

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

EDISON LUIZ SALGADO SILVA

OBTENÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA DO TIPO NTC A PARTIR
DE MISTURA MECÂNICA DE ÓXIDOS DE NÍQUEL E COBALTO

Ponta Grossa
2011

EDISON LUIZ SALGADO SILVA

OBTENÇÃO DE Sensores de temperatura do tipo NTC a partir
de mistura mecânica de óxidos de níquel e cobalto

Dissertação apresentada para obtenção
do título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, Área de
Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Dr. Alfredo José Zara

Co-orientador: Dr. Sidnei Antonio

Pianaro

Agência Financiadora: Paraná
Tecnologia, FINEP e CNPq

Ponta Grossa

2011

S586o Silva, Edison Luiz Salgado
Obtenção de sensores de temperatura do tipo NTC a partir de mistura mecânica de óxidos de níquel e cobalto / Edison Luiz Salgado Silva. Ponta Grossa, 2011.
110f.

Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa -PR.

Orientador : Prof. Dr. Alfredo José Zara

Co-orientador : Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

1. Sensor. 2. Temperatura 3. NTC. 4. Óxidos. 5. Cobalto.
6. Níquel. I. Zara, Alfredo José. II. Pianaro, Sidnei Antonio. III.T.

CDD : 620.11

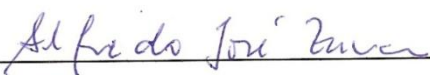
TERMO DE APROVAÇÃO

EDISON LUIZ SALGADO SILVA

OBTENÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA DO TIPO NTC A PARTIR DE MISTURA DE ÓXIDOS DE NÍQUEL E COBALTO

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

BANCA EXAMINADORA



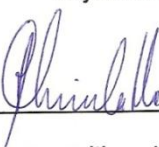
Dr. Alfredo José Zara

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Dr. Evaldo Toniolo Kubaski

Itajara Minérios Ltda



Dr. Adilson Luiz Chinelatto

Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ponta Grossa, 30 de Agosto de 2011.

Dedico este trabalho à minha Mãe, incansável e dedicada, ajudando-me sempre com seu amor e sabedoria;

Ao meu irmão, grande amigo em primeiro lugar, com seu apoio incondicional em meu caminho;

Aos meus filhos Erick e Camily e à minha Esposa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, razão primeira de tudo, que me permitiu adentrar no mundo da pesquisa e conhecer um pouco mais de sua obra.

Ao Prof. Dr. Alfredo José Zara, meu orientador, pela sua dedicação, apoio e pelos ensinamentos que colocou ao meu alcance, tornando possível a consecução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro, meu co-orientador, pelo seu apoio, disponibilizando-me informações imprescindíveis.

A todos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, cuja participação permitiu que este trabalho chegasse à sua conclusão.

Ao amigo Oscar Regis, que me conduziu ao meu orientador.

RESUMO

No presente trabalho foi caracterizada a microestrutura e os parâmetros elétricos de sensores de temperatura do tipo NTC, a partir de mistura mecânica de óxidos de níquel e cobalto. Foram preparadas diferentes composições (em % mol) entre os dois materiais e sinterizados nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1300°C. A microestrutura foi caracterizada pela técnica de raios X, por MEV e EDS, no que se refere às fases formadas durante a sinterização, assim como, com respeito ao tamanho de grão, distribuição dos elementos e da porosidade do corpo cerâmico final. Para as composições de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90% em mol de NiO em Co_3O_4 , e sinterizadas nas quatro temperaturas, obteve-se a formação de soluções sólidas entre os óxidos de níquel e de cobalto. A composição de 70% em mol de NiO apresentou a formação da fase do espinélio NiCo_2O_4 , nas temperaturas de 1250 e 1300 °C, com a segregação da fase de CoO na região intergranular. As melhores características termistoras, obtidas pela caracterização elétrica DC, foram encontradas para a composição monofásica de 60% em mol de NiO, sinterizada a 1250°C, e para a composição de 70% em mol de NiO sinterizada a 1300°C. A composição de 70% de NiO apresentou uma constante termistora (β) de 6203 K⁻¹, sensibilidade α igual a -4,0% (a 120°C) e energia de ativação (E_a) para o processo de condução eletrônica de 0,53 eV.

Palavras-chave: sensor. Temperatura. NTC. Óxidos. Cobalto. Níquel.

ABSTRACT

In this work it was characterized the microstructure and the electrical parameters of NTC temperature sensors, based on the mechanical mixing of niquel and cobalt oxides. Different proportions of this two materials (% mol), was prepared and sintered at 1150°C, 1200°C, 1250°C and 1300°C. The microstructure was characterized by x-ray diffraction, MEV and EDS referring to the fases formed during the sintering, as well as, regarding grain size, the distribution of the chemical elements of this two oxides and the porosity of the final ceramic product. For the proportions of 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 80% e 90% (mol) of NiO on Co₃O₄, and sintered on the four temperarures, it was obtained solid solution between niquel and cobalt oxides. Spinel phase, NiCo₂O₄, was formed in the composition with 70% NiO (mol) at 1250°C and 1300°C, with segregation of CoO phase between the grain boundaries. The one phase composition with 60% (mol) NiO, sintered at 1250°C, and the composition with 70% (mol) NiO, sintered at 1300°C, showed the best thermistor characteristics, by DC characterization. The values of beta factor (β), sensitivity (α) and activation energy for the conductivity process (E_a), of the composition with 70% NiO was respectively 6203 K⁻¹; -4,0 % (at 120°C) and 0,53 eV.

Keywords: sensor. Temperature. NTC. Oxides. Cobalt. Niquel.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
RESUMO	5
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	7
ÍNDICE DE TABELAS	9
ÍNDICE DE FIGURAS	11
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Termistor – NTC e PTC	19
2.2 Cerâmicas Termistoras	20
2.3 Bandas de Energia	22
2.4 Materiais Semicondutores	23
2.5 Coeficiente de Temperatura - TCR	28
2.6 GRÃO	31
2.7 SINTERIZAÇÃO	34
2.7.1 Recristalização e crescimento de grão	35
2.7.2 Densificação	36
2.7.3 Evaporação-condensação	37
2.8 ESTRUTURAS DE ESPINÉLIOS	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	42
3.2 CONFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
3.3 SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
3.4.1 Caracterização estrutural e microestrutural	43
3.4.2 Caracterização elétrica	44
3.4.2.1 Metodologia para a determinação dos parâmetros β , α e E_a	46
3.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS PASTILHAS	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS	50

4.2 ANÁLISES DE MEV E DE EDS	65
4.3 MEDIDAS ELÉTRICAS	86
5 CONCLUSÃO	108
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 Composições químicas das amostras.....	42
Tabela 4.1 Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1150°C	60
Tabela 4.2 Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1200°C	60
Tabela 4.3 Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1250°C	61
Tabela 4.4 Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1300°C	61
Tabela 4.5 Densidades e densidades aparentes das pastilhas	71
Tabela 4.6 Intensidades dos picos dos elétrons retro-espalhados das amostras contendo 70% de NiO e sinterizadas em 1200°C e 1300°C	85
Tabela 4.7 Principais parâmetros do termistor NTC das amostras de $100\% \text{Co}_3\text{O}_4$	89
Tabela 4.8 Principais parâmetros do termistor de 10% NiO	91
Tabela 4.9 Principais parâmetros do termistor com 40% de NiO	93
Tabela 4.10 Principais parâmetros do termistor com 60% de NiO	94
Tabela 4.11 Principais parâmetros do termistor contendo 70% em mol de NiO	96
Tabela 4.12 Principais parâmetros do termistor contendo 90% em mol de NiO	100
Tabela 4.13 Principais parâmetros do termistor contendo 100% em mol de NiO	100

Tabela 4.14 Parâmetros e coeficientes referentes à caracterização elétrica das amostras	101
Tabela 4.15 Parâmetros e coeficientes dos termistores estudados	102
Tabela 4.16 Valores aproximados da resistência elétrica das curvas de R em função de T para a temperatura de 120°C	103
Tabela 4.17 Distribuição eletrônica dos elementos do bloco “d”	108

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Curvas de termistores tipo NTC	19
Figura 2.2 – Termistor tipo NTC	20
Figura 2.3 – Estrutura de bandas de energia	22
Figura 2.4 – Semicondução intrínseca	26
Figura 2.5 – Semicondução intrínseca e do tipo n	27
Figura 2.6 – Semicondução intrínseca e do tipo p	27
Figura 2.7 – Grãos e poros em materiais cerâmicos	32
Figura 2.8 – Distribuição de energia espacial	33
Figura 2.9 – Formação e mudança de um poro	36
Figura 2.10 – Caminhos alternativos para o transporte de material	38
Figura 2.11 – Estrutura de espinélio	39
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades experimentais	41
Figura 3.2 – Molde com cerâmica conformada	43
Figura 3.3 – Forno desenvolvido para o aquecimento das amostras (vista frontal)	45
Figura 3.4 – Forno desenvolvido para o aquecimento das amostras (vista superior)	46
Figura 4.1 – Difrátogramas de raios X do pó de NiO a) em vermelho (amostra a verde) b) em azul (amostra sinterizada a 1150 °C)	50
Figura 4.2 – Difrátogramas de raios X do pó de NiO utilizado como material de partida e tratado termicamente a diferentes temperaturas de sinterização.....	52
Figura 4.3 – Difrátogramas de raios X do óxido Co_3O_4 utilizado como matéria-prima	53
Figura 4.4 – Difrátogramas de raios X do Co_3O_4 a verde e sinterizado em diferentes temperaturas	54

Figura 4.5 – Difrátogramas de raios X das composições binárias (100-X)%NiO + X%Co ₃ O ₄ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1150°C	65
Figura 4.6 – Difrátogramas de raios X das composições binárias (100-X)%NiO + X%Co ₃ O ₄ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1200°C.....	66
Figura 4.7 – Difrátogramas de raios X das composições binárias (100-X)%NiO + X%Co ₃ O ₄ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1250°C	67
Figura 4.8 – Difrátogramas de raios X das composições binárias (100-X)%NiO + X%Co ₃ O ₄ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1300°C	69
Figura 4.9 – Difrátogramas de raios X da composição 70% NiO – 30% Co ₃ O ₄ em mol, sinterizada a diferentes temperaturas	70
Figura 4.10 – Difrátogramas de raios X da composição 70% NiO – 30% Co ₃ O ₄ em mol, sinterizada a diferentes temperaturas, rotação do eixo Y da figura em 70°	72
Figura 4.11 – Comportamento da intensidade máxima do pico principal do NiO em função da adição de Co ₃ O ₄ na mistura de óxidos, para as diferentes temperaturas de sinterização	65
Figura 4.12 – Micrografias obtidas com MEV, das amostras com 100% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C	66
Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 100% Co ₃ O ₄ : (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C	67
Figura 4.14 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 10% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C	68
Figura 4.15 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 70% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C	69
Figura 4.16 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 90% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C	70
Figura 4.17 – Comportamento da densidade aparente em função da temperatura de sinterização	72

Figura 4.18 – Micrografia obtida por MEV da amostra 90% (em mol) de NiO, sinterizada a 1300°C	73
Figura 4.19 – Micrografias obtidas por MEV das amostras 100% Co ₃ O ₄ (em mol) sinterizadas: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C	74
Figura 4.20 – Micrografia obtida por MEV, das amostras de 100% Co ₃ O ₄ , sinterizadas em 1300°C	75
Figura 4.21 – Micrografias obtidas por MEV das amostras com 60%,70% e 80% (em mol) de NiO, sinterizadas a 1200°C e 1300°C respectivamente	77
Figura 4.22 – Micrografia obtida por MEV da amostra com 70% NiO, sinterizada a 1200°C, com suas respectivas imagens do mapeamento por EDS, # contagem limitada a 3000	79
Figura 4.23 – Micrografia obtida por MEV da amostra 70% NiO, sinterizada a 1250°C, com suas respectivas imagens do mapeamento por EDS, # contagem limitada a 3000	80
Figura 4.24 – Micrografias obtidas por MEV das amostras 70% NiO, sinterizadas: (a) 1200°C, e (b) 1250°C, com suas respectivas imagens do mapeamento por EDS, # contagem limitada a 3000)	82
Figura 4.25 – Micrografia obtidas por MEV da amostra fraturada de 70% em mol de NiO e sinterizada a 1300°C	83
Figura 4.26 – Intensidades dos picos (em contagem) detectados na amostra de 70% de NiO, sinterizada em 1300°C, em função da energia dos elétrons (keV), # contagem limitada a 3000	84
Figura 4.27 – Micrografias obtidas por MEV das amostras com 70% NiO, sinterizadas a 1300°C, mostrando as regiões da fratura das amostras nas formas: intergranular 1(a),2(a) e 3(a); transgranular 3(b)	86

Figura 4.28 – Curvas da resistência elétrica em função da temperatura para Co_3O_4 (100%), sinterizadas a diferentes temperaturas	87
Figura 4.29 – Curvas de $\ln(R)$ versus $1/T$ para 100% de Co_3O_4 , sinterizada a diferentes temperaturas	90
Figura 4.30 – Curvas da resistência elétrica em função da temperatura para a amostra contendo 10% de NiO , sinterizadas a diferentes temperaturas	91
Figura 4.31 – Curvas de $\ln R$ versus $1/T$ para amostra com 10% em mol de NiO sinterizadas a diferentes temperaturas	92
Figura 4.32 – Curvas de R e $\ln R$ em função de T e $1/T$ respectivamente, para a composição de 40% de NiO , sinterizadas em diferentes temperaturas	92
Figura 4.33 – Curvas de R e $\ln R$ em função de T e $1/T$ respectivamente, para a composição de 60% de NiO , sinterizada a diferentes temperaturas	94
Figura 4.34 – Comportamento da resistência elétrica versus a temperatura para a amostra contendo 70% de NiO , sinterizadas a diferentes temperaturas	95
Figura 4.35 – Comportamento do $\ln R$ em função de $1/T$ para as amostras contendo 70% de NiO e sinterizadas a diferentes temperaturas	96
Figura 4.36 – Curvas de R e $\ln R$ em função de T e $1/T$ respectivamente, para a composição de 90% de NiO , sinterizadas a diferentes temperaturas	98
Figura 4.37 – Curvas de R e $\ln R$ em função de T e $1/T$ respectivamente para a amostra 100% de NiO , sinterizadas a diferentes temperaturas	99
Figura 4.38 – Representação esquemática dos óxidos de NiO e CoO puros com vacâncias catiônica em suas estruturas cristalinas	105

Figura 4.39 – Esquema representativo do processo de condução de cargas nos óxidos do tipo p	106
Figura 4.40 – Representação esquemática das misturas do NiO e do CoO com vacâncias catiônicas em suas estruturas cristalinas	107

1 INTRODUÇÃO

Os sensoriamentos de grandezas físicas são partes integrantes de sistemas de controle, proteção e medição, que participam cada vez mais do mundo moderno; seja na indústria em geral, na medicina em aparelhos de uso doméstico, no dia-a-dia do ser humano, ou seja, em todas as áreas da atividade humana que se utiliza de tais grandezas. O sensoriamento de temperatura, por exemplo, está presente em muitos ambientes domésticos através do termômetro de bulbo pendurado na parede. Em determinadas situações, porém, necessita-se não só da medição da mesma, mas também, da tomada de algum tipo de ação baseada nela, sendo necessário assim, um dispositivo que permita a conexão com um sistema eletrônico, por exemplo, para a realização da ação, tal como controle ou proteção. Um sensor cabível neste caso é o termistor.

Os termistores são semicondutores cuja resistência elétrica varia com a sua própria temperatura. Há termistores cuja resistência elétrica aumenta com a elevação da temperatura da sua estrutura, os PTC; e termistores com o efeito contrário, ou seja, cuja resistência elétrica diminui com a elevação da temperatura da sua estrutura, os NTC. Em geral são feitos de óxidos sinterizados de níquel, cobalto, cobre, ou manganês, com capacidade de trabalhar com potências desde microwatts até 25 W, apresentando resistências desde poucos ohms até 100M Ω , que podem ser conectados em arranjos série e/ou paralelo. São quimicamente estáveis e por sua larga faixa de características podem ser utilizados na indústria, em aplicações ao consumidor, em aparelhos domésticos, em aplicações laboratoriais, na medicina, na área da comunicação, em aplicações científicas e até na área nuclear. Os termistores seguem as especificações da norma MIL-T-23648.¹

Entre as várias aplicações dos NTC cita-se uma possibilidade na informática. Os dispositivos de discos rígidos de computadores têm sua confiabilidade dependente da temperatura. Com o excessivo aumento desta, pode haver perda de dados destes componentes. Com a monitoração da

temperatura através de termistores, acima de 55°C na maioria das vezes haverá o acionamento de um ventilador, redução da atividade do dispositivo ou desligamento do mesmo.

Na medicina pode-se usar um termistor no diagnóstico de doenças do coração, através da medição do fluxo sanguíneo que deixa o mesmo. Esta medição envolve a determinação da temperatura do referido fluxo sanguíneo, por meio de um termistor. Trata-se de uma medição indireta, que no final, visa determinar a concentração de O_2 e outros nutrientes celulares, que denunciarão a presença ou não de doenças cardíacas.²

A primeira evidência do comportamento de um NTC foi registrada em 21 de fevereiro de 1833 por Michael Faraday, com a observação da resistência de sulfeto de prata, Ag_2S , que diminuía com o aumento da temperatura. Muita pesquisa tem sido dedicada ao entendimento dos fatores que controlam a estabilidade das cerâmicas do tipo NTC e ao desenvolvimento de materiais que podem suportar altas temperaturas e condições ambientais rigorosas.³

Apesar de haver um grande número de termistores oferecidos por fabricantes de produtos eletrocerâmicos, há um pequeno número de estruturas cristalinas que podem variar na sua composição e nas suas condições de processamento, que apresentem um comportamento efetivo na variação da sua resistência elétrica com a temperatura.³

Os termistores podem apresentar acentuada sensibilidade, o que possibilita o controle e a medição de temperaturas precisas a um baixo custo. Apresentam também, uma larga faixa de valores de resistência elétrica. Isto evita a necessidade de compensação na medição remota de temperatura a dois condutores, pois, a resistência elétrica deste torna-se desprezível diante da resistência elétrica do termistor. Além disso, os termistores podem ser fabricados em uma larga variedade de tamanhos e formas, como disco, argola, bastão e ponteira selada em vidro.⁴

Muitos destes sensores utilizados para medidas de temperatura entre ambiente até 350 °C empregam misturas de óxidos a base de níquel, cobalto,

manganês, entre outros elementos químicos; formando sistemas ternários em sua grande maioria. Este trabalho tem como objetivo a caracterização e o desenvolvimento de um sensor de temperatura binário, à base de óxidos de níquel e de cobalto, com características termistoras e com coeficiente negativo de temperatura. Para tanto, será estudado várias composições de óxidos de cobalto e níquel e sinterizados a diferentes temperaturas para obter a composição que apresentar a melhor curva de resistência elétrica em função da temperatura. Isto é, a curva com maior extensão linear entre a resistência e a variação da temperatura e com a maior sensibilidade térmica neste intervalo, o que poderá se traduzir em um sensor com características elétricas compatíveis com os existentes no mercado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 TERMISTOR – NTC E PTC

O termistor é um componente cuja resistência elétrica entre seus terminais tem relação com a temperatura e com a sua estrutura, ou seja, é um resistor cuja resistência elétrica varia de acordo com a temperatura do mesmo. Não se trata de um dispositivo de junção, como no caso dos diodos semicondutores, mas sim, uma mistura de óxidos de cobalto, níquel, estrôncio ou manganês, ou ainda, podem ser formados por Germânio (Ge) ou Silício (Si). De acordo com o composto utilizado na confecção do termistor, este terá coeficiente de temperatura positivo (*positive temperature coefficient* - PTC) ou negativo (*negative temperature coefficient* - NTC).⁵

Na figura 2.1(a), as curvas “a”, “b” e “c” referem-se à termistores do tipo NTC. Verifica-se pelas mesmas que com o aumento da temperatura ocorre à redução da resistência elétrica do termistor.⁶

A figura 2.1(b), mostra uma curva real de um termistor formado por 50% de NiO e 50% de Co_3O_4 .⁷

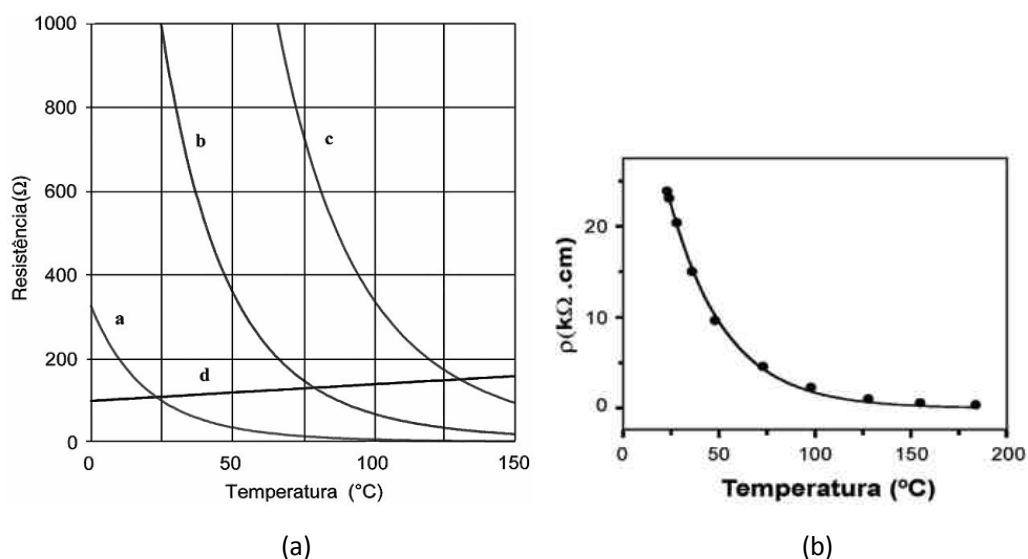


Figura 2.1 - Curvas de termistores do tipo NTC
Fonte: 6, figura (a) e 7, figura (b)

Na figura 2.1(a) a variável dependente é dada em ohms, ou seja, representa a resistência elétrica do componente em função de sua temperatura. Na figura 2.1(b) tal variável é dada em termos de resistividade elétrica.

A figura 2.2 mostra um termistor do tipo NTC em forma de disco.

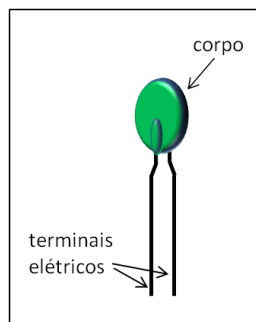


Figura 2.2 - Termistor tipo NTC

Os termistores com este formato é comumente encontrado no comércio de componentes eletrônicos.

