composição, isso permite melhorar a resistividade desses materiais (Ohm.metros) e também o seu coeficiente de temperatura (constante β medida em Kelvin). (1)

A estrutura do espinélio apresenta uma fórmula AB_2O_4 onde os cátions A^{2+} e B^{3+} ocupam os sítios tetraedrais e octaedrais da estrutura respectivamente. Consequentemente, se é substituído parcialmente os íons Mn^{3+} por outros metais de transição como Ni, Co, Fe e Cu, o que tem como objetivo aprimorar a característica semicondutora desse material. Essas substituições levam a formação de pares Mn^{3+}/Mn^{4+} nos sítios octaedrais da estrutura, os quais são essenciais para a condutividade elétrica desse material, pois acredita-se que esses pares atuam como

transportadores de carga no mecanismo de salto de elétrons (*eletron holping*). (1), (3) Neste sentido, este trabalho teve como objetivo estudar a influência da adição de dopantes como o NiO e o ZnO ao sistema Mn_3O_4, para então, analisar sua influência sobre as propriedades elétricas.

Materiais e Métodos

Materiais

As matérias primas utilizadas para a preparação das amostras foram: o óxido de manganês, MnO_2 (Vitória Química); o óxido de níquel, NiO (Carlo Erba); e o óxido de zinco, ZnO (Zincobras).

Métodos

Inicialmente, foram formuladas 9 composições químicas, sendo o óxido de manganês (MnO_2) o componente majoritário das composições, tal como apresentado na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 - Composições de termistores NTC.

Número da amostra	Composição (%)	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de patamar
-	100%Mn_3O_4	1250	60 min
10	94% MnO_2 + 6% NiO	1250	60 min
11	93% MnO_2 + 6% NiO + 1% ZnO	1250	60 min
12	91% MnO_2 + 6% NiO + 3% ZnO	1250	60 min
13	89% MnO_2 + 6% NiO + 5% ZnO	1250	60 min
14	87% MnO_2 + 6% NiO + 7% ZnO	1250	60 min
16	93,75% MnO_2 + 6,25% ZnO	1250	60 min
17	87,5% MnO_2 + 12,5% ZnO	1250	60 min
18	75% MnO_2+25% ZnO	1250	60 min

Preparação das Composições: a mistura de pós foi realizada em moinho de bolas, e o tempo de moagem variou de acordo com a composição. Nas moagens foram utilizados álcool etílico PA e plastificante (3% p). As misturas foram secas em estufa a 85ºC por 12 horas. Depois da estufa, os pós foram desaglomerados com uma peneira de #200 Mesh. Os pós cerâmicos foram então compactados no formato de pequenas pastilhas, de aproximadamente 1 g, sob uma pressão de 110 MPa em um molde de aço ferramenta de 13 mm de diâmetro utilizando-se uma prensa hidráulica manual, com carga máxima de 15 toneladas. Foram confeccionadas 27 amostras, sendo 3 (réplicas) para cada uma das composições da Tabela 1.
Sinterização: todas as amostras foram sinterizadas na mesma temperatura, 1250°C, com uma taxa inicial de 5°C/min com patamar de 60 min na temperatura de 350°C para remover-se o ligante e, então, uma taxa de 10°C/min com patamar de 60 min na temperatura de 1250°C para a densificação. A taxa de resfriamento foi a taxa natural do forno.
Caracterização estrutural e microestrutural: a análise de difração de raios X foi empregada para a identificação das fases presentes após a sinterização. Para a caracterização microestrutural das amostras fraturadas, primeiramente utilizou-se

um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e então, após a caracterização da superfície das amostras através do lixamento, polimento e ataque térmico para revelação dos contornos de grão, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FEG) acoplado com um sistema de microanálise por EDS.
Caracterização elétrica: para caracterização elétrica das amostras utilizou-se uma fonte programável, a qual proporcionou medidas de voltagem x corrente. As amostras foram submetidas à aplicação de um potencial elétrico de 0 a 50 V e a cada ponto foi obtido a intervalos de 5 em 5 V, com um atraso de 10 ms/ponto. Essas medidas foram realizadas em função do aumento da temperatura (ambiente a 300°C), sendo que a cada temperatura estabilizada foi aplicado o potencial elétrico e medida a corrente nesta temperatura.

Resultados e Discussão

Análises dos difratogramas de raios X
Pelos resultados da difração de raios X das amostras após a sinterização, observou-se para a composição binária de MnO_2-NiO que com o acréscimo de NiO houve a formação de duas fases na estrutura, sendo elas o manganato de níquel, $NiMn_2O_4$ (PDF 84-0542) e o Mn_3O_4 (PDF 24-0734), fases com estrutura do tipo espinélio,.
Já as composições ternárias de MnO_2-NiO-ZnO observou-se a formação de três fases: o $NiMn_2O_4$, o Mn_3O_4 e o $ZnMn_2O_4$. O manganato de zinco também apresenta estrutura do tipo espinélio.
Por fim, para as amostras com composição binária de MnO_2-ZnO, observou-se a formação das fases de Mn_3O_4 e de $ZnMn_2O_4$, onde notou-se que a única variação é a proporção de cada fase dependendo da fração de cada óxido.
Análises de MEV, FEG e EDS
Ao comparar os resultados obtidos por MEV e FEG para a amostra de Mn_3O_4 puro e para a composição binária de MnO_2-NiO, notou-se que devido a adição de NiO houve uma maior densificação, notada devido a menor quantidade de poros e, além disso, os grãos formados para a composição binária são maiores. Em relação ao sistema ternário, observou-se que com o aumento da concentração de zinco nas amostras, além de se aumentar a densificação do material, há um aumento nítido no tamanho dos grãos. E para as composições binárias de MnO_2-ZnO observou-se que as amostras 16 e 18 apresentaram uma menor densificação e grande quantidade de poros internos em comparação a amostra 17, o que pode significar que a concentração ideal de zinco para esse sistema, a qual pode causar uma maior densificação da estrutura, é por volta de 12,5%mol de zinco.
Já o mapeamento por EDS das amostras mostrou que todas apresentam uma distribuição homogênea dos elementos pela microestrutura.
Comportamento Elétrico
Ao comparar o comportamento elétrico da amostra pura com a composição binária de MnO_2-NiO notou-se que ambas as composições apresentam comportamento NTC, a resistência cai com o aumento da temperatura, porém nota-se que a resistência da amostra de Mn_3O_4 pura é muito elevada em temperatura ambiente, sendo assim recomendada para aplicações a mais altas temperaturas (227 a 277^{o}C) em comparação a amostra 10 que foi dopada com 6% de NiO, recomendada para medidas de temperatura ao redor da ambiente (27^{o}C) até próximo a 80^{o}C.
Para as composições ternárias também notou-se o comportamento NTC e evidenciou-se o efeito direto que o aumento de ZnO causou na resistência das

amostras, onde partindo-se de uma alta resistência observada para a amostra de Mn_3O_4 puro até um comportamento com resistência muito baixa para as temperaturas utilizadas no ensaio, podendo ser aplicada em situações criogênicas (amostra 14). Esse efeito pode ser atribuído ao aumento da densificação e do tamanho dos grãos dessas amostras, observado nas micrografias obtidas por MEV e FEG, como também a formação de outra estrutura do tipo espinélio formada com composição $ZnMn_2O_4$.
E no caso da composição binária de MnO_2-ZnO, notou-se o comportamento NTC e percebeu-se que o aumento de ZnO sem a presença de NiO causou o aumento da resistência elétrica das amostras. Esse efeito pode ser atribuído a baixa densificação dessas amostras e a grande quantidade de poros no interior dos grãos, observado nas micrografias obtidas por MEV e FEG.

Conclusões

A dopagem de Mn_3O_4 com NiO para a obtenção de um termistor NTC aumentou a densificação e o tamanho de grão do dispositivo cerâmico, o que teve influência visível nas propriedades elétricas, aumentando a sua condutividade em comparação a amostra pura. Tal amostra apresentaria uma alta sensibilidade a variação de temperatura em aplicações abaixo da temperatura ambiente.
O sistema de composição ternária apresentou um comportamento intermediário, apesar de apresentar alta densificação dos corpos de prova. Esse comportamento presume-se ser causado pela formação das três fases, as quais podem apresentar respostas elétricas muito distintas entre si.
E as composições do sistema binário de Mn-Zn se mostraram muito resistivas em temperatura ambiente o que foi visivelmente causado pela alta porosidade dos corpos cerâmicos. Entretanto, notou-se que as seguintes amostras poderiam apresentar comportamento promissor em aplicações a altas temperaturas.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro. À Fundação Araucária pelo apoio financeiro. Ao CLABMU/PROPESP pelas análises de caracterização realizadas. E ao todos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Referências

(1) CSETE DE GYÖRGYFALVA, G. D. C., REANEY I. M. Decomposition of $NiMn_2O_4$ spinels. **Journal of Materials Research**, Sheffield, United Kingdom, v. 18, n. 6, pag. 1301–1308, jun. 2003.
(2) FERREIRA JR., et al. Análise térmica e caracterização elétrica de materiais cerâmicos com comportamento termistor à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto. **Cerâmica**, v. 53, p. 448–454, 2007.
(3) FETEIRA, A. Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective. **Journal Of The American Ceramic Society**. 2009, Vol. 92, pag. 967-983.