2.2 CERÂMICAS TERMISTORAS

O campo dos materiais cerâmicos é formado por uma variedade de compostos, que geram vários tipos de produtos, utilizados em engenharia dos materiais. Têm-se como exemplos, os vidros, materiais dielétricos de alta frequência, materiais magnéticos, abrasivos, refratários, produtos argilosos pesados, esmaltes e cerâmica branca. Os componentes utilizados nestes materiais podem ser considerados, a partir da tabela periódica dos elementos, que de forma geral, dividem-se em duas categorias: materiais metálicos e não metálicos. Os átomos dos metais apresentam facilidade para perderem os seus elétrons de valência, tornando-se íons positivos. Inversamente, os átomos dos elementos não metálicos têm maior dificuldade de perder seus elétrons de valência. Desta forma aceitarão ou compartilharão elétrons adicionais.⁸

Um material cerâmico policristalino é geralmente um sistema complexo formado por cristalitos, contornos de grãos e poros. Ainda, fases secundárias, defeitos estruturais e uma composição não homogênea podem estar presentes. Todos estes parâmetros microestruturais interferem diretamente nas propriedades elétricas, dielétricas e mecânicas dos materiais cerâmicos. Assim, foi possível durante as últimas décadas determinarem as propriedades dos materiais cerâmicos a partir da utilização adequada das suas propriedades físicas e químicas.⁹

O controle da microestrutura de um material cerâmico tem como objetivo produzir propriedades importantes, do ponto de vista da pesquisa em cerâmica. A microestrutura cerâmica está intimamente relacionada com o processamento cerâmico, com os dopantes e com a matéria-prima.⁹

Compostos como o MgO e o BaTiO₃ apresentam estrutura relativamente simples, o que não ocorre com as argilas e os espinélios, porém, usualmente diz-se que os materiais cerâmicos são formados por compostos de elementos metálicos e não-metálicos. Ainda, alguns compostos são formados por elementos metálicos apenas, enquanto outros contêm somente elementos não-metálicos, sem ocorrer uma divisão rígida entre os dois extremos, permitindo que se estime as propriedades de muitos compostos cerâmicos com referência nas tendências metálicas dos seus componentes.⁸

Os termistores pertencem ao grupo dos semicondutores. Até uma determinada temperatura comportam-se como isolantes, porém, em temperaturas suficientemente elevadas, lacunas (falta de elétrons) são geradas, e um número significativo de elétrons de valência apresentará energia suficiente para transferirem-se para a banda de condução, o que proporciona um aumento na sua condutividade elétrica.¹⁰

2.3 BANDAS DE ENERGIA

Uma das teorias de maior sucesso para explicar uma grande variedade de propriedades óticas e elétricas nos sólidos é a teoria de bandas dos sólidos. Trata-se de uma teoria que considera a formação de novos níveis de energia quando da aproximação de átomos para a formação dos materiais. Por exemplo, a interação entre dois átomos de hidrogênio gera dois orbitais. A interação das funções de onda de aproximadamente 10^{23} átomos em um sólido dá origem às bandas de energia. Assim, ocorre uma expansão dos níveis de energia de um orbital, que se desenvolve dentro de cada conjunto de orbitais. Existe uma separação entre o mais alto orbital molecular ocupado e o mais baixo orbital molecular não ocupado, chamado de barreira de energia ou *band gap*.¹¹

A figura 2.2 apresenta uma estrutura de bandas de energia de um isolador ou de um semicondutor.

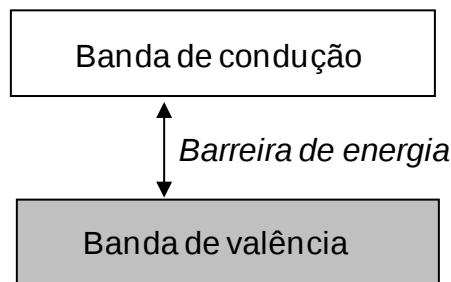


Figura 2.3 - Estrutura de bandas de energia
Adaptado de: 10

A banda de condução está completamente vazia, ao contrário da banda de valência. No caso do semicondutor, a barreira de energia é menor que no caso do isolante.

2.4 MATERIAIS SEMICONDUTORES

As cerâmicas que possuem ligações mistas têm seu emprego como dispositivos semicondutores de acordo com o grau de covalência de suas ligações. Considerando-se o caráter iônico das ligações, o material tem característica de isolante.[10] Os portadores de carga elétrica, ou seja, aquelas cargas ou íons que formarão uma corrente elétrica no material com a aplicação de um campo elétrico, proporcionando aos semicondutores uma base importante para a sua classificação. Se uma cerâmica tem a sua concentração de portadores típica de uma cerâmica pura, ela chama-se semicondutor intrínseco. O óxido de níquel (NiO), intermetálicos como AsGa, PbTe, PbS e os elementos silício (Si), germânio (Ge) e estanho (Sn) são exemplos de semicondutores intrínsecos.¹⁰

Na temperatura de zero Kelvin estes materiais, com ligações covalentes, comportam-se como isolantes, se as suas bandas de valência estiverem totalmente preenchidas. Nas temperaturas maiores, elétrons deslocam-se da banda de valência para a banda de condução, comportando-se como portadores de carga. Ao mesmo tempo, portadores de carga formados pela ausência de elétrons, as lacunas, deslocam-se para a banda de valência, majorando o processo de condução elétrica. Estes materiais apresentam resistividade com um coeficiente negativo de temperatura. A semicondutividade pode também ser alcançada pela adição controlada de impurezas a um material. Tal material chama-se de semicondutor extrínseco.¹⁰

A adição de impurezas, também chamada de dopagem do material intrínseco, é utilizada porque o material intrínseco possui resistência elétrica muito alta em temperatura ambiente. Geralmente são utilizados dois tipos de átomos de impurezas como dopantes, com valências de +3 ou +5. Os átomos com valência +3 produzem lacunas na banda de valência. Dois tipos de átomos de impurezas, os chamados dopantes, são usados geralmente, com valências de +3 ou +5. Átomos com valência +3 geram lacunas (ausências de elétrons) na banda de valência. Isto causa uma carga positiva no átomo de valência +3,

onde a carga induzida age como um poço de potencial e eventualmente gera a captura do elétron em órbita. Assim, os íons de valência +3 são chamados também de aceitadores. Tal imperfeição faz aumentar a resistividade à temperatura ambiente, mas, um aumento potencial desta temperatura gerará elétrons livres, diminuindo assim, a resistividade. Isto equivale ao movimento de portadores de carga positiva, cujo material dopado, chama-se semiconductor extrínseco do tipo “p”.

Para este tipo de dopagem são usados átomos dos elementos como o boro (B), alumínio (Al), índio (In) e gálio (Ga).¹⁰

As impurezas de valência +5, como o arsênio (As), antimônio (Sb) e o fósforo (P) acrescentam elétrons extras à banda de condução. Tais íons são chamados de doadores, pois, eles fornecem elétrons ao processo de condução sem afetar as ligações do reticulado. O portador de carga é negativo, sendo o material dopado chamado de semiconductor extrínseco do tipo “n”. O silício (Si) dopado com alumínio (Al) (+3), formando semiconductor do tipo “p” e dopado com fósforo (P) (+5), formando semiconductor do tipo “n” são exemplos de semicondutores extrínsecos.¹⁰

Uma terceira classe de dopante é conhecida como dopante anfótero, ou seja, podem comportar-se como aceitadores ou como doadores de elétrons; como por exemplo, no caso do cobre (Cu), que dependendo do seu grau de ionização pode funcionar como dopante aceitador ou doador no germânio (Ge). Em cerâmicas iônicas, a falta de estequiometria gerada por alguns mecanismos, como deficiência de oxigênio em óxidos, gerada por tratamento térmico ou redução em Al_2O_3 em altas temperaturas, pode também gerar semicondutores extrínsecos.¹⁰

Em geral, os semicondutores apresentam condutividades entre 10^3 a $10^{-9} (\Omega.\text{cm})^{-1}$. Há cerâmicas em que a condução elétrica ocorre mais acentuadamente por íons em comparação com elétrons. As que apresentam condução relativamente rápida são chamadas de condutores de íon rápidos ou eletrólitos sólidos. Apesar de algumas cerâmicas apresentarem condução

iônica em temperatura ambiente, na maioria delas tal condução ocorre em elevadas temperaturas. A condução iônica envolve defeitos pontuais nos cristais iônicos ou características especiais chamadas de túneis. Os defeitos pontuais em cristais iônicos podem se apresentar em dois tipos: os defeitos de Frenkel e os defeitos de Schottky. O primeiro é criado pela remoção e movimento de um íon para uma posição intersticial, para produzir um par de vacâncias - interstício. O último é um grupo de vacâncias ânion-cátion. No caso do NaCl, um número igual de vacâncias de ânions e cátions é necessário para ter-se a neutralidade elétrica, enquanto que no MgCl_2 , duas vacâncias de íons Cl^- são necessárias para cada vacância de Mg^{2+} . Os mecanismos que geram a condutividade elétrica através de íons produzem também transporte de massa pela rede. Assim, a condutividade iônica pode ser medida, entre outros, pelo método de difração de raios X.¹⁰

As cargas elétricas em um material, quando submetidas a um campo elétrico sofrem interação, cujas consequências dependem da liberdade que tais cargas possuem. Os elétrons ou íons desbalanceados eletronicamente poderão ser transferidos ao longo de uma diferença de potencial, se a estrutura permitir o seu movimento. Para materiais cerâmicos cujas estruturas não permitem a transferência de cargas, ocorre um deslocamento das cargas internas, induzidas na estrutura, quando da presença de um campo eletromagnético. Nos materiais normais, o número de elétrons é neutralizado por número igual de prótons. No caso de um íon, há um desequilíbrio de cargas, tanto em termos positivos quanto negativos. O fato de uma carga elétrica ser transferida de um ponto a outro requer duas condições: que ela seja móvel, ou seja, tenha mobilidade e que esteja sob a ação de um campo elétrico, ou uma diferença de potencial. A mobilidade pode variar de forma intensa se a carga puder ser transportada por quatro mecanismos diferentes, cujos transportadores de carga são: ânions, cátions, elétrons (carga elétrica de $1,6 \times 10^{-9}$ Coulomb) e lacunas, buracos ou vazios eletrônicos. No caso dos semicondutores a transferência de cargas se dá pelos elétrons e lacunas, no interior dos materiais, sendo que a mobilidade depende da posição da carga e

da diferença de potencial elétrico. Com o aumento da temperatura, a energia de ativação é maior, havendo assim a liberação de mais cargas para deslocarem-se. A movimentação de um elétron livre depende de como ele pode atingir um nível mais elevado de energia. Nas cerâmicas estequiométricas a banda de valência está completa, necessitando de uma energia maior do que nos metais, para que o elétron possa transpor a barreira (gap) de energia. Se a barreira de energia for pequena, a energia térmica poderá movimentar o elétron, como mostra a figura 2.4.⁸

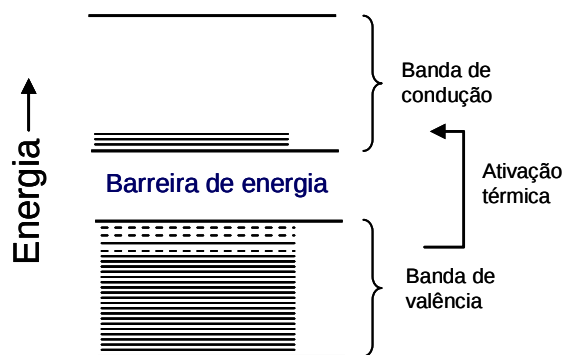


Figura 2.4 - Semicondução intrínseca
Adaptado de: 8

Esta ativação, no caso do NiO cuja estrutura é semelhante à do NaCl, é explicada considerando-se que o arranjo dos íons Ni^{2+} entre os íons O^{2-} é regular em baixas temperaturas. As irregularidades de distribuição dos elétrons introduzem níveis de energia adicionais na barreira ou *gap*. No caso dos elétrons extras estes agem como doadores de cargas negativas, facilmente transportadas para a banda de condução como mostra esquematicamente a figura 2.5.⁸

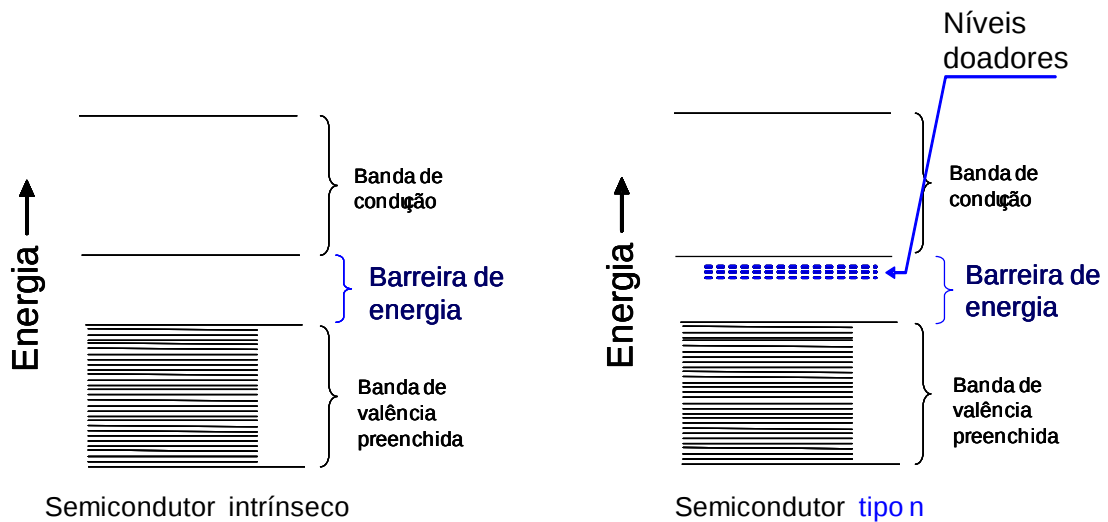


Figura 2.5 - Semicondução intrínseca e extrínseca do tipo n
Adaptado de: 8

No caso das lacunas extras, estas originam níveis aceitadores ou aceptores, para os quais os elétrons podem ser movidos, como mostra esquematicamente a figura 2.6.⁸

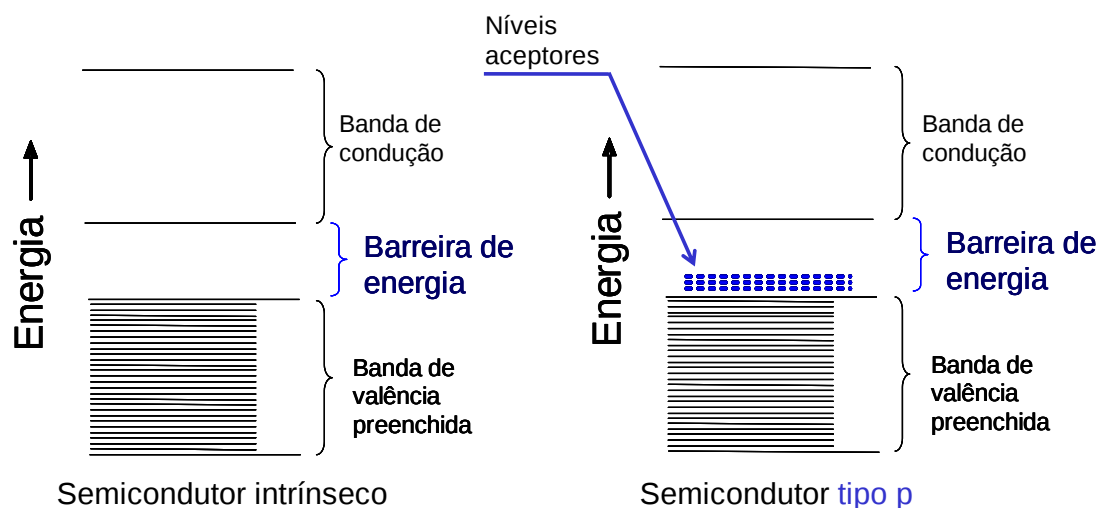


Figura 2.6 - Semicondução intrínseca e extrínseca do tipo p
Adaptado de: 8

Nos materiais cerâmicos ocorre o aumento da condutividade com o aumento da temperatura, pois nesta situação, existe maior difusão iônica e

mais elétrons conseguem chegar à banda de condução. Isto supera a diminuição dos caminhos livres médios, aumentando assim, a condutividade, representada pela equação (1).⁸

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (1)$$

onde:

n = número de transportadores de carga por unidade de volume;

q = carga de cada transportador expressa como $1,6 \times 10^{-19}$ C, e

μ = mobilidade do transportador

Considerando-se a microestrutura, há uma analogia entre condutividade elétrica e térmica. No entanto, um poro ou fenda tem condutividade elétrica nula, sendo que na condutividade térmica, tais defeitos podem transferir calor por convecção ou por radiação.⁸

Em compostos iônicos, tais como os óxidos, a mobilidade dos elétrons é determinada, em grande parte pela sua interação com os modos polares do cristal. Aqui, o elétron induz uma deformação no reticulado que está em sua volta, assim, tendendo a cair, em um poço de potencial. O elétron e a nuvem de polarização em sua volta, são chamados comumente de polaron.¹¹ Um polaron é um defeito em um cristal iônico, formado quando um excesso de carga em um ponto polariza ou distorce o reticulado na sua vizinhança próxima.¹²

2.5 COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE RESISTÊNCIA – TCR

O Coeficiente de Temperatura de Resistência (Temperature Coefficient of Resistance) – TCR, de um semiconductor, é esperado como negativo se os elétrons de condução movem-se na banda de condução. A resistividade ρ depende da temperatura, de acordo com a equação (2):¹³

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \cdot \exp(-E_g / T) \quad (2)$$

A grandeza ρ_{∞} é praticamente independente da temperatura e E_g é uma constante relacionada com a energia necessária para ativar os elétrons de condução. Diferenciando a equação (2) tem-se α .¹³

$$\alpha = (1/\rho) \cdot (d\rho/dT) = -(E_g / T^2) \quad (3)$$

Se o valor de β for grande então o valor do coeficiente de temperatura também o será. Em contrapartida a resistividade será elevada a baixas temperaturas por causa da carência de portadores de carga elétrica, o que se torna uma desvantagem em muitas aplicações práticas.¹³

Há uma grande variedade de materiais a serem usados como NTC, porém, os mais utilizados são formados com base em soluções sólidas de óxidos com a estrutura de espinélio. Combinações de baixas resistividades têm como base o Mn_3O_4 com substituição parcial de manganês (Mn) por níquel (Ni), cobalto (Co) e cobre (Cu). A substituição de níquel (Ni) por manganês (Mn) aumenta a condutividade. O Co^{2+} , Cu^+ e o Cu^{2+} têm efeito similar, mas, a ocupação dos sítios e a carga dos íons são difíceis de ser prevista ou determinada nas misturas mais complexas.¹³

O comportamento de um NTC em carga, ou seja, percorrido por uma corrente elétrica formada por portadores, sofre acréscimo em sua temperatura interna. Grosseiramente, pode-se dizer que a diferença entre a temperatura T do NTC e a temperatura T_0 de seu entorno é proporcional à potência dissipada pelo componente considerado. Neste caso deve-se levar em consideração o tipo de montagem, a forma, o acabamento e as condições ambientes do NTC.¹³

O Coeficiente de Temperatura de Resistência - TCR do material no qual as propriedades do volume de portadores de carga transportados são

controladas está relacionado com a geração de portadores de carga elétrica e com a mobilidade de portadores de carga elétrica. Geralmente, pelo menos um destes fatores é ativado termicamente, tendo-se para a resistividade a equação (4)¹¹:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E/kT) \quad (4)$$

onde:

E = energia associada ao portador de carga

ρ_0 = resistividade a uma temperatura específica

T = temperatura (K)

k = constante de Boltzmann

Para componentes reais, a resistência R do termistor pode ser escrita na forma da equação (5)¹¹:

$$R = A \cdot \exp(\beta/T) \quad (5)$$

A constante β é chamada de fator beta, cujo valor é E/k. Esta constante pode assumir valores em torno de 3500 K^{-1} , que correspondem a uma energia de ativação de aproximadamente 0,3 eV, mas, não é sempre constante. A constante A está relacionada com as dimensões dos dispositivos cerâmicos, e com a resistividade elétrica do material.¹¹

O Coeficiente de Temperatura de Resistência - TCR também é conhecido como coeficiente alfa (α), que pode ser determinado pela equação (6):

$$\alpha = (1/R) \cdot (dR/dT) \quad (6)$$

Derivando-se a equação (5) em relação à temperatura tem-se outra forma de se representar o coeficiente alfa, de acordo com a equação (7)¹¹:

$$\alpha = - (\beta/T^2) \quad (7)$$

Verifica-se que o coeficiente α fornece a medida da sensibilidade do termistor a uma dada temperatura. Se α for grande, mais portadores de carga elétrica serão gerados com o mesmo aumento de temperatura, comparado a um α menor.

2.6 GRÃO

Pode-se definir grão, em um material cerâmico, como um cristal individual dentro deste material. Em geral possui um contorno irregular, pela sua posição em relação a outros grãos. O tamanho dos grãos pode variar pela ação dos tratamentos térmicos.⁸

Para se medir o diâmetro do grão é comum utilizar-se de um microscópio, que permite a visualização do tamanho do mesmo.⁸

O crescimento do grão ocorre pela ação da energia de interface entre os mesmos. Se um material tem grãos grandes, sua área de interface é menor, tendo assim, menor energia livre de superfície.⁸

A figura 2.7 mostra os grãos e seus contornos em um material cerâmico. Entre alguns grãos pode-se verificar a presença de poros, ou seja, ausência de material cerâmico.¹⁴ Tais poros, como já mencionado, têm condutividade elétrica nula, contribuindo assim, para o aumento da resistência elétrica do sensor.

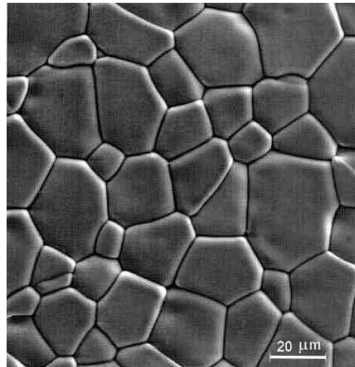


Figura 2.7 – Grãos e poros em material cerâmico
Fonte: 14

Os contornos de grão formam heterogeneidades na composição e na estrutura do material. Heterogeneidades de composição podem aparecer devido a um processo tal como a segregação de impurezas e/ou reações limitadas cineticamente nas vizinhanças dos contornos. Consideram-se diferentes energias individuais de Fermi (E_{FB} e E_{FG}) presentes nas regiões de contorno e no interior dos grãos. Para o seu contato e equilíbrio efetivo com outros grãos, pode-se esperar a formação de regiões de carga espacial e barreiras de potenciais posteriores a este equilíbrio, de acordo com a figura 2.8.¹¹

O símbolo E_{FB} refere-se a um degrau de energia a ser vencido pelo portador dentro do grão, enquanto o símbolo E_{FG} é relativo a um degrau de energia a ser vencido pelo portador para transpor a região de contorno de grão. Os portadores que aparecem logo acima do símbolo E_{FB} formam a região de carga espacial. Tais cargas possuem mobilidade suficiente para deslocarem-se através da região de contorno de grão.

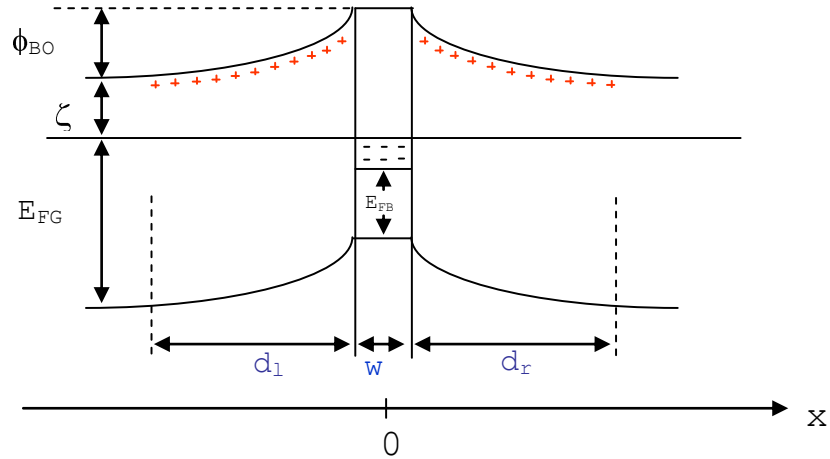


Figura 2.8 - Distribuição de energia espacial na vizinhança de contorno de grão
Fonte: 12

De acordo com a figura 2.7, ϕ_{BO} é a altura da barreira de energia. A largura da camada de carga espacial é representada por d_l e d_r e a diferença entre a energia de Fermi e o nível inferior da banda de condução é representada por ζ . Finalmente, a largura do contorno de grão é representada por w .¹¹

No caso dos termistores com coeficiente positivo de temperatura - PTC, também há uma estreita relação entre o efeito temperatura-resistividade e a microestrutura do material. Nos contornos de grão ocorre a formação de barreiras elétricas dependentes da temperatura. Tais barreiras formam uma camada resistiva que envolve o grão semiconductor, como resultado do balanceamento dos níveis de Fermi. As cargas espaciais superficiais que aparecem nas vizinhanças dos contornos dos grãos resultam do fluxo de elétrons provenientes do interior dos grãos, com destino aos contornos dos grãos. Passando a cerâmica por tratamentos em altas temperaturas, com atmosferas oxidantes ou com baixas taxas de resfriamento, durante o resfriamento da amostra há a segregação de doadores e aceitadores para as imediações dos contornos de grão.¹⁵

2.7 SINTERIZAÇÃO

Na fabricação de produtos cerâmicos há uma fase importante que trata do aquecimento dos mesmos, chamada queima ou sinterização. O objetivo da sinterização é proporcionar a aglomeração das partículas, formando uma massa coerente, desenvolvendo-se assim, microestruturas adequadas. Através da sinterização o produto cerâmico sofre modificações muito significativas, como: redução na área específica total; redução no volume aparente total e aumento na resistência mecânica. Além disso, pode haver mudanças de fases, chegando ao ponto de formar-se líquido. Durante a sinterização ocorre a união das partículas resultando na redução da porosidade. Isto é motivado pela redução da energia total de superfície. Este fenômeno pode ocorrer pelo mecanismo de difusão ao longo dos contornos de grão, entre as partículas e no interior dos grãos. Pode, ainda, acontecer a contração do material, considerando-se que, na presença de fase líquida, em temperaturas elevadas, tem-se o aumento da densificação com a diminuição da viscosidade do líquido. A contração depende do tempo de exposição do material a uma determinada temperatura e da própria temperatura.⁸

Uma queima prolongada reduz a porosidade, mas, aumenta o tamanho do grão e ainda, as propriedades elétricas e eletromagnéticas, por exemplo, dos materiais cerâmicos são muito influenciadas pela natureza dos materiais submetidos à sinterização.⁸

Durante o processamento usual das cerâmicas, pós cristalinos ou não, são compactados e então aquecidos a uma temperatura suficiente para desenvolver propriedades úteis. Durante este processo podem ocorrer mudanças, inicialmente pela decomposição ou pelas transformações de fase em alguma das fases presentes. Com o aquecimento, três mudanças principais ocorrem usualmente. Há um aumento no tamanho de grão, há uma mudança no formato do poro, há uma mudança no tamanho e número dos poros, normalmente para gerar uma porosidade decrescente. Em muitas cerâmicas

podem ocorrer reações de estado sólido formando novas fases, transformações polimórficas, decomposições de compostos cristalinos para formar fases novas ou gases e uma variedade de outras mudanças nas quais são normalmente de grande importância em casos particulares, mas, não essenciais para a maioria dos eventos.¹⁶

2.7.1 Recristalização e crescimento de grão

Os termos supracitados são referenciados de maneira geral, e não clara, em muitos textos na literatura da área da cerâmica. Eles têm sido usados, algumas vezes, para se referir as mudanças de fases, sinterização e precipitação, que produzirão mudanças na microestrutura. Desta forma, três processos, totalmente distintos, serão considerados:

- a) a recristalização primária, que é o processo pelo qual a nucleação e o crescimento de uma nova geração de grãos, livres de tensões mecânicas, ocorrem em uma matriz deformada plasticamente;
- b) o crescimento de grãos, que é o processo pelo qual a média de tamanho de grãos de material livre ou quase livre de tensão mecânica aumenta continuamente durante o aquecimento, sem mudança na distribuição de tamanho de grão;
- c) a recristalização secundária, algumas vezes chamada de crescimento de grãos descontínuo ou anormal, é o processo pelo qual poucos grãos grandes são nucleados e crescem à custa de uma matriz com grãos pequenos, mas, livres de tensões mecânicas.¹⁶

Todos estes processos ocorrem em materiais cerâmicos.

As mudanças que ocorrem durante o processo de aquecimento estão relacionadas com variações no tamanho e forma do grão, mudanças na forma do poro e mudanças no tamanho do poro.

Um pó compacto, antes de ser aquecido, é composto de grãos individuais separados por poros, estes numa quantidade que pode ir de 25% a 60% em volume, dependendo do material utilizado e do método de processamento utilizado. Para maximizar propriedades como resistência mecânica, translucidez e condutividade térmica, é importante eliminar-se tanto quanto possível esta porosidade. Para algumas outras aplicações pode ser importante intensificar tal procedimento sem diminuir a permeabilidade a gases. Estes resultados são obtidos durante o aquecimento, pela transferência de material de uma parte da estrutura para a outra. Os tipos de mudanças possíveis são mostrados na figura 2.9.¹⁶

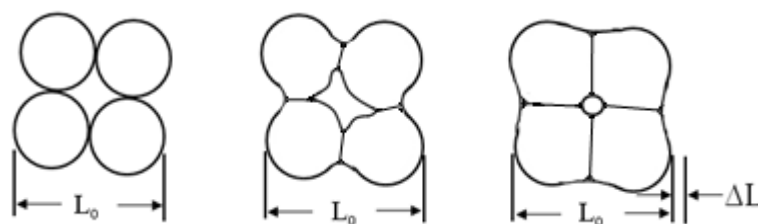


Figura 2.9 - Formação e mudança de um poro
Adaptado de: 16

Os poros inicialmente presentes podem mudar de forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudar em tamanho. Entretanto, mais comumente ambos, tamanho e forma dos poros mudam durante o processo de aquecimento, os poros tornando-se mais esféricos e menores com a continuação do aquecimento.¹⁶

2.7.2 Densificação

A mudança na energia livre que ocasiona densificação está ligada com a diminuição na área superficial e a redução da energia livre de superfície pela eliminação de interfaces entre sólido-vapor. Isto geralmente acontece com a formação de interfaces nova entre sólido-sólido, porém de energia reduzida.¹⁶

2.7.3 Evaporação-condensação

Durante o processo de sinterização há uma tendência para a transferência de material por causa das diferenças na curvatura de superfície e consequentemente das diferenças nas pressões de vapor em várias partes do material. A transferência de material, desta forma, é importante somente em alguns sistemas; entretanto, é o mais simples processo de sinterização para ser tratado quantitativamente.¹⁶ Considerando-se o estágio inicial deste processo em que o pó compactado está começando a ser sinterizado e a interação entre duas partículas adjacentes, na superfície da partícula há um raio de curvatura positivo tal que a pressão de vapor é um pouco maior do que seria caso se tratasse de uma superfície plana. Contudo, exatamente na junção entre partículas há um “pescoço” com um pequeno raio de curvatura negativo e uma pressão de vapor com uma magnitude menor do que a da própria partícula. A diferença entre a pressão de vapor da região do pescoço e da superfície da partícula tende a transferir material para dentro da área do pescoço. Se considerarem-se as mudanças na estrutura que ocorrem durante este processo verifica-se que a distância entre centros de partículas esféricas não é afetado pela transferência de material da superfície da partícula para o pescoço entre as partículas. Isto é, a retração total de uma fileira de partículas ou de um conjunto compacto de partículas não é afetada pela transferência de material na fase de vapor e somente a forma dos poros é alterada. Esta alteração pode ter um efeito considerável nas propriedades do material, mas, não na densidade do mesmo. Além disso, as principais variáveis que influenciam a taxa de mudança de forma do poro através deste processo, é o raio inicial da partícula e a pressão de vapor. Considerando que a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura, o processo de sinterização na fase de vapor é muito dependente da temperatura. Outras variáveis são geralmente difíceis de controlar e são fortemente dependentes das condições de uso do material. A diferença na energia livre ou no potencial químico entre a área do pescoço e a superfície da partícula fornece condições

que permitem a transferência de material pelos meios disponíveis mais rápidos. Se a pressão de vapor é baixa, a transferência de material pode ocorrer mais facilmente pelo processo de estado sólido. Considerando-se que no processo de transferência de material, apresentado na figura 2.10, onde o número (3), representa o transporte de material na forma de vapor, sendo que a matéria pode mover-se da superfície da partícula, do interior da partícula ou do contorno de grão entre partículas. A partir da superfície, pela rede cristalina ou por difusão através do contorno de grão.¹⁶

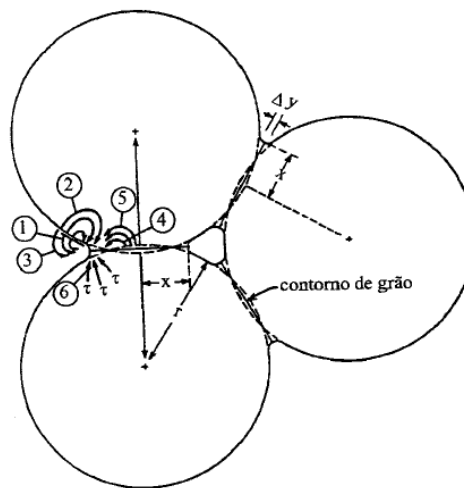


Figura 2.10 – Caminhos alternativos para o transporte de material durante os estágios iniciais da sinterização
Fonte: 16

Os processos considerados, na sua totalidade ou não, dependendo de suas intensidades, irão contribuir de fato para o processo de sinterização desde que cada um seja um método paralelo de redução da energia livre do sistema considerado. Entenda-se por sistema, o material no qual se considera o fenômeno da sinterização. Com o número (1), figura 2.10, tem-se transferência de material por difusão pela superfície; com o número (2), por difusão pela rede cristalina; com o número (4), por difusão pelo contorno de grão; com o número (5) por difusão pela rede cristalina através do contorno de grão e com o número (6) por difusão pela rede cristalina através de discordâncias.¹⁶

2.8 ESTRUTURAS DE ESPINÉLIOS

A estrutura de espinélio tem como base uma sub-rede de oxigênio com empacotamento cúbico de face centrada (CFC), na qual os sítios octaédrais e tetraedrais estão parcialmente preenchidos. Compostos com estequiometria AB_2O_4 nos quais o cátion A é divalente e o cátion B é trivalente frequentemente formam espinélios, tendo-se a distribuição $(AO \cdot B_2O_3)$. A célula unitária de um espinélio que contém oito subcélulas de oxigênio CFC em um arranjo cúbico. A metade dos sítios octaédrais e 1/8 dos sítios tetraedrais estão ocupados. Num espinélio do tipo $MgAl_2O_4$, os cátions B^{3+} ocupam metade dos sítios octaédrais e os cátions A^{2+} ocupam 1/8 dos sítios tetraedrais. A força de ligação do cátion A^{2+} é de 2/4 e do cátion B^{3+} é de 3/6. Cada oxigênio deve estar coordenado com três cátions octaédrais e com um cátion tetraedral. A figura 2.11 mostra esta estrutura em três dimensões.¹⁷

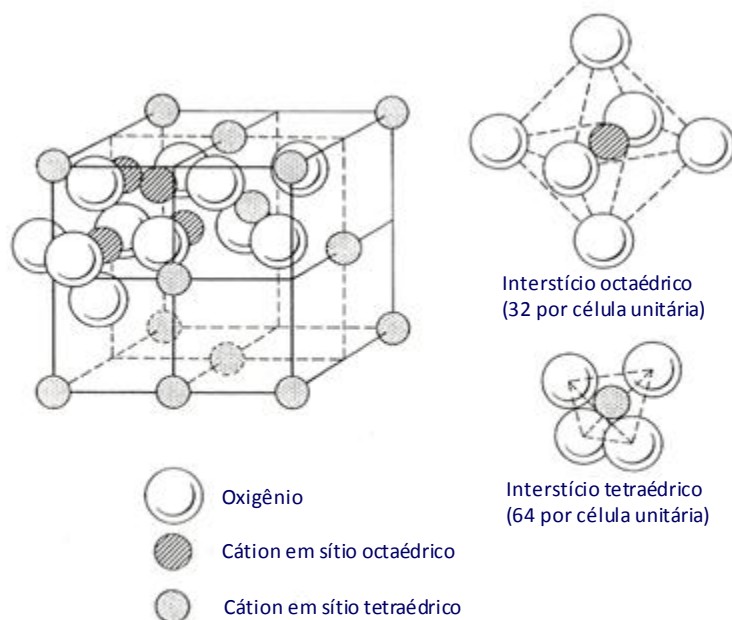


Figura 2.11 - Estrutura de espinélio.
Fonte: 17

Um espinélio inverso, $B(AB)O_4$ possui uma ocupação levemente diferente, na qual metade dos cátions B^{3+} ocupa 1/8 dos sítios tetraedrais e os íons A^{2+} , bem como a outra metade dos íons B^{3+} ocupam posições octaedrais. A maioria dos espinélios quer sejam normais ou inversos são confundidos, em algum grau, pela troca dos cátions A^{2+} e B^{3+} .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 3.1 apresenta um resumo em forma de fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas neste trabalho, as quais serão detalhadas adiante.

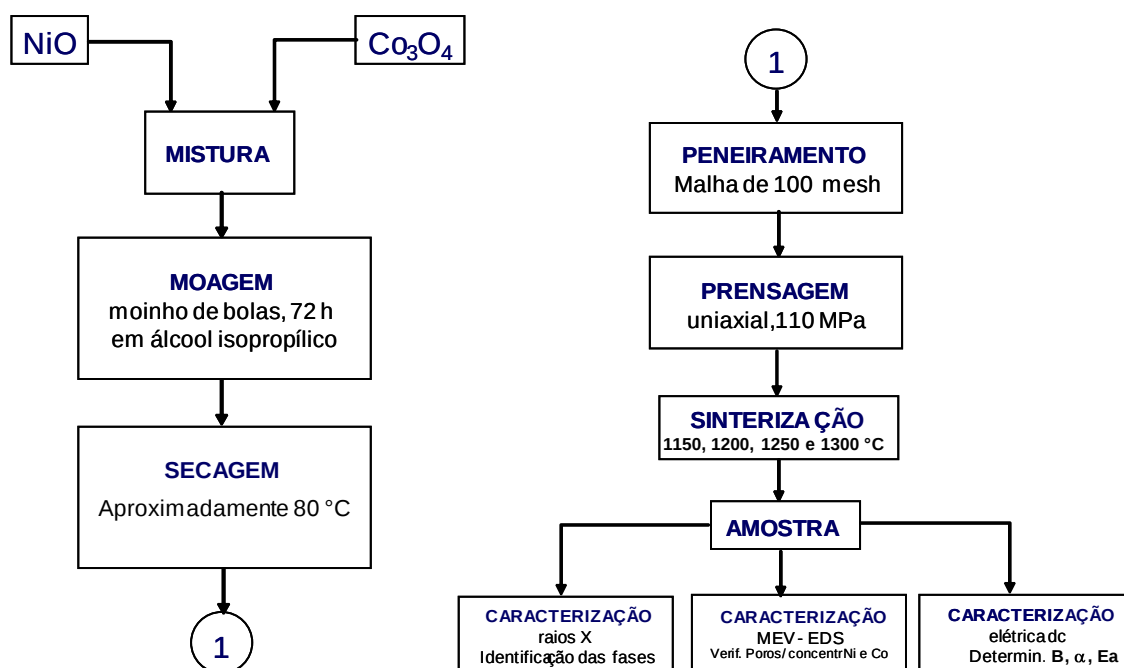


Figura 3.1 – Fluxograma das atividades experimentais

As matérias-primas para a preparação das amostras foram os óxidos de níquel (NiO) e cobalto (Co₃O₄) de procedência Reagen, P.A., na forma de pó. Amostras destes pós foram submetidas à análise de difração de raios X para a verificação de suas estruturas correspondentes.

Inicialmente foram formuladas onze composições, sendo que duas corresponderam às amostras puras (100%) de NiO e Co₃O₄, respectivamente. As outras nove foram preparadas pela mistura destes óxidos via processamento cerâmico, cujas composições são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composições químicas das amostras.

AMOSTRA	NiO (% mol)	Co ₃ O ₄ (% mol)
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	70	30
8	80	20
9	90	10

3.1 PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

Numa máquina gira-moinhos, as composições foram misturadas/moídas por 72 horas em jarros de polietileno de alta densidade (Nalgene) em meio de álcool isopropílico, contendo cilindros de zircônia com agentes de moagem. Numa etapa posterior, o material foi removido e seco em estufa elétrica a 80 °C. O pó seco foi então desaglomerado numa peneira de malha 100 (série Tyler) e armazenado em dessecador.

3.2 CONFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os pós cerâmicos desaglomerados e secos foram compactados sob pressão 110 MPa em um molde de aço-ferramenta com 13 mm de diâmetro utilizando-se uma prensa hidráulica manual marca Bovenau, com capacidade máxima de 10 ton. A figura 3.2 mostra o molde utilizado no processo de conformação juntamente com a cerâmica conformada, indicado pela seta.



Figura 3.2 – Molde com cerâmica conformada

As amostras foram separadas em grupos de 44 unidades, sendo 4 (réplicas) para cada uma das 11 composições apresentadas na Tabela 3.1.

3.3 SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1150°, 1200°, 1250° e 1300°C com patamar de duas horas, empregando-se taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e resfriamento em taxa natural do forno. Utilizou-se um forno elétrico tubular marca Jung, com resistências de carbeto de silício, modelo TC3014. As amostras foram introduzidas na região central do forno, cuja temperatura nesta região foi previamente mapeada. Mesmo assim, por questões de segurança, durante a sinterização a temperatura foi monitorada no interior do tubo por um termopar tipo K, com junta fria, posicionado muito próximo à amostra a ser sinterizada.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Caracterização estrutural e microestrutural

A análise de difração de raios X foi empregada para a identificação das fases presentes após a sinterização. Foi utilizado um equipamento de raios X marca Shimadzu, modelo XRD-6000.

Para a caracterização microestrutural utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com um sistema de microanálise por EDS, marca Shimadzu, modelo SSX-550. A análise microestrutural foi realizada nas amostras fraturadas.

3.4.2 Caracterização elétrica

Foi realizada a caracterização elétrica das amostras para a determinação das curvas de variação da resistência elétrica em função do aumento da temperatura. Para tanto, foi utilizada uma fonte DC, marca Supplier, modelo FCC 100-5. As amostras foram submetidas à aplicação de um potencial elétrico constante de 5,00 V, sendo a variação da corrente DC medida em função do aumento da temperatura (ambiente a 300°C) por um multímetro HP, modelo 34401 A.

Para uma dada temperatura estabilizada foi aplicado o potencial elétrico e medida a corrente nesta temperatura.

É conhecido que fornos do tipo mufla apresentam uma inércia térmica acentuada, mesmo para temperaturas próximas de 300 °C. Devido à necessidade de realizar-se pelo menos 44 ciclos térmicos da temperatura ambiente até 300 °C (onze amostras para quatro temperaturas de sinterização) foi desenvolvido um forno, contendo um porta-amostra, de baixa inércia térmica. Este porta-amostra com forno acoplado pode ser dividido em três partes:

- a) Pequeno suporte cerâmico para a colocação da amostra, eletrodos de cobre e mola para promover pressão constante nos eletrodos que energizam a mesma;

- b) Compartimento de alumínio em forma de caixa, dentro do qual fica a amostra, contendo duas lâmpadas halógenas tubulares de 300 W cada, que funcionam como calefatores;
- c) Fonte de alimentação eletrônica com tensão elétrica de saída ajustável, para controlar a temperatura dos calefatores. A temperatura do interior do forno foi monitorada, próxima da amostra, através de um termopar do tipo K, com junta fria.

A figura 3.3 e a figura 3.4 mostram o referido forno em dois ângulos diferentes.



Figura 3.3 – Forno desenvolvido para o aquecimento das amostras (vista frontal).

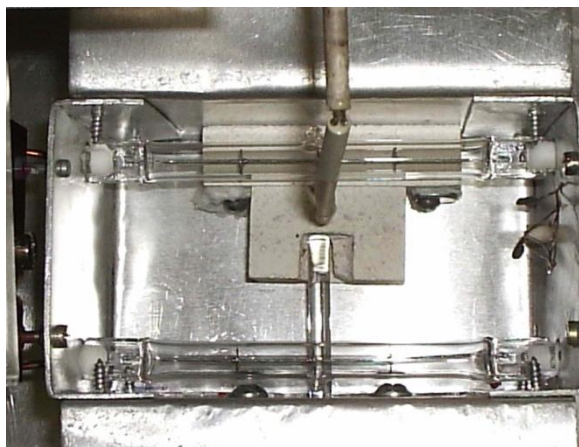


Figura 3.4 – Forno desenvolvido para o aquecimento das amostras (vista superior).

Durante os ensaios este porta-amostra apresentou baixa inércia térmica, comparada aos fornos convencionais. Em ensaios preliminares, registrou-se um intervalo de 35 minutos para a temperatura decrescer de 300°C até aproximadamente 20°C. Com ventilação forçada no compartimento de alumínio, este tempo caiu para 10 minutos. Por outro lado, o aquecimento de aproximadamente 20°C até 300°C, durante o ensaio para medidas elétricas, apresentou um intervalo de tempo de 40 minutos.

3.4.2.1 Metodologia para a determinação dos parâmetros β , α e E_a dos sensores estudados.

Como apresentado no item 2.5, o comportamento da resistividade elétrica dos sensores do tipo NTC é dada pela equação (4).¹¹ Se multiplicados por (I/A) em ambos os lados da equação (4) ter-se-á:

$$\rho(I/A) = \rho_0 \cdot (I/A) \cdot \exp(E/kT) \quad (8)$$

onde (l/A) é o parâmetro geométrico do sensor, sendo l o seu comprimento e A a área da amostra. Neste trabalho o formato das amostras foi do tipo pastilha, onde $l \ll A$ e a área em forma circular. A relação $\rho(l/A)$ fornece a resistência elétrica do material em uma dada temperatura e pode ser medida na unidade de ohm (Ω), através de um multímetro, como foi descrito anteriormente. Desta forma, a equação (4) pode ser expressa em função da variação da resistência elétrica versus a temperatura, considerando-se que o parâmetro (l/A) não varia significativamente com a temperatura. Neste trabalho a variação de temperatura variou entre a temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C. Para este intervalo a variação do parâmetro (l/A) não é significativa, visto que o material cerâmico não apresenta grandes variações dimensionais com o acréscimo da temperatura. Portanto, a equação (4) pode ser expressa como:

$$R = R_0 \cdot \exp(\beta/T) \quad (9)$$

O comportamento da resistência elétrica em função da temperatura, segundo a equação (9), pode ser aplicada em uma determinada região da curva de comportamento NTC (figura 2.1(b)), onde β é constante. Para verificar o intervalo de temperatura onde β é constante, aplicou-se $\ln$ em ambos os lados da equação (9), tendo-se:

$$\ln(R) = \ln [R_0 \exp(\beta / T)] \quad (10)$$

resultando em:

$$\ln (R) = \ln (R_0) + \beta/T \quad (11)$$

Para que haja uma variação na resistência de R_0 para R é necessário um acréscimo da temperatura de T_0 para T , onde $T \gg T_0$, então:

$$\ln(R) = \ln(R_0) + \beta/(T - T_0)$$

$$\ln(R) - \ln(R_0) = \beta/(T - T_0) \quad (12)$$

Desta forma numa representação gráfica de $\ln(R)$ em função de $1/T$, a inclinação da reta corresponde à constante β .

O coeficiente de sensibilidade do termistor (α) foi determinado pela equação (7), sendo que o valor da temperatura T foi utilizado a de 120°C (393 K), visto que todas as amostras ensaiadas apresentaram uma única inclinação para a constante termistora β na representação entre $\ln R$ versus $1/T$.

A determinação da energia de ativação do processo de condução eletrônico foi utilizada a expressão:

$$\beta = E_a/k \quad (13)$$

portanto, a E_a foi calculada como sendo:

$$E_a = k \cdot \beta \quad \text{em [eV]}. \quad (14)$$

sendo k igual a $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K

3.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS PASTILHAS

Para a determinação das densidades das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas, foi utilizado o método de Arquimedes¹⁸ para o cálculo da densidade aparente. De acordo com este método, o cálculo desta densidade pode ser obtido através da expressão:

$$d_{ap} = [(m_s)/(m_u - m_i)] \times \mu_{a26^\circ C} \quad (15)$$

onde:

d_{ap} densidade aparente das amostras em g/cm³;

m_s é a massa em gramas da pastilha seca;

m_u é a massa em gramas da pastilha úmida;

m_i é a massa em gramas da pastilha imersa em água;

$\mu_{a26^\circ C}$ é a densidade da água a 26 °C em g/cm³, temperatura registrada durante as medições das massas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

Nesta etapa do trabalho serão discutidos os resultados da caracterização estrutural realizada por difração de raios X das amostras dos óxidos puros e sinterizados relativos às composições apresentadas na tabela 3.1.

A figura 4.1 apresenta o difratograma do pó de NiO puro, utilizado como material de partida e o pó do NiO após sinterização, para 2 horas de patamar a 1150 °C.

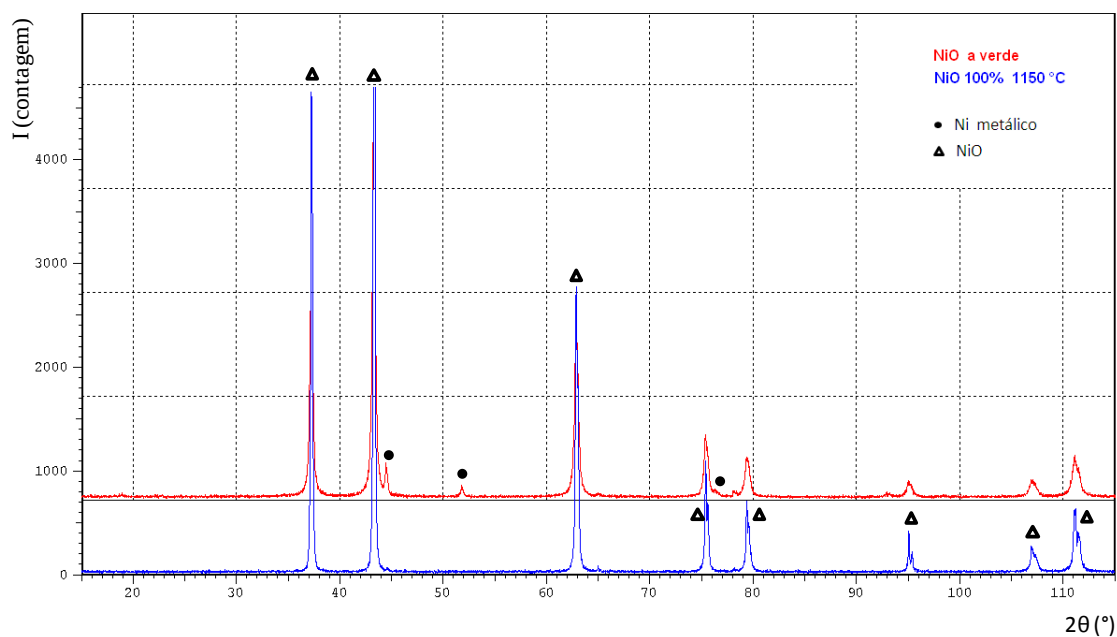


Figura 4.1 - Difratogramas de raios X do pó de NiO.
a) em vermelho (amostra a verde).
b) em azul (amostra sinterizada a 1150 °C).

O difratograma do NiO à verde (em vermelho) apresenta três picos nas posições 2θ , iguais a $44,28^\circ$; $51,82^\circ$ e $76,32^\circ$ correspondente à fase do níquel metálico associado à fase principal de óxido de níquel (NiO). De acordo com a ficha do banco de dados cristalográficos, base de dados do JCPDS, o níquel metálico caracterizado apresenta estrutura cúbica, ficha 87-0712.

Após a sinterização a 1150 °C observa-se que os picos associados ao níquel metálico desapareceram devido ao processo de oxidação do pó metálico. A fase NiO (em azul) é caracterizada pela presença do pico de maior intensidade (100%) em $2\theta = 43,30^\circ$, e por outros picos principais em $2\theta = 37,26^\circ$ e $2\theta = 62,90^\circ$ e por outros picos secundários. Esta fase corresponde à ficha 47-1049 catalogada na base de dados JCPDS. Trata-se de NiO com estrutura cristalina cúbica de face centrada (“*Bunckenite*”). Outra observação importante da figura 4.1 é que devido ao processo de sinterização a 1150 °C, os picos da fase NiO tornaram-se mais intensos, indicando um aumento da cristalinidade do material e também a maior concentração de NiO presente, já que todo o Ni metálico foi oxidado no processo. Desta forma, o material de partida apresenta uma mistura de NiO (estrutura cúbica) e níquel metálico (estrutura cúbica), que após as sinterizações nas diferentes temperaturas, passa a apresentar somente óxido de níquel (NiO), como pode ser observado na figura 4.2.

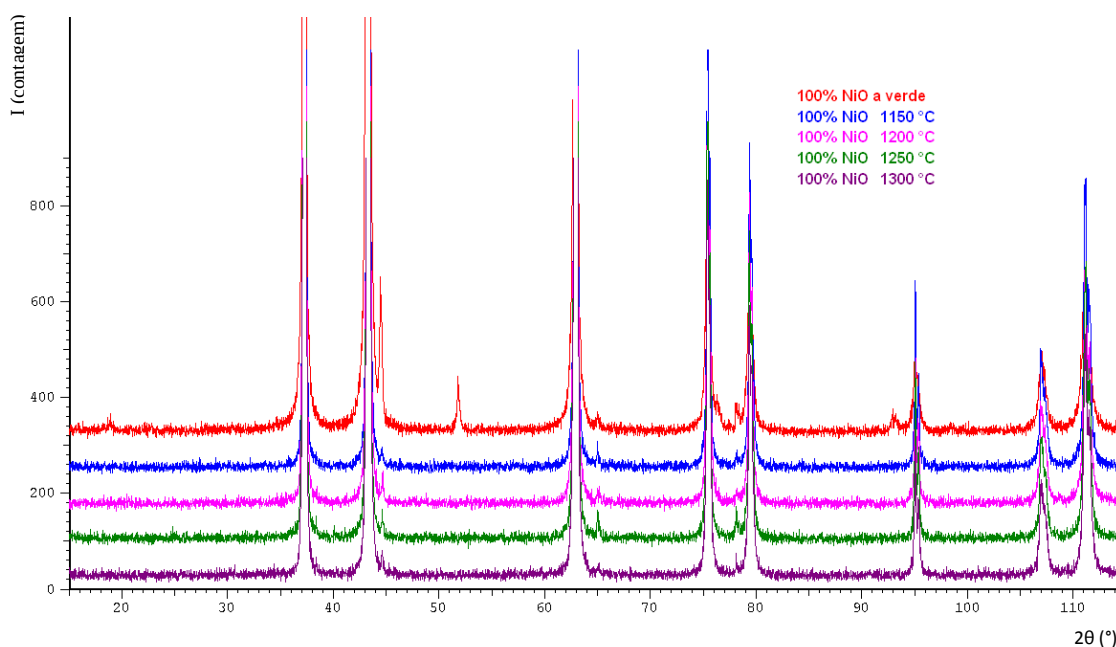


Figura 4.2 – Difratomogramas de raios X do pó de NiO utilizado como material de partida e tratado termicamente a diferentes temperaturas de sinterização.

Os picos dos difratogramas da figura 4.2, após a sinterização em 1200°C, 1250°C e 1300°C, estão relacionados com a mesma estrutura cúbica, referente à ficha 47-1049, com parâmetro de rede $a = 41771 \text{ \AA}$.

A figura 4.3 apresenta o difratograma de raios X do Co_3O_4 utilizado como matéria-prima de partida para a preparação das composições e obtenção dos sensores de temperatura.

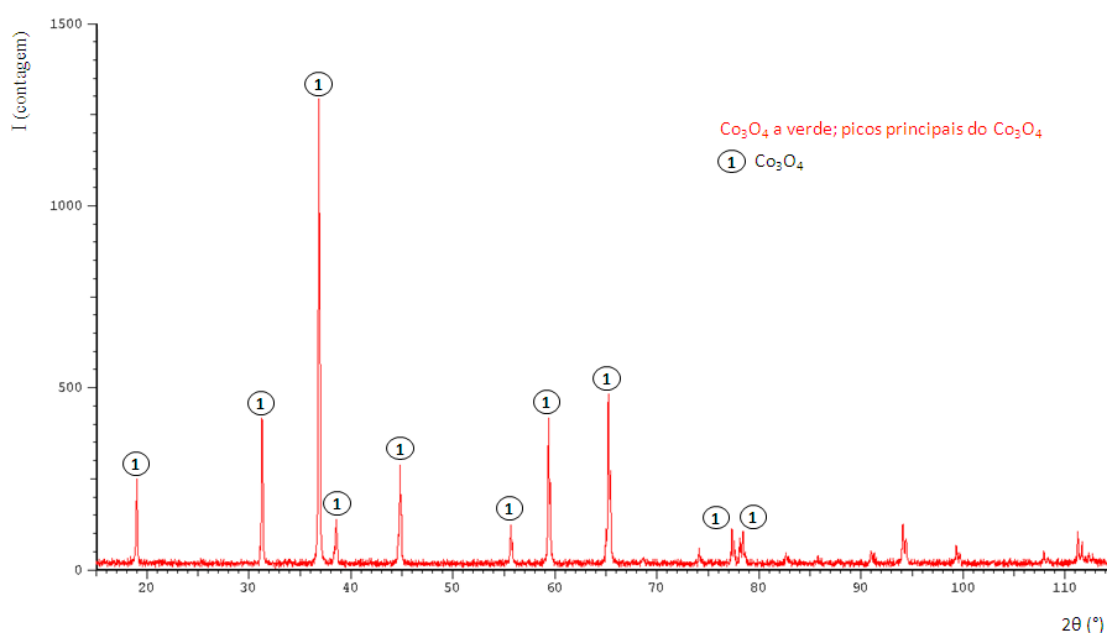


Figura 4.3 – Difratogramas de raios X do óxido Co_3O_4 utilizado como matéria-prima.

Os principais picos caracterizados na figura 4.3 correspondem aos ângulos 2θ iguais a $19,02^\circ$; $31,28^\circ$; $36,84^\circ$ (pico de maior intensidade); $38,56^\circ$; $44,82^\circ$; $55,70^\circ$; $59,38^\circ$; $65,24^\circ$; $77,34^\circ$; $78,42^\circ$. Com base nos dados da JCPDS, estes ângulos de difração são correspondentes a fase Co_3O_4 , caracterizada por possuir estrutura cúbica de face centrada, referente à ficha 73-1701, com valor de parâmetro de rede $a = 8,083 \text{ \AA}$.

Os difratogramas de raios X do Co_3O_4 a verde e sinterizado nas temperaturas de 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C estão apresentados na figura 4.4.

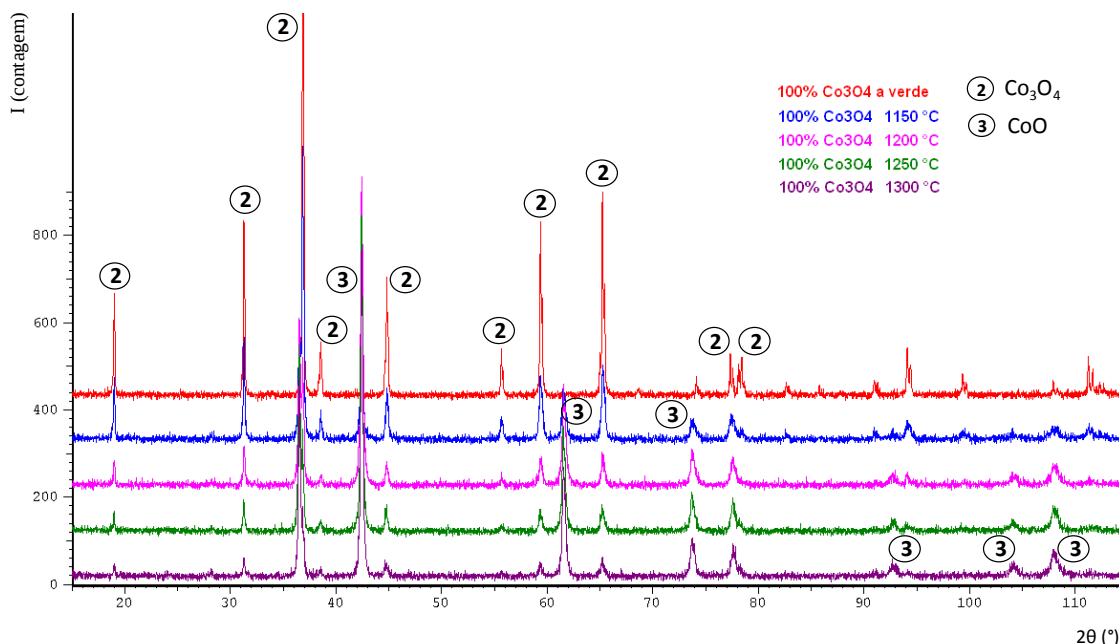
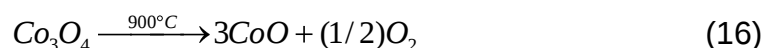


Figura 4.4 – Difratogramas de raios X do Co_3O_4 a verde e sinterizado em diferentes temperaturas.

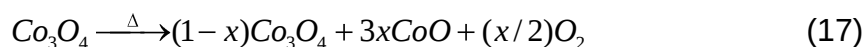
A figura 4.4 mostra claramente que o aumento da temperatura de sinterização (em relação à amostra à verde) apresentou um efeito bastante pronunciado nas características cristalinas do material, o que é evidenciado principalmente pela variação na intensidade dos picos e aparecimento de outra fase cristalina. O difratograma de raios X do Co_3O_4 a verde, analisado anteriormente, encontra-se legendado nesta figura com o número 2. Observa-se, por exemplo, que para os picos com 2θ próximos de 19° , 31° , 36° , 45° , 65° e 77° apresentam uma diminuição nas suas intensidades, com o acréscimo da temperatura de sinterização. Por outro lado, observa-se o aparecimento de um pico de difração de alta intensidade em $61,54^\circ$ a partir da temperatura de 1150°C , aumento na intensidade dos picos de 2θ próximos de 74° e 108° e o surgimento de dois outros picos de baixa intensidade com 2θ próximo de 92° e 104° . Estes picos foram caracterizados pelo aumento em suas intensidades relativas com o aumento da temperatura de sinterização. Os picos do difratograma de raios X do Co_3O_4 sinterizado a 1300°C (figura 4.4)

correspondentes a 2θ iguais a $31,26^\circ$; $42,44^\circ$; $61,52^\circ$; $74,06^\circ$; $77,50^\circ$; $92,72^\circ$; $104,08^\circ$ e $107,96^\circ$, foram analisados e, com base nos dados da JCPDS, estão associados à presença de uma fase de CoO, cúbica de face centrada, com parâmetro de rede $a = 4,2612 \text{ \AA}$ (ficha 48-1719).

É conhecido na literatura¹⁹, que o Co_3O_4 sofre decomposição térmica acima de 900°C , segundo a reação:



A transformação de fase de Co_3O_4 para CoO, a altas temperaturas, apresenta uma variação de energia livre de Gibbs negativa, indicando que a reação de decomposição do Co_3O_4 é um processo termodinamicamente espontâneo²⁰. Como o processo de sinterização do Co_3O_4 , no presente trabalho, foi realizado em temperaturas acima de 900°C , verificou-se a decomposição térmica prevista pela reação descrita acima, em todas as temperaturas estudadas, ou seja, 1150°C , 1200°C , 1250°C e 1300°C , como observado nos difratogramas de raios X da figura 4.4. Verificou-se também que a intensidade dos picos relativos à fase CoO aumentou com a temperatura de sinterização, indicando uma decomposição mais efetiva em temperaturas mais altas, contudo, o processo de decomposição foi parcial mesmo para a temperatura de 1300°C , no patamar de duas horas de sinterização. Isto pode ser comprovado mais claramente, observando-se os picos relativos à fase Co_3O_4 em 2θ próximo a 31° e 61° , em que se observa uma drástica diminuição em suas intensidades, embora ela permaneça presente na temperatura mais alta de sinterização. Desta forma, durante as sinterizações constata-se a reação de decomposição cujo produto final do processo resulta na coexistência das fases de Co_3O_4 e CoO. Portanto, haverá uma decomposição parcial do Co_3O_4 segundo a reação geral:



Agora serão discutidos os resultados obtidos da caracterização estrutural por difração de raios X das composições binárias resultantes da variação composicional $(100-X)\%\text{NiO} + X\%\text{Co}_3\text{O}_4$, para variações de X iguais a 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% em mol. Estas composições também foram sinterizadas nas temperaturas de 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C. Os difratogramas de raios X obtidos são apresentados nas figuras 4.5 a 4.8, aos quais foram adicionado o espectro do NiO puro sinterizado, com o objetivo de melhor acompanhar as mudanças estruturais em função da variação composicional para cada temperatura de sinterização.

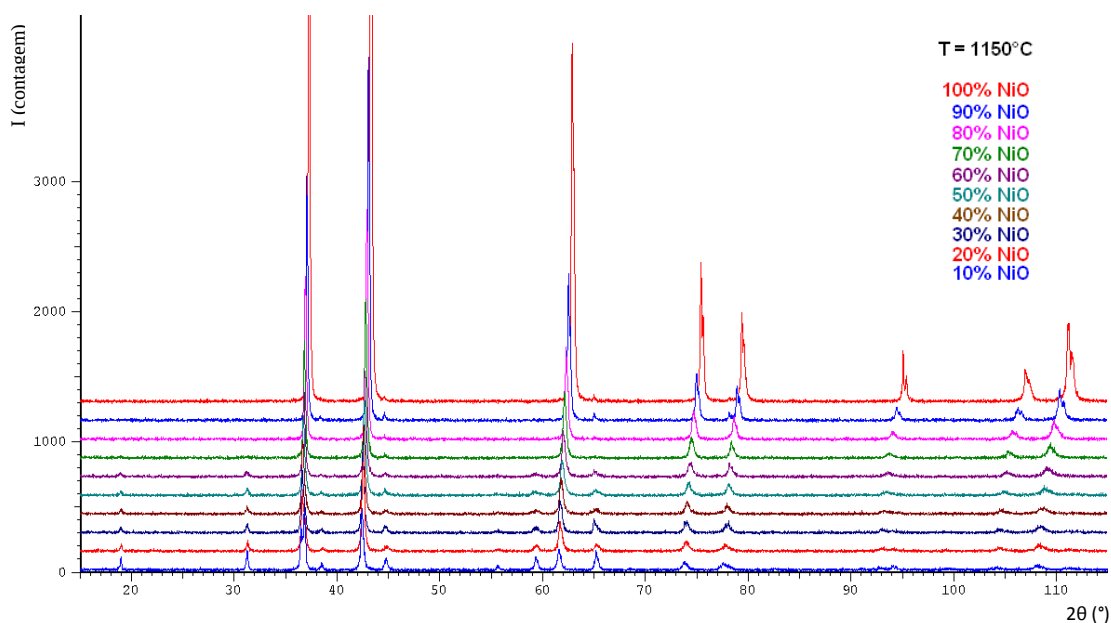


Figura 4.5 – Difratogramas de raios X das composições binárias $(100-X)\%\text{NiO} + X\%\text{Co}_3\text{O}_4$ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1150°C.

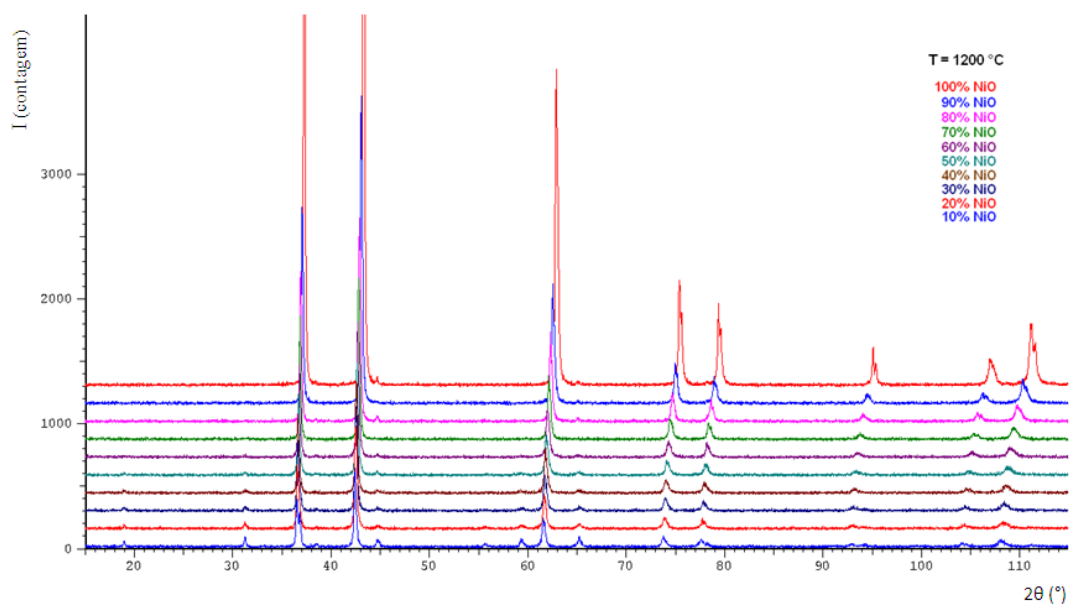


Figura 4.6 – Difratoigramas de raios X das composições binárias $(100-X)\% \text{NiO} + X\% \text{Co}_3\text{O}_4$ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1200°C .

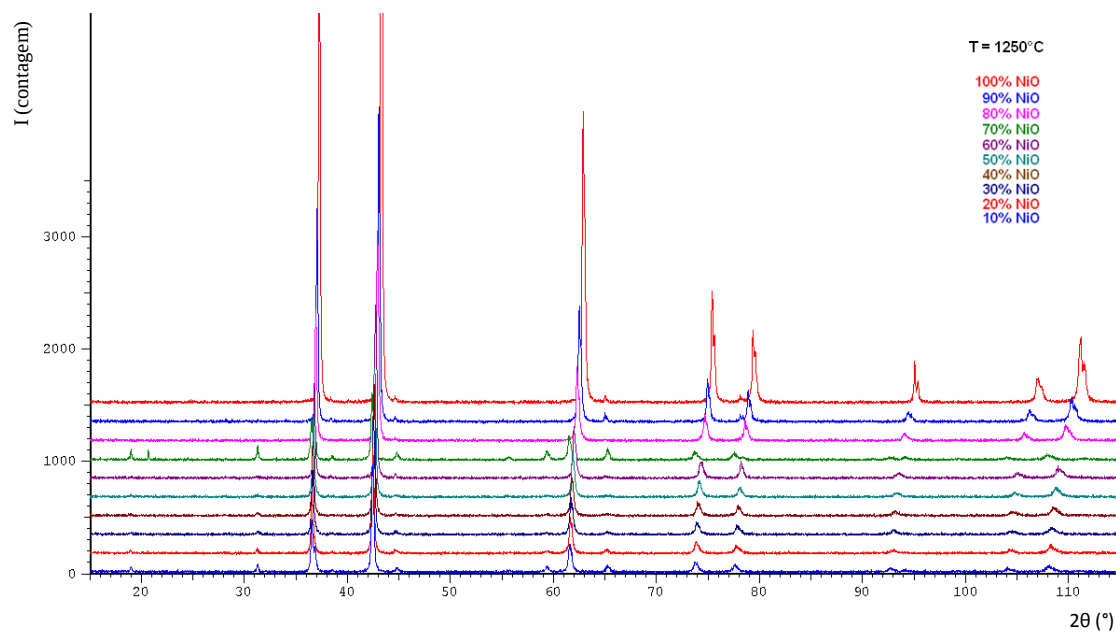


Figura 4.7 – Difratoigramas de raios X das composições binárias $(100-X)\% \text{NiO} + X\% \text{Co}_3\text{O}_4$ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1250°C .

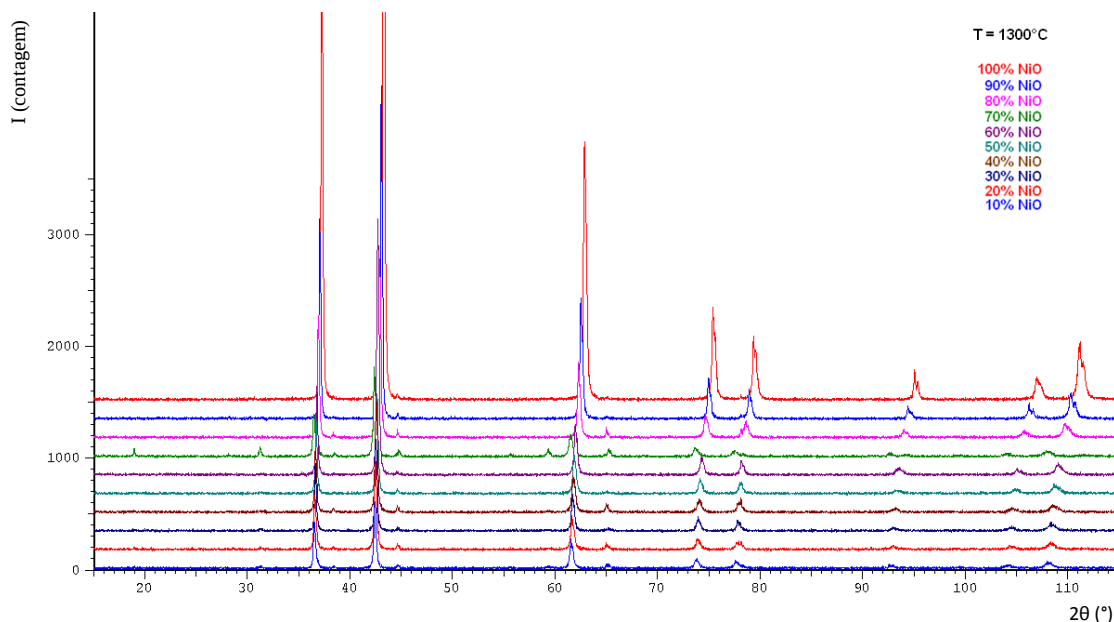


Figura 4.8 – Difrátogramas de raios X das composições binárias $(100-X)\%NiO + X\%Co_3O_4$ para variações de X de 10% a 90% em mol e do NiO puro, sinterizado na temperatura de 1300°C.

Com o acréscimo do óxido de cobalto na mistura, observou-se um deslocamento dos picos relativos à fase NiO para ângulos menores com a diminuição em suas intensidades em ângulos próximos a 74°, 95°, 107° e 111° até a composição correspondente a 60% em mol de NiO e 40% em mol de Co_3O_4 ; sendo que na composição de 60% de NiO observaram-se dois picos de baixa intensidade próximos de 19°, 31°, 37° e 59°, indicando a presença significativa da fase Co_3O_4 . A partir do aumento da quantidade de óxido de cobalto na mistura, isto é, acima de 40% até 90% de Co_3O_4 , observa-se que os picos próximos na região 74°, 94°, 107° e 111° sofreram um pequeno deslocamento para 2θ maiores e que os picos em 2θ próximos de 19° e 31° apresentaram um aumento nas suas intensidades, indicando a existência de maiores concentrações da fase Co_3O_4 e também da fase CoO (pico de maior intensidade em 61,5°). É conhecido na literatura^{21,22}, que o óxido de níquel e o óxido de cobalto formam solução sólida, homogenia para estas temperaturas de sinterização. Devido ao fato, de que os óxidos apresentarem a mesma

estrutura cristalina, isto é, cúbica de face centrada, os raios iônicos do Ni^{+2} de 0,69 Å e do Co^{+2} de 0,65 Å, serem muito próximos e não ter havido a formação de outra fase para a temperatura de sinterização de 1150°C, constatou-se a formação de solução sólida de Co na estrutura do óxido de níquel de 10% a 60% em mol de NiO. Para a composição rica em cobalto ou baixa em níquel, constatou-se a formação de solução sólida de níquel na estrutura do óxido de cobalto. Comportamento semelhante é observado para a sinterização na temperatura de 1200°C (figura 4.6), onde podem ser observados os mesmos deslocamentos e variações nas intensidades de picos nos difratogramas de raios X. Entretanto, os picos de 2θ próximos de 19° e 31°, característicos da presença de fase Co_3O_4 , têm início próximo de 50% NiO até 80% Co_3O_4 .

As tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam o comportamento dos ângulos e das intensidades dos três picos principais do NiO quando adicionado Co_3O_4 e sinterizados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.1 – Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1150°C.

NiO Temperatura de Sinterização 1150 °C						
COMPOSIÇÃO	2 θ (°)			INTENSIDADE (contagem)		
	+	●	▲	+	●	▲
A VERDE 100%	37,24	43,28	62,88	2574	4148	1762
100%	37,26	43,30	62,90	4654	8316	2778
90%	37,08	43,06	62,56	1896	2814	1150
80%	36,94	42,90	62,28	1274	1786	732
70%	36,84	42,80	62,14	924	1244	528
60%	36,78	42,72	62,02	712	830	376
50%	36,74	42,70	61,88	628	746	286
40%	36,70	42,62	61,80	574	704	294
30%	36,60	42,54	61,78	516	708	260
20%	36,66	42,56	61,68	488	704	248
10%	36,82	42,48	61,56	486	488	176

- pico principal
- + Segundo pico mais intenso
- ▲ terceiro pico mais intenso

Tabela 4.2 – Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1200°C.

NiO Temperatura de Sinterização 1200 °C						
COMPOSIÇÃO	2 θ (°)			INTENSIDADE (contagem)		
	+	●	▲	+	●	▲
A VERDE 100%	37,24	43,28	62,88	2574	4148	1762
100%	37,26	43,30	62,92	4438	7958	2556
90%	37,08	43,06	62,54	1596	2482	982
80%	36,92	42,90	62,30	1224	1786	738
70%	36,84	42,84	62,12	1008	1308	532
60%	36,76	42,70	61,98	762	1100	400
50%	36,70	42,66	61,92	652	918	342
40%	36,66	42,60	61,80	646	910	378
30%	36,64	42,56	61,78	580	852	304
20%	36,56	42,52	61,68	472	838	294
10%	36,54	42,46	61,58	396	644	244

- pico principal
- + Segundo pico mais intenso
- ▲ terceiro pico mais intenso

Tabela 4.3 – Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1250°C.

NiO Temperatura de Sinterização 1250 °C						
COMPOSIÇÃO	2 θ (°)			INTENSIDADE (contagem)		
	+	●	▲	+	●	▲
A VERDE 100%	37,24	43,28	62,88	2574	4148	1762
100%	37,26	43,30	62,90	4606	8206	2618
90%	37,06	43,06	62,54	1916	2820	1048
80%	36,96	42,94	62,30	1186	1884	674
70%	36,52	42,40	61,52	386	612	230
60%	36,80	42,78	62,00	858	1556	482
50%	36,70	42,64	61,88	734	1166	418
40%	36,66	42,62	61,76	674	1184	382
30%	36,64	42,56	61,70	590	1088	344
20%	36,56	42,48	61,64	546	894	334
10%	36,54	42,46	61,62	474	978	260

● pico principal
 + Segundo pico mais intenso
 ▲ terceiro pico mais intenso

Tabela 4.4 – Análise dos ângulos e intensidades dos picos do NiO (puro) e na mistura de óxidos contendo Co_3O_4 na temperatura de sinterização de 1300°C.

NiO Temperatura de Sinterização 1300 °C						
COMPOSIÇÃO	2 θ (°)			INTENSIDADE (contagem)		
	+	●	▲	+	●	▲
A VERDE 100%	37,24	43,28	62,88	2574	4148	1762
100%	37,26	43,30	62,92	4112	7666	2332
90%	37,08	43,06	62,52	1808	2994	1102
80%	36,94	42,92	62,30	1112	1614	698
70%	36,50	42,40	61,54	396	822	214
60%	36,78	42,74	62,00	812	2310	468
50%	36,70	42,64	61,90	726	884	360
40%	36,66	42,58	61,74	582	1014	342
30%	36,64	42,54	61,72	620	836	346
20%	36,66	42,54	61,68	504	804	316
10%	36,54	42,46	61,54	422	610	280

● pico principal
 + Segundo pico mais intenso
 ▲ terceiro pico mais intenso

Observa-se na tabela 4.1 que o pico principal do NiO (100%) sinterizado a 1150°C apresenta-se na posição $2\theta = 43,30^\circ$ e intensidade de 8316 contagem. Com a adição de Co_3O_4 na mistura constatou-se que o pico desloca-se para

valores de 2θ menores que o NiO (puro). Após a adição de 90% em mol de Co_3O_4 o valor do pico é observado em $2\theta = 42,48^\circ$, deslocando-se em aproximadamente $0,82^\circ$ e a intensidade caiu para 488 contagem, numa variação de intensidade de 7828 contagem.

A tabela 4.2 apresenta valores próximos para o pico principal onde o deslocamento, para ângulo menor, foi de $0,84^\circ$ e uma diminuição de intensidade de 7314 contagem, no pico principal para a temperatura de 1200°C .

Os resultados das tabelas 4.3 e 4.4 apresentam um comportamento diferenciado do pico principal do NiO quando da adição de Co_3O_4 . Observou-se que os picos deslocaram-se para ângulos menores até a composição de 70% NiO, onde $2\theta = 42,40^\circ$, sendo o mesmo valor para as temperaturas de 1250°C e de 1300°C . Para quantidades de NiO abaixo de 70% NiO observaram-se os deslocamentos dos picos para ângulos superiores, porém, inferior ao do NiO (100%). Na composição de 60% NiO os ângulos 2θ são iguais a $42,78^\circ$ e $42,74^\circ$, para temperaturas de sinterização de 1250°C e 1300°C , respectivamente.

As figuras 4.7 e 4.8 apresentam os difratogramas de raios X obtidos das amostras sinterizadas a 1250°C e 1300°C respectivamente. Observa-se um comportamento análogo aos demais difratogramas, entretanto, para a composição de 70% em mol de NiO, observou-se um conjunto de picos associados à formação de uma fase tipo espinélio, entre o cobalto e o níquel; caracterizada pelo aparecimento de picos diferenciados no difratograma em 2θ iguais a $18,98^\circ$; $31,26^\circ$; $38,50^\circ$; $44,80^\circ$; $55,64^\circ$; $59,38^\circ$; $61,50^\circ$; $65,24^\circ$; $73,70^\circ$; $77,56^\circ$ e $78,08^\circ$, como mostrado em destaque nas figuras 4.9 e 4.10.

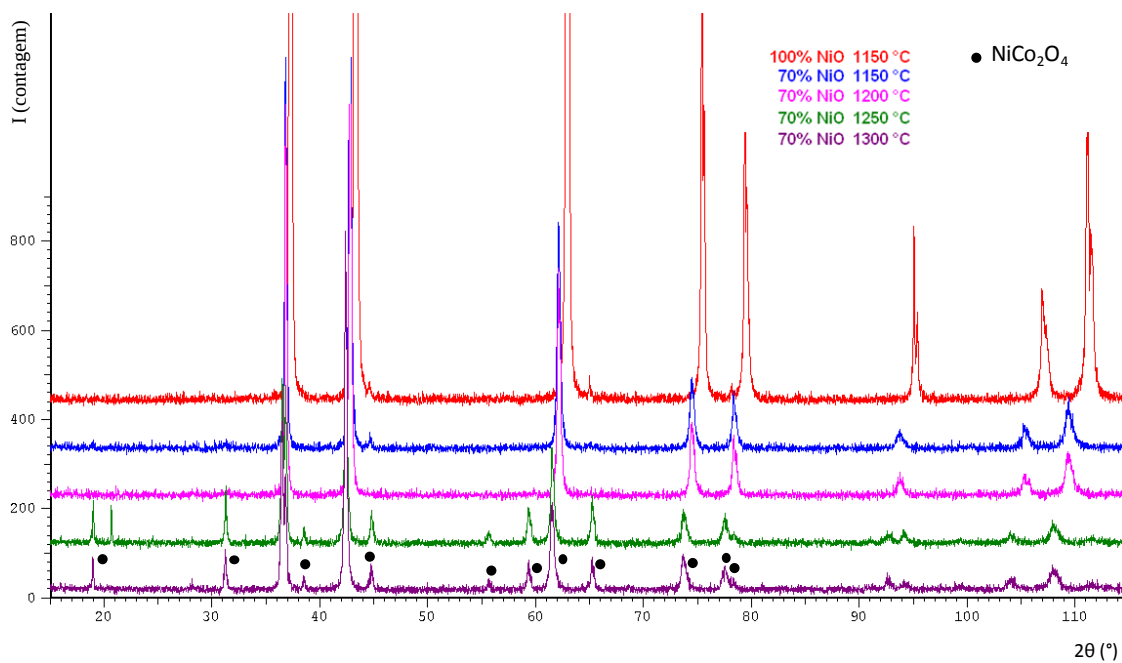


Figura 4.9 – Difratoigramas de raios X da composição 70% NiO – 30% Co_3O_4 em mol, sinterizada a diferentes temperaturas.

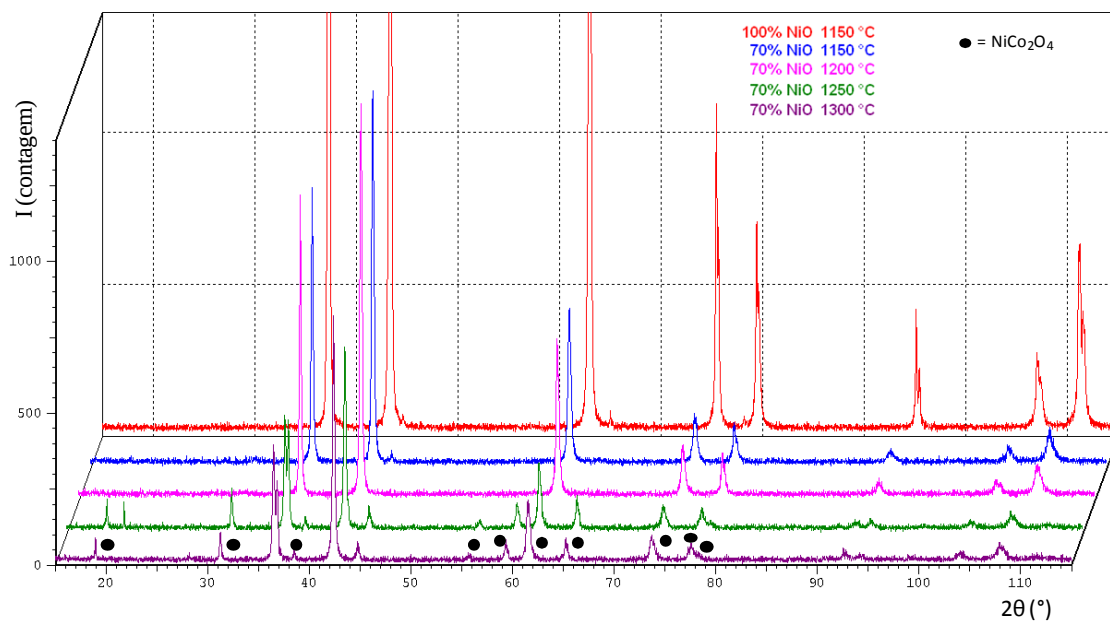


Figura 4.10 – Difratoigramas de raios X da composição 70% NiO – 30% Co_3O_4 em mol, sinterizada a diferentes temperaturas, rotação do eixo Y da figura em 70°.

O Co_3O_4 possui estrutura tipo espinélio normal $\text{Co}^{+2}\text{Co}_2^{+3}\text{O}_4^{-2}$ sendo que o íon Co^{+2} ocupa o sítio tetraédrico na estrutura enquanto o íon Co^{+3} ocupa o sítio octaédrico²³. Como verificado anteriormente através do difratograma de raios X da figura 4.9, na proporção de 70% de NiO + 30% de Co_3O_4 nas temperaturas de 1250°C e 1300°C, foi caracterizado o espinélio NiCo_2O_4 que apresenta estrutura cúbica de face centrada com $a = 8,114 \text{ \AA}$ (JCPDS ficha 73-1702).

Considerando a reação 17, o NiO irá reagir com o Co_3O_4 em altas temperaturas em que o íon Ni^{+2} irá ocupar preferencialmente o sítio tetraédrico da estrutura espinélio substituindo o íon Co^{2+} , segundo a provável reação:



Desta maneira, uma maior quantidade do CoO deverá ser produzido, tal como identificado na figura 4.9. Muitas das posições dos picos relativas à fase NiCo_2O_4 são comuns à fase Co_3O_4 , pois apresentam a mesma estrutura cristalina. Os principais picos que diferenciam o espinélio de níquel correspondem aos ângulos de difração localizados em 2θ iguais a 44,8°, 77,56° e 78,08°. Na figura 4.11 foi feita uma representação gráfica comparativa que mostra a variação do pico de intensidade máxima do NiO em função da adição de Co_3O_4 , nas diferentes temperaturas de sinterização.

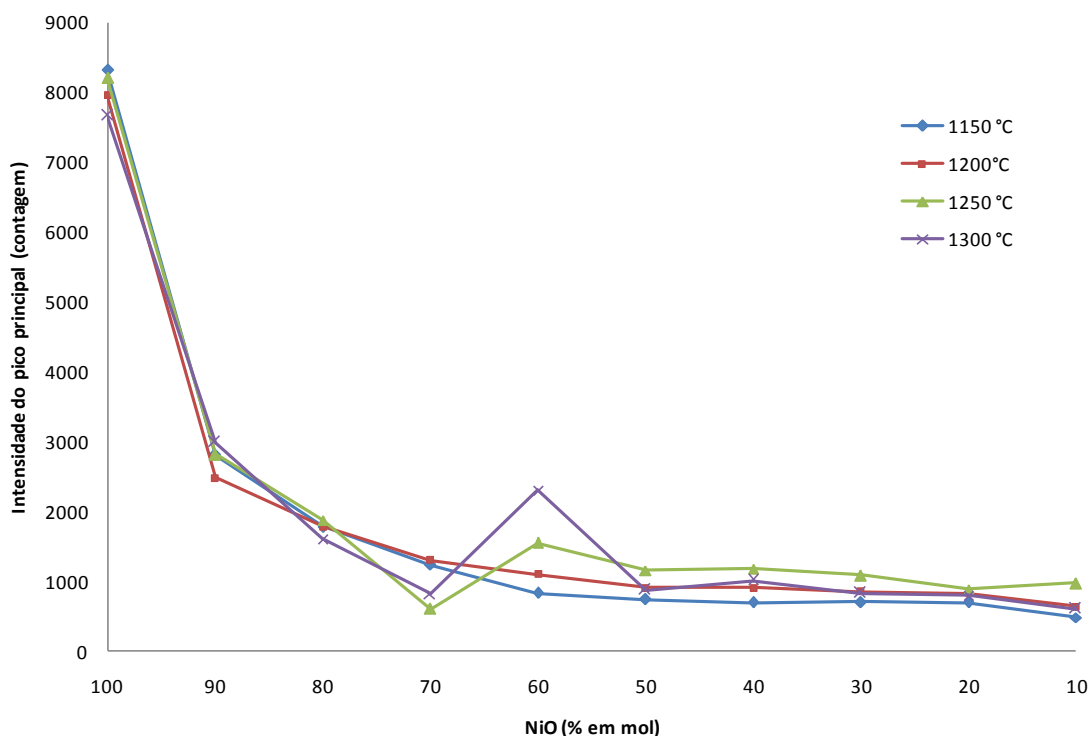


Figura 4.11 – Comportamento da intensidade máxima do pico principal do NiO em função do adição de Co_3O_4 na mistura de óxidos, para as diferentes temperaturas de sinterização.

Observa-se nesta figura, que para as temperaturas de 1150 °C e 1200 °C a variação das intensidades do pico principal da fase NiO, as intensidades seguiram o mesmo comportamento. Por outro lado, nas temperaturas de 1250 °C e 1300 °C, para a composição 70% NiO – 30% Co_3O_4 a intensidade do NiO apresenta uma abrupta diminuição, já que forma-se a fase NiCo_2O_4 pelo consumo do NiO não reagido. Na composição 60% NiO – 40% Co_3O_4 a intensidade do NiO volta a aumentar, já que a fase espinélio não é mais formada nesta composição.

Provavelmente a reação (18) não seja global como descrita acima, mas, seja parcial prevalecendo também a fase Co_3O_4 , mesmo em 1300 °C. Contudo, as fases predominantes são formadas pelo espinélio NiCo_2O_4 e a fase CoO, nas temperaturas de 1250 °C e 1300 °C, para a composição 70% NiO – 30% Co_3O_4 .

4.2 ANÁLISES DE MEV E DE EDS

As figuras 4.12 e 4.13 apresentam as microestruturas do NiO e do Co_3O_4 , sinterizadas a 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C, respectivamente.

Todas as amostras foram fraturadas e submetidas à análise por MEV.

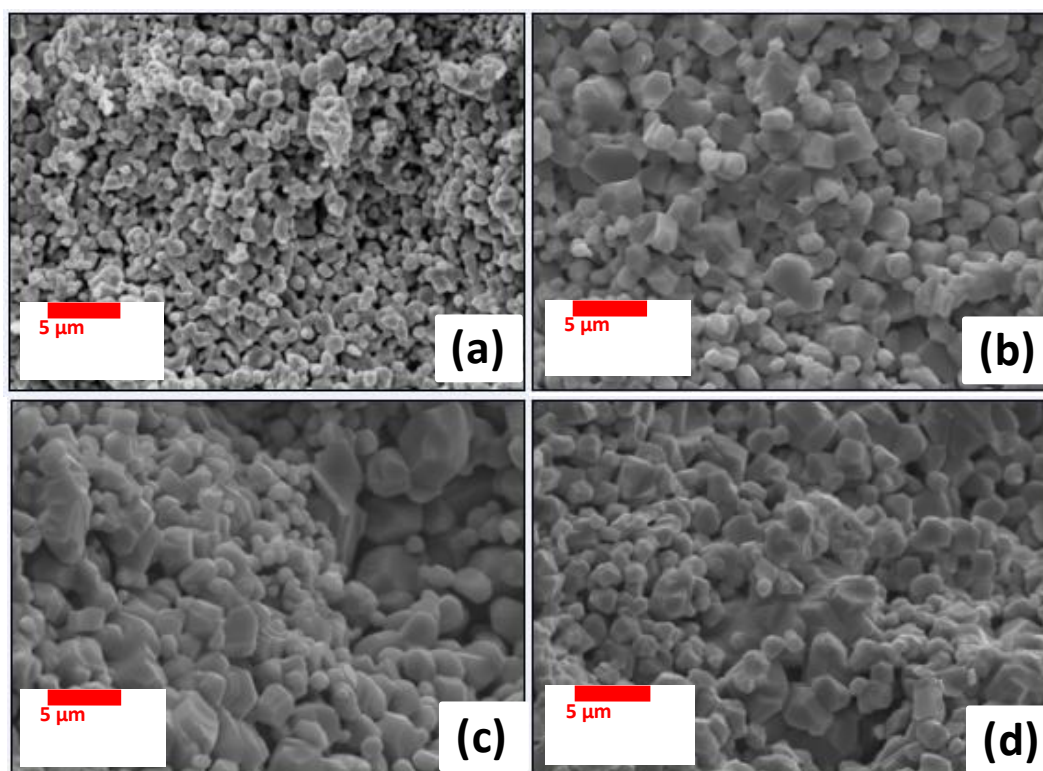


Figura 4.12 – Micrografias obtidas com MEV, das amostras com 100% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C.

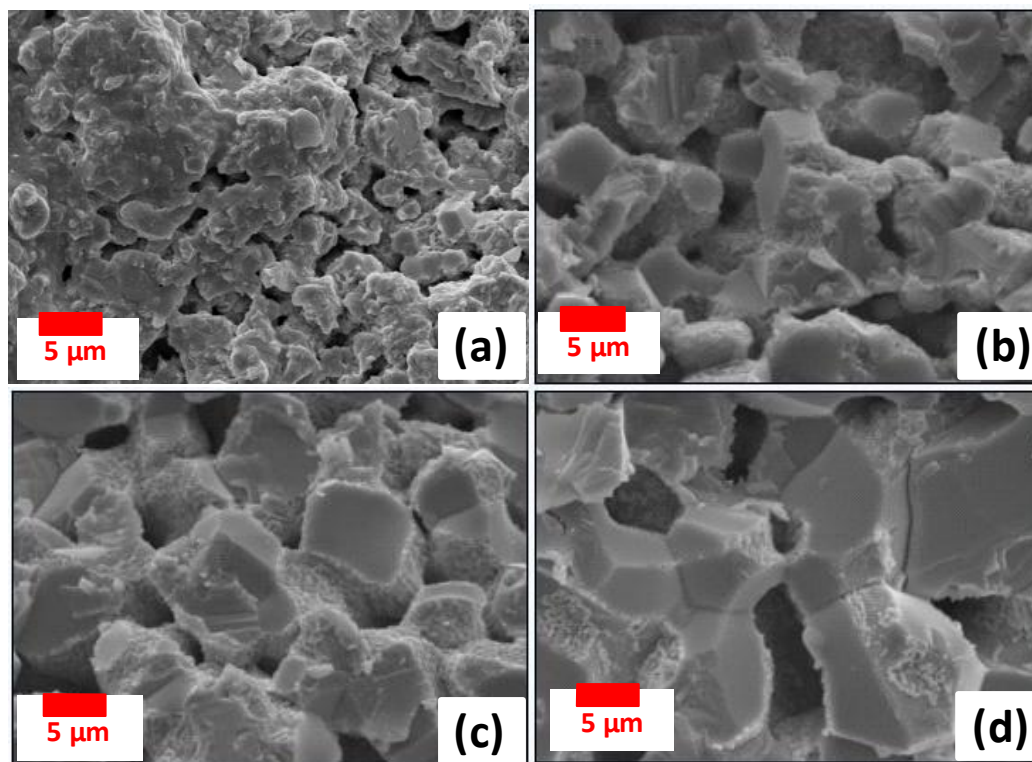


Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 100% Co_3O_4 : (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C.

Observa-se na figura 4.12 que as amostras de 100% NiO apresentam-se porosas e com tamanhos de grãos pequenos. Houve uma pequena densificação deste material com o aumento da temperatura.

As amostras de 100% Co_3O_4 , figura 4.13, também apresentaram porosidade, porém, os tamanhos dos grãos são maiores que os de NiO e observou-se o crescimento dos grãos, bem como um aumento da densidade das amostras com o acréscimo da temperatura de sinterização.

As figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam as microestruturas das amostras contendo 10%, 70% e 90% (em mol) de NiO na mistura com Co_3O_4 em diferentes temperaturas de sinterização.

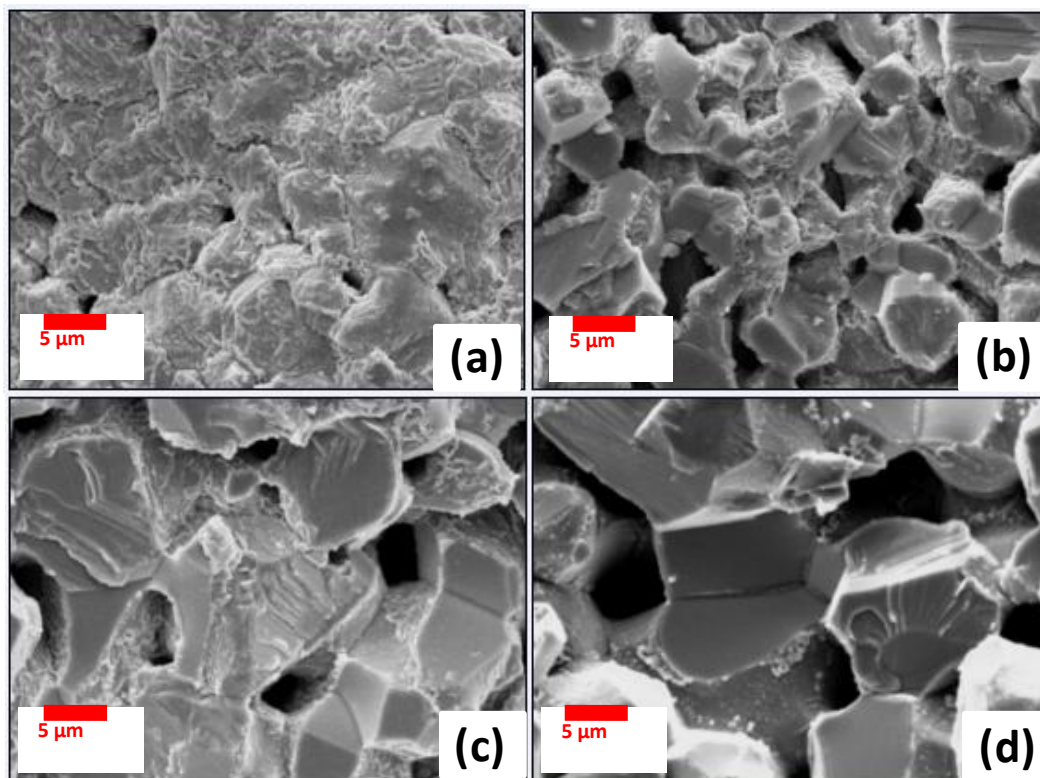


Figura 4.14 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 10% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C.

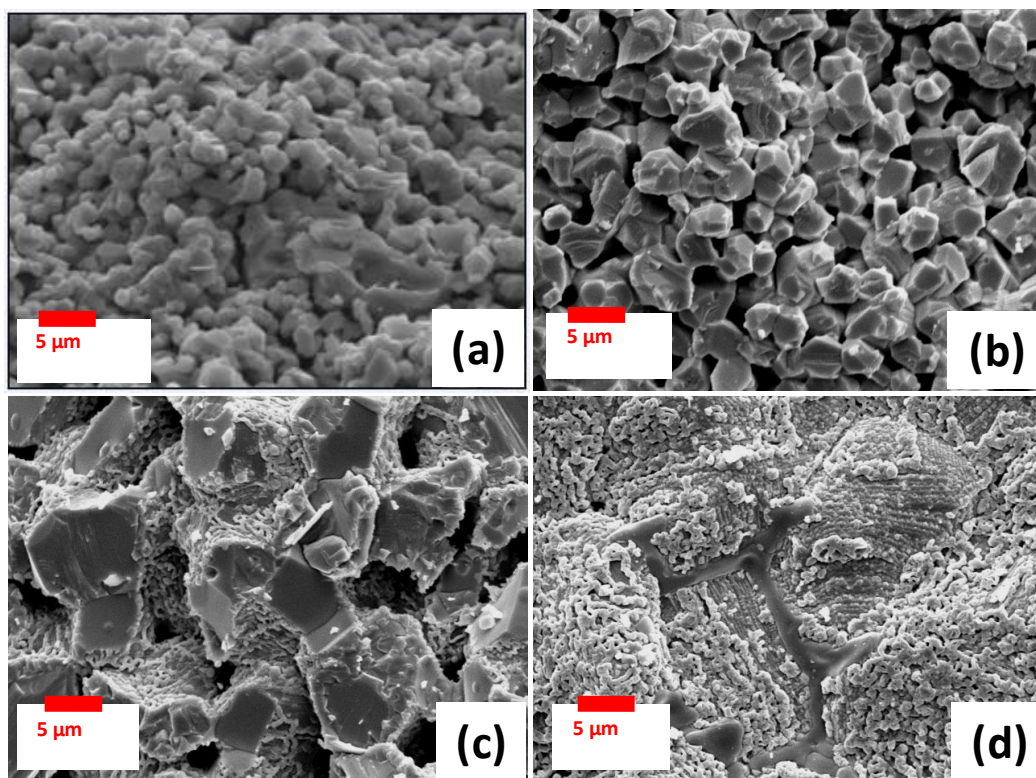


Figura 4.15 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 70% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C.

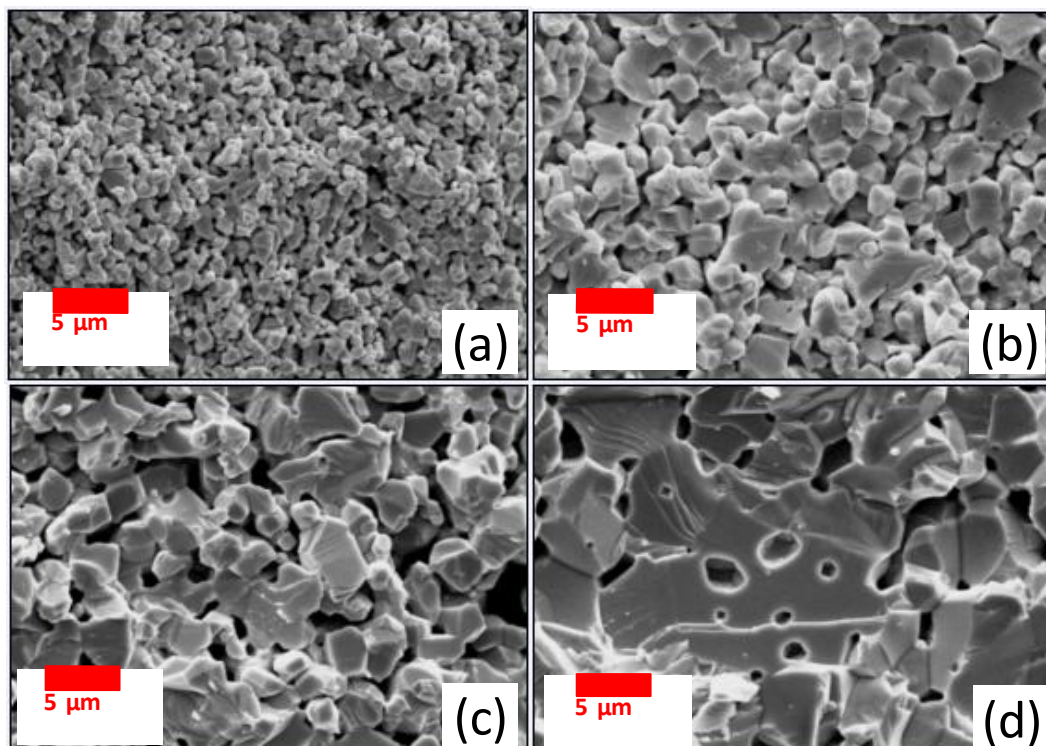


Figura 4.16 – Micrografias obtidas por MEV, das amostras com 90% NiO: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C.

Observa-se na figura 4.14 um comportamento semelhante ao da microestrutura do Co_3O_4 a 100%. Isto é, houve um crescimento dos grãos devido ao aumento da temperatura; o mesmo ocorrendo com a densidade, como pode ser visto na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Densidades e densidades aparentes das pastilhas

T (°C)	DENSIDADE (g/cm ³)				
	100% Co ₃ O ₄	10% NiO	70% NiO	90% NiO	100% NiO
a verde [#]	3,03	3,03	3,03	2,84	3,03
1150	4,48	4,62	4,17	4,37	4,55
1200	4,81	4,72	4,29	4,94	4,67
1250	4,98	4,88	4,58	5,03	4,78
1300	5,28	5,09	5,78	5,06	4,98

[#] densidades das amostras.

A adição de 10% (em mol) de NiO em Co₃O₄ diminuiu as densidades das amostras, quando comparada com a de 100% de Co₃O₄, exceto para a temperatura de 1150°C.

A figura 4.15 apresenta as microestruturas das amostras contendo 70% (em mol) de NiO e sinterizadas em diferentes temperaturas. Observa-se na figura 4.15(a) uma microestrutura contendo poros e com tamanhos de grãos maiores que os da composição de 100% NiO na temperatura de 1150°C, o que é esperado, visto que esta composição é rica em NiO. Este fato pode ser observado na figura 4.16(a) para a composição de 90% (em mol) de NiO. Por outro lado, a composição de 70% de NiO sofre um aumento no tamanho dos grãos e um significativo aumento na densidade, quando da sinterização efetuada em 1250°C e 1300°C, passando de 4,58g/cm³ para 5,78 g/cm³, o que representa 26,2% de aumento na densidade do material para um acréscimo de 50°C na temperatura de sinterização. Em relação à densidade da amostra sinterizada a 1150°C, o valor é de 38,6%.

A figura 4.17 apresenta o comportamento das densidades das amostras ensaiadas em função da temperatura de sinterização.

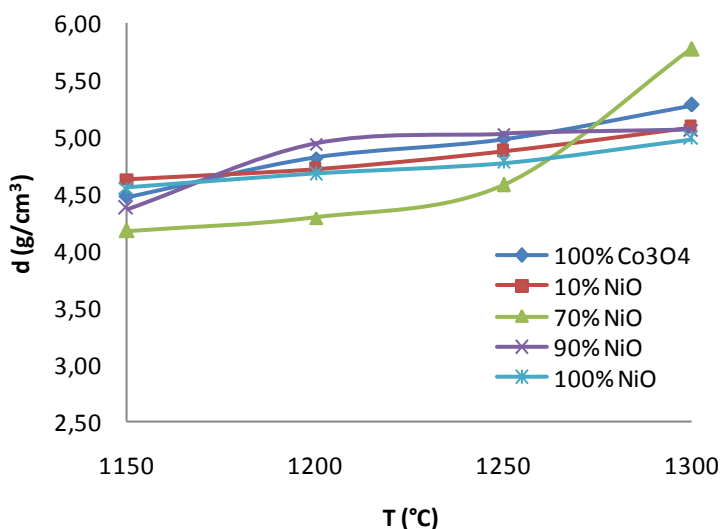


Figura 4.17 – Comportamento da densidade aparente em função da temperatura de sinterização.

Observa-se que as densidades aumentam com a temperatura de sinterização. A composição de 70% (em mol) de NiO apresenta as mais baixas densidades em relação às demais até 1250°C, quando sofreu um acréscimo significativo, o que pode ser visto na tabela 4.5.

A tabela 4.5 apresenta o comportamento da densidade aparente das amostras de NiO e de Co₃O₄ em 100% e com outras composições de diferentes porcentagens destes óxidos, sinterizadas em 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C, incluindo-se as suas densidades a verde.

Nesta tabela observa-se um aumento nas densidades do NiO a 100% com o aumento da temperatura de sinterização, passando de 4,56g/cm³, quando sinterizada a 1150°C, para 4,98 g/cm³ em 1300°C; isto totaliza um aumento na densidade de aproximadamente 9,2%. Por outro lado, a variação nas densidades das amostras de 100% Co₃O₄ foi maior, aumentando em torno de 17,8%, passando de 4,48 g/cm³ para 5,28 g/cm³. Observa-se nesta tabela que as densidades a verde das amostras com NiO, Co₃O₄ e composições de 10%, 70% e 90% em mol de NiO são praticamente as mesmas, isto é, em torno de 3,03 g/cm³. A determinação das densidades aparentes a verde não foi

realizada para as amostras com composição rica em NiO, pois, apresentaram grande fragilidade mecânica.

Um comportamento semelhante da microestrutura foi observado para as composições de 20%, 30%, 40%, 50% e 60% (em mol) de NiO, com o aumento da temperatura de sinterização. Ou seja, houve aumento dos tamanhos dos grãos, porém, com uma porosidade menor do material.

Para a composição de 90% (em mol) de NiO, figura 4.16, houve um aumento da densidade da composição de $4,37 \text{ g/cm}^3$ (sinterização em 1150°C) para $5,06 \text{ g/cm}^3$ em 1300°C , um aumento de 15,17%. Observou-se um aumento na formação de poros no interior dos grãos, para esta composição e na temperatura de sinterização de 1300°C , em relação as demais composições, como pode ser visto na figura 4.16(d) e na figura 4.18.

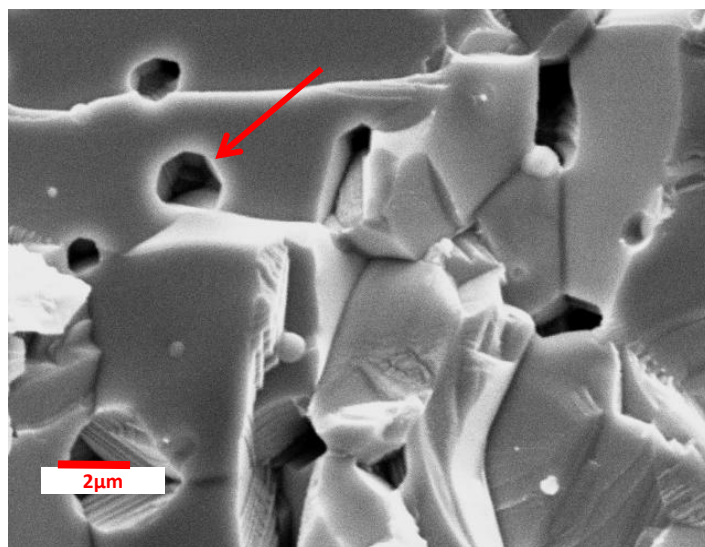


Figura 4.18 – Micrografia obtida por MEV da amostra 90% (em mol) de NiO, sinterizada a 1300°C .

A figura 4.19 apresenta as micrografias do Co_3O_4 puro, com aumento superior daquelas apresentadas na figura 4.13 e sinterizadas em diferentes temperaturas.

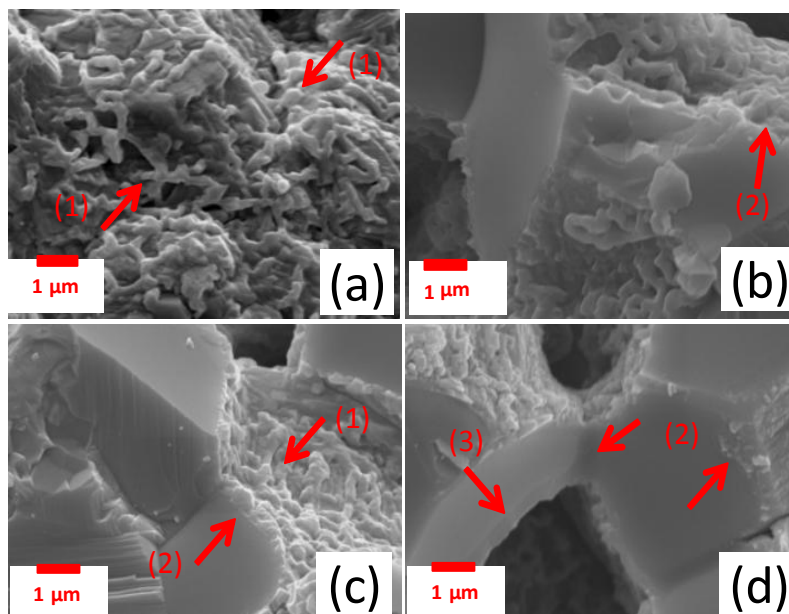


Figura 4. 19 – Micrografias obtidas por MEV das amostras 100% Co_3O_4 (em mol) sinterizadas: (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C e (d) 1300°C.

Sobre a estrutura dos grãos de Co_3O_4 , encontra-se a fase de CoO , formada pela decomposição térmica do Co_3O_4 . A micrografia mostrada na figura 4.19 (a) apresenta uma estrutura filiforme (setas vermelhas) à superfície da amostra que sofreu uma fratura intergranular, pois, não se observa uma ruptura dos grãos. Observam-se, nas demais micrografias, a fratura dos grãos e as superfícies externas destes grãos, onde se encontra a fase de CoO (figura 4.19 (c), seta vermelha (1)).

Durante o processo de sinterização do Co_3O_4 , próximas 850 a 900°C, têm-se o início da reação (17). A decomposição térmica ocorre com eliminação de oxigênio e esta reação deve ocorrer, preferencialmente, na superfície externa dos grãos de Co_3O_4 , levando à formação de uma estrutura filiforme de CoO . A análise do difratograma da figura 4.4, mostra uma queda significativa nas intensidades dos principais picos associados ao Co_3O_4 das amostras a verdes e da sinterização a 1150°C, o que mostra uma redução da fase de Co_3O_4 , bem como o surgimento da fase de CoO . Outro fato observado na

figura 4.20 (b), (c), (d), é uma aparente “solubilidade” da fase CoO no grão de Co_3O_4 , formando uma solução sólida homogenia entre elas, numa faixa entre as superfícies dos poros e o centro dos grãos (setas vermelhas (2)).

A micrografia da figura 4.19(d), seta vermelha (3), mostra as regiões onde ocorre uma aparente separação de fases. Esta micrografia é apresentada na figura 4.20, com maior aumento.

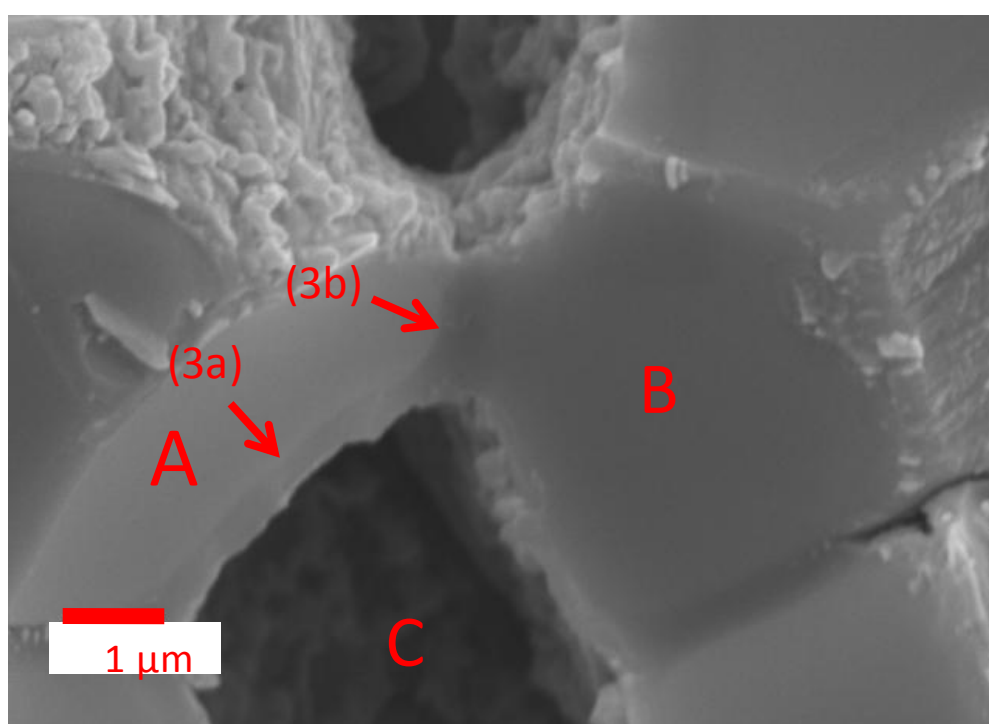


Figura 4.20 – Micrografia obtida por MEV, das amostras de 100% Co_3O_4 , sinterizadas em 1300°C

A figura 4.20 apresenta uma linha de separação de duas fases sólidas, seta vermelha 3(a), entre o poro C e o interior do grão A. A região indicada em 3(b) mostra uma fase entre os grãos A e B e o poro C. A identificação destas fases poderá ser realizada, posteriormente, a partir da utilização da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS), para determinar os estados de oxidação do cobalto nestas amostras sinterizadas de Co_3O_4 puro. As amostras de 100% de Co_3O_4 sofreram densificação, passando da

densidade de $3,03\text{g/cm}^3$ (a verde) para uma densidade de $5,14\text{ g/cm}^3$ (aparente de $5,28\text{ g/cm}^3$ (tabela 4.5) a 1300°C , porém, observa-se a presença de poros no interior dos corpos cerâmicos, como observado nas figuras 4.13 e 4.20. É conhecido que a densidade da fase CoO é de $6,10\text{ g/cm}^3$ ²⁴, isto indica que a sinterização de 100% Co_3O_4 , em um patamar de duas horas a 1300°C , não foi suficiente para que a reação de decomposição (17) tenha ocorrido completamente, assim como, o processo de densificação total das amostras. Utilizando a densidade da amostra de Co_3O_4 (100%), sinterizada a 1300°C como $5,28\text{ g/cm}^3$, e considerando que a reação de decomposição foi completa, e o CoO formado apresentar densidade de $6,10\text{ g/cm}^3$ ²⁴, obteremos uma densificação de 86,5%.

Por outro lado, a densificação do NiO (100%), sinterizado a 1300°C , cuja densidade foi de $4,98\text{ g/cm}^3$ (Tabela 4.5), comparado com a densidade do NiO de $6,67\text{ g/cm}^3$ ²⁵, o resultado foi de 74,6%. Este valor mostra que o NiO (100%) apresenta-se poroso como pode ser visto na figura 4.12.

Analisando as figuras 4.15(c) e 4.15(d), página 61 apresenta a microestrutura da composição de 70% em mol de NiO , sinterizada em 1200°C e 1300°C , respectivamente. Observa-se no item (d) que a microestrutura apresenta uma morfologia diferente das demais superfícies, devido à formação da fase do espinélio NiCo_2O_4 , como analisado pelos difratogramas de raios X, e mostrado na figura 4.9, página 55; onde se observou a formação dos picos da fase espinélio de NiCo_2O_4 a partir de temperaturas iguais ou superiores a 1250°C . A amostra fraturada da figura 4.15(d) mostra nitidamente a fase formada em 1300°C , porém, esta fase fica menos evidente na amostra fraturada da figura 4.15(c).

A figura 4.21 apresenta as micrografias das amostras contendo 60%, 70% e 80% em mol de NiO e sinterizadas nas temperaturas de 1200°C e 1300°C .

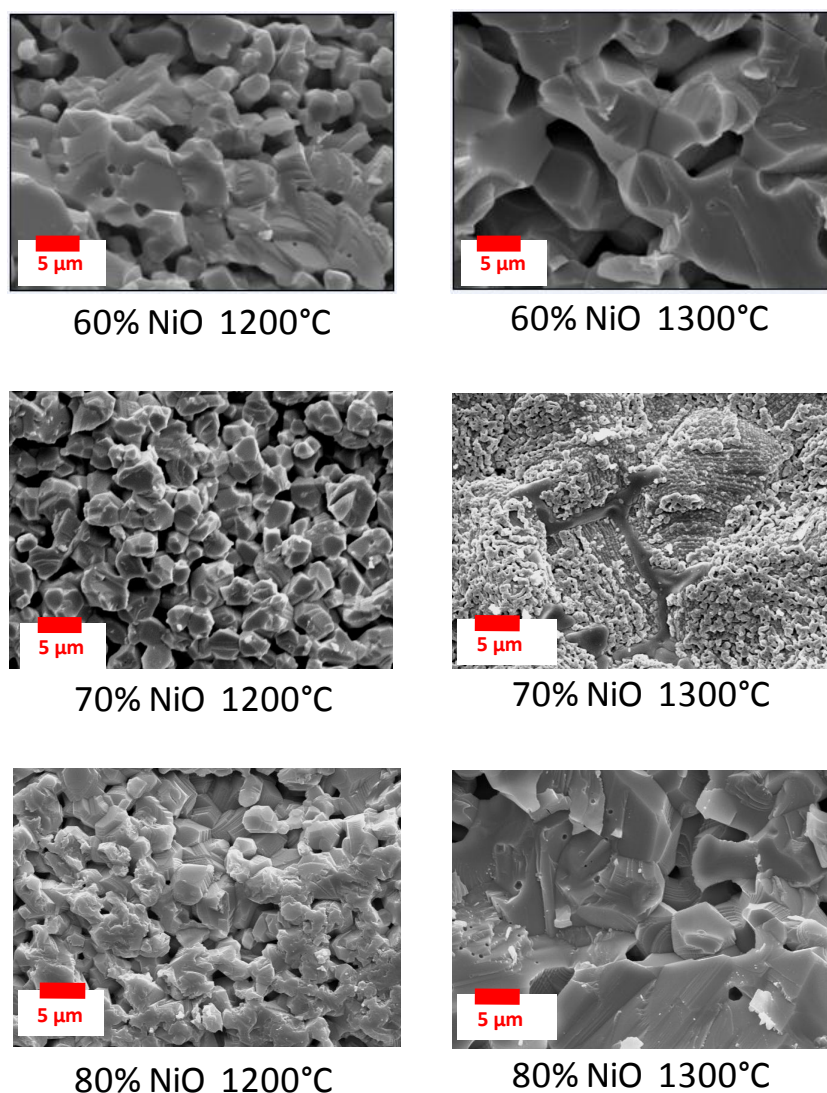


Figura 4.21 – Micrografias obtidas por MEV das amostras com 60%, 70% e 80% (em mol) de NiO, sinterizadas a 1200°C e 1300°C respectivamente.

Para as amostras sinterizadas em 1200°C não é observada a formação da fase do espinélio NiCo_2O_4 na região intergranular, assim como para as amostras de 60% e 80% de NiO sinterizados em 1300°C. Entretanto, para a composição de 70% de NiO, sinterizada em 1300°C é observada a fase do espinélio. Este fato está consistente com os resultados das análises de raios X e apresentado nas figuras 4.6, pg. 49 e 4.8, pg. 50, onde não se observam os picos do NiCo_2O_4 para a temperatura de 1200°C e nas composições de 60% e

80% de NiO e também, para estas composições na temperatura de sinterização de 1300°C.

As figuras 4.22 e 4.23 apresentam as imagens do mapeamento, feito por EDS, das superfícies das amostras de 70% de NiO, sinterizadas em 1200°C e 1250°C respectivamente.

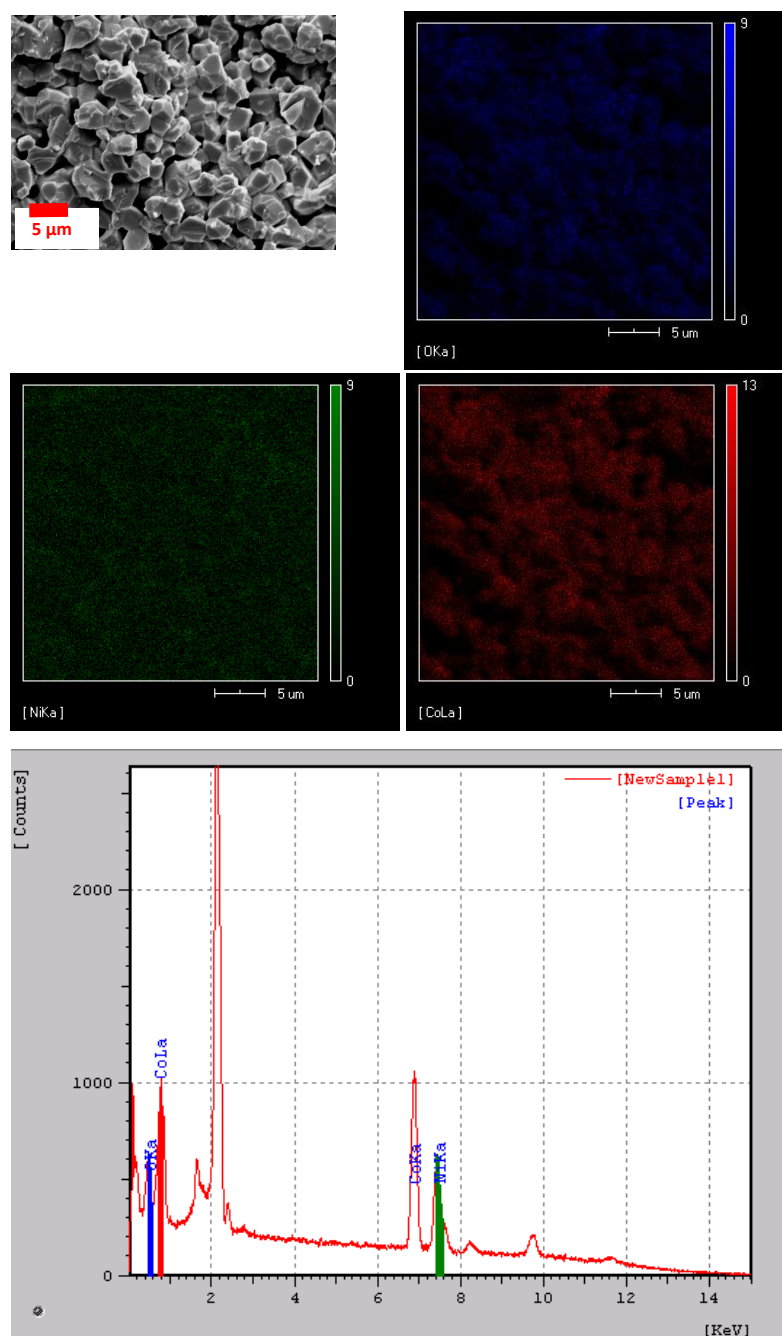


Figura 4.22 – Micrografia obtida por MEV da amostra com 70% NiO, sinterizada a 1200°C, com suas respectivas imagens do mapeamento por EDS. # contagem limitada a 3000.

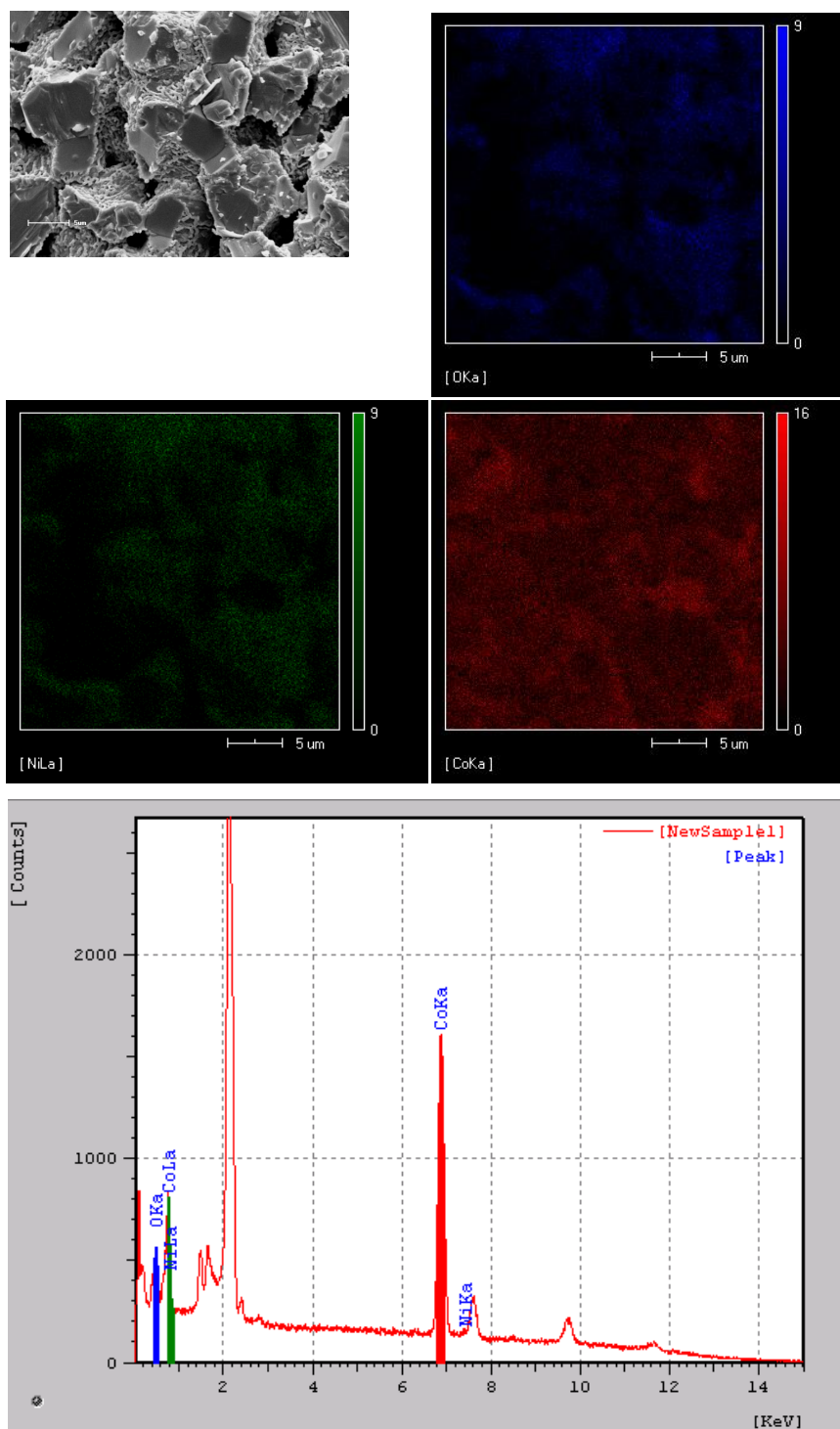


Figura 4.23 – Micrografia obtida por MEV da amostra 70% NiO, sinterizada a 1250°C, com suas respectivas imagens do mapeamento por EDS.
contagem limitada a 3000.

Observa-se na figura 4.22 que a distribuição do níquel é mais uniforme do que o cobalto. As intensidades dos picos do $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ (6,93 eV) e do $\text{Ni}_{\text{K}\alpha}$ (7,50 eV) estão próximos, 2,151 e 2,201 cps (contagem por segundo) respectivamente. Por outro lado, o cobalto encontra-se melhor distribuído em relação ao níquel, na superfície da amostra da figura 4.23. Entretanto, as intensidades dos picos $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ e $\text{Ni}_{\text{K}\alpha}$ são bem diferentes, 8,400 cps em 6,88 eV e 0,184 cps em 7,46 eV, indicando maior quantidade de cobalto na superfície da amostra que apresentou a formação da fase NiCo_2O_4 . As intensidades dos picos do oxigênio ($\text{O}_{\text{K}\alpha}$) permaneceram praticamente as mesmas, isto é, 2,132 cps em 0,55 eV da amostra sinterizada em 1200°C, contra 2,303 cps em 0,50 eV da amostra sinterizada em 1250°C.

A figura 4.24 apresenta os mapeamentos por EDS para cada elemento químico das figuras 4.22 e 4.23.

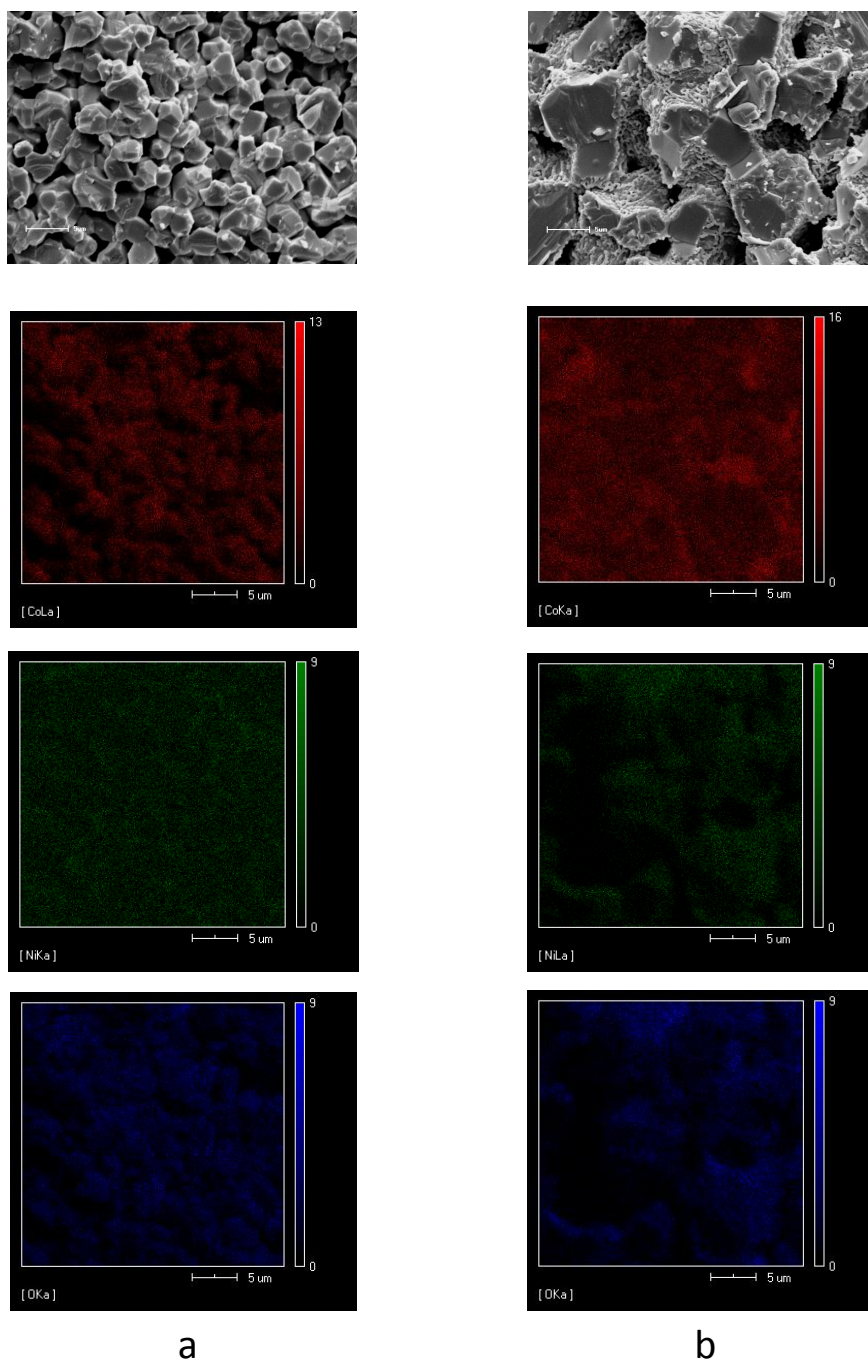


Figura 4.24 – Micrografias obtidas por MEV das amostras 70% NiO, sinterizadas: (a) 1200°C, e (b) 1250°C, com suas respectivas imagens do mapeamento por EDS. (# contagem limitada a 3000.)

Observa-se na figura 4.24 que o níquel está uniformemente distribuído pela superfície da amostra sinterizada em 1200°C, contra uma distribuição

mais intensa do níquel na superfície dos grãos fraturados da amostra sinterizada em 1300°C. Comportamento contrário foi observado com o cobalto na figura 4.24 (b), em que as intensidades do Co_{Ka} são maiores nas regiões dos poros, onde se encontram as superfícies externas dos grãos que contém a fase de NiCo_2O_4 , mais rica em cobalto.

A partir da figura 4.21, para a amostra de 70% NiO e sinterizada em 1300°C foi efetuada uma análise pontual por EDS. A figura 4.25 apresenta a micrografia do MEV, da amostra analisada, com um aumento superior.

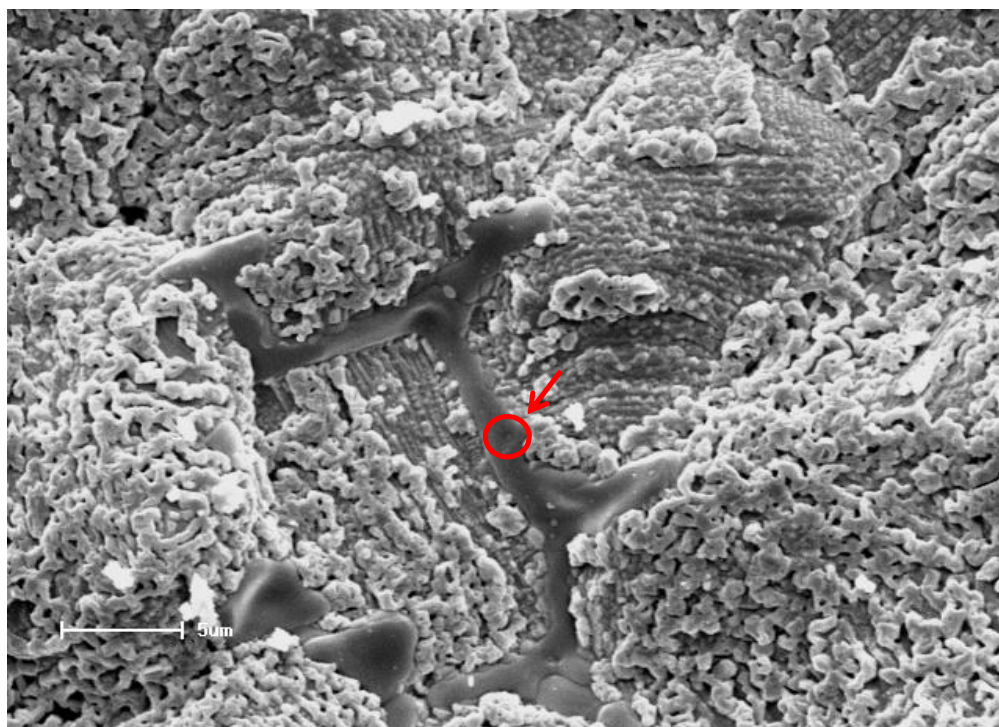


Figura 4.25 – Micrografia obtidas por MEV da amostra fraturada de 70% em mol de NiO e sinterizada a 1300°C.

O círculo vermelho indica o ponto de interação do feixe de elétrons com a superfície do material localizado na região do contorno de grão, obtida durante a fratura da amostra, região lisa e escura da micrografia.

A figura 4.26 apresenta o espectro de energia dos elétrons retro-espalhados dos elementos químicos da amostra.

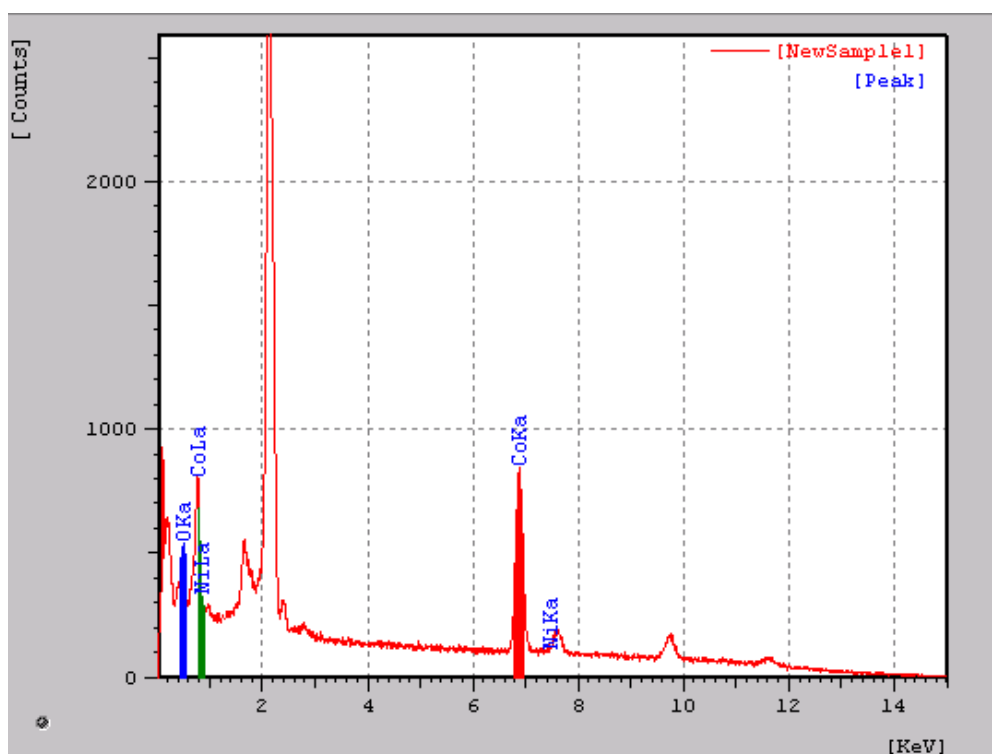


Figura 4.26 – Intensidades dos picos (em contagem) detectados na amostra de 70% de NiO, sinterizada em 1300°C, em função da energia dos elétrons (keV)
contagem limitada a 3000

Observa-se uma fase nos contornos dos grãos diferente daquela encontrada também nas regiões entre os grãos, e caracterizada pelo formato filiforme (áreas mais claras na figura 4.25). Os resultados dos picos de energia da figura 4.26, juntamente com os espectros das figuras 4.22 e 4.23, pode ser vista na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Intensidades dos picos dos elétrons retro-espalhados das amostras contendo 70% de NiO e sinterizadas em 1200°C, 1250°C e 1300°C.

Temperatura (°C)	picos (Ka)	keV	I (cps)
1200	O _{Ka}	0,55	2,132
	Co _{Ka}	6,93	2,151
	Ni _{Ka}	7,5	2,201
1250	O _{Ka}	0,5	2,303
	Co _{Ka}	6,88	8,400
	Ni _{Ka}	7,46	0,184
1300 *	O _{Ka}	0,51	5,327
	Co _{Ka}	6,88	9,963
	Ni _{Ka}	7,49	0,000

* ponto na superfície da amostra indicada na figura 4.23.

O resultado apresentado na tabela 4.6 mostra que a fase encontrada na região intergranular da figura 4.25 não apresenta elemento níquel e é rica em cobalto e oxigênio, visto que o O_{Ka} é superior ao analisado nas demais amostras. Esta fase está associada ao CoO, formado durante a decomposição, na região entre os grãos, como pode ser visto na figura 4.20-3b.

A figura 4.27 apresenta diferentes micrografias da superfície fraturada das amostras contendo 70% em mol de NiO, sinterizadas em 1300°C.

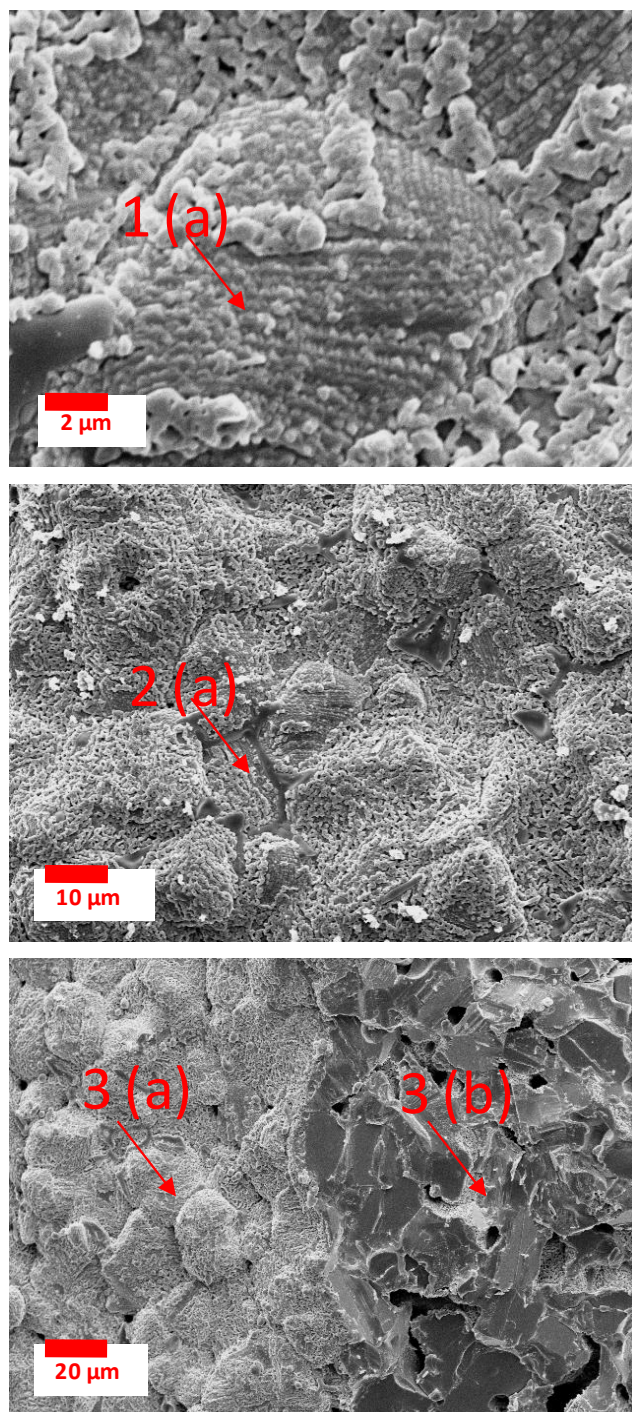


Figura 4.27 – Micrografias obtidas por MEV das amostras com 70% NiO, sinterizadas a 1300°C, mostrando as regiões da fratura das amostras nas formas: intergranular 1(a), 2(a) e 3(a); transgranular 3(b).

As fraturas mostradas nas micrografias da figura 4.27 (1a) e (2a) são intergranulares, onde se observa a fase de NiCo_2O_4 , formada para estas condições de temperatura e de composição química. A micrografia da figura 4.27-(3a) e (3b) apresentam duas regiões distintas com tipos diferentes de fratura. As regiões 1(a), 2(a) e 3(a) apresentam fraturas entre os grãos e a região 3(b) apresentam fratura dos grãos do corpo cerâmico. Observa-se nesta região a presença de poros e a fase de NiCo_2O_4 formada na região intergranular do material.

4.3 MEDIDAS ELÉTRICAS

Nesta etapa estaremos apresentando o comportamento das resistências elétricas das amostras em função da temperatura. Não será empregada a resistividade elétrica (ρ) dos materiais, uma vez que as mesmas apresentaram-se com diferentes porosidades para cada temperatura de sinterização.

A figura 4.28 apresenta o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura para as amostras de 100% Co_3O_4 , sinterizadas em diferentes temperaturas.

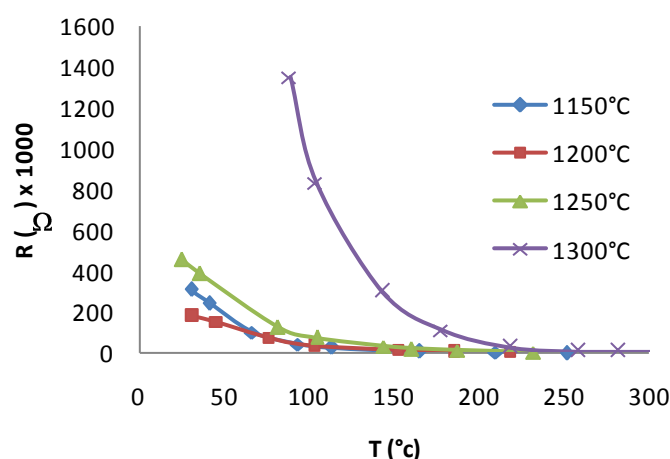


Figura 4.28 – Curvas da resistência elétrica em função da temperatura para Co_3O_4 (100%), sinterizadas a diferentes temperaturas.

Observa-se que o Co_3O_4 puro apresenta comportamento NTC, visto que a resistência elétrica diminui com o acréscimo da temperatura, no intervalo de temperatura ambiente até aproximadamente 300°C .

As curvas das amostras sinterizadas em 1150°C , 1200°C e 1250°C apresentam um comportamento semelhante. Entretanto, as amostras sinterizadas em 1300°C apresentam resistência elétrica próxima de 25°C , muito elevada, em torno de $2,9 \text{ M}\Omega$. Desta forma, o efeito termistor do tipo NTC apresentou uma significativa variação na resistência para o intervalo de 20°C a 175°C , como pode ser na figura 4.28, para a amostra sinterizada a 1300°C .

Este comportamento está relacionado com pelo menos duas variáveis importantes. Uma delas é a densificação das amostras, visto que quanto menor é a porosidade do material, melhor será o comportamento sensor destes materiais. A outra está relacionada com a condução eletrônica no interior dos grãos e, portanto com as propriedades semicondutoras do material. A fase de Co_3O_4 sofre decomposição térmica a partir de 900°C , com a formação da fase CoO , nas regiões de contorno dos grãos, como mostrado na figura 4.20-3b e 4.25. Desta forma as características termistoras das amostras de 100% Co_3O_4 , apresentadas na figura 4.28, podem estar sendo influenciadas simultaneamente pelos dois efeitos.

A figura 4.29 mostra o comportamento do $\ln(R)$ em função do inverso da temperatura. (equação 12, pg. 48).

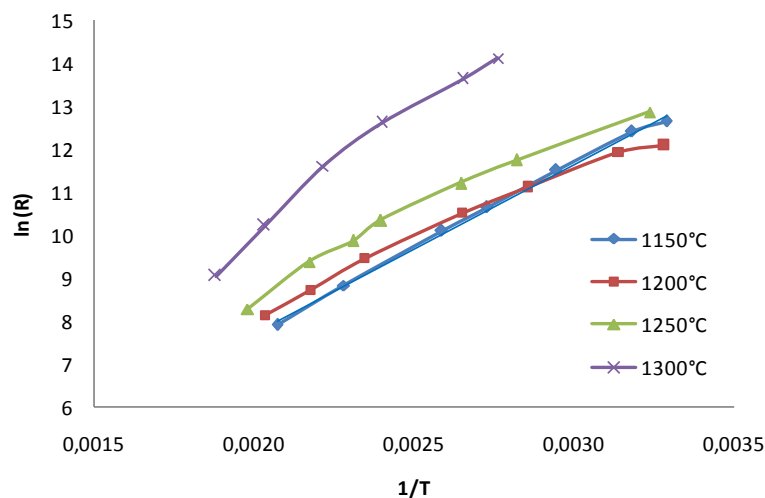


Figura 4.29 – Curvas de $\ln(R)$ versus $1/T$ para 100% de Co_3O_4 , sinterizada a diferentes temperaturas.

Observa-se que as inclinações das retas associadas às amostras sinterizadas em 1150°C, 1200°C e 1250°C apresentam inclinações próximas, porém, a amostra sinterizada em 1300°C possui um valor maior, visto que as inclinações das retas determinam os valores da constante β .

Tabela 4.7 – Principais parâmetros do termistor NTC das amostras de 100% Co_3O_4 .

Composição	Temperatura (°C)	β (K ⁻¹)	$\cdot\alpha$ (%)/°C	Ea (eV)
100% Co3O4	1150	3932	2,5	0,34
	1200	3227	2,1	0,28
	1250	3581	2,3	0,31
	1300	5641	3,6	0,48

Os valores das constantes β do Co_3O_4 encontram-se dentro do intervalo de 2500 K⁻¹ a 6000 K⁻¹ (valor médio de 3500 K⁻¹ ¹¹).

O coeficiente negativo de temperatura (α) apresentou um valor médio de 2,6% para as amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas. Isto é, para cada grau acrescido na temperatura, haverá uma queda de 2,6% no valor da sua resistência inicial, compreendida no intervalo de temperatura onde a $\ln R$

em função do inverso da temperatura apresenta inclinação linear (ver figura 4.29).

A figura 4.30 apresenta a variação da resistência elétrica em função da temperatura para a amostra contendo 10% de NiO e sinterizadas a diferentes temperaturas.

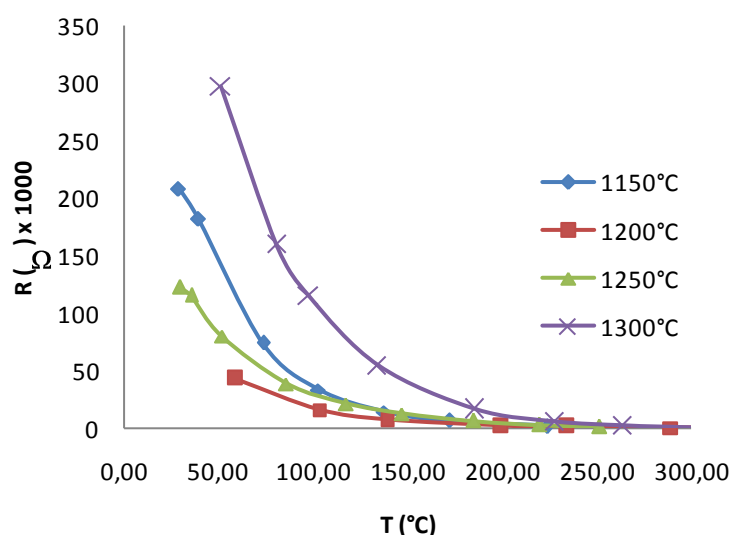


Figura 4.30 – Curvas da resistência elétrica em função da temperatura para a amostra contendo 10% de NiO, sinterizadas a diferentes temperaturas.

O comportamento da resistência elétrica da amostra de 10 % NiO apresenta uma resposta semelhante ao Co_3O_4 (100%); destacando-se a curva da amostra sinterizada a 1300 °C, das demais amostras. Este comportamento foi observado para as composições de 20%, 30% e 40% em mol de NiO.

A adição de 10% em mol de NiO na mistura com Co_3O_4 formam solução sólida do níquel nas posições na estrutura cristalina contendo o cobalto, como foi constatado pela análise dos difratogramas de raios X. Observou-se que as amostras apresentam maior condutividade elétrica, visto que as resistências

elétricas são menores, nas temperaturas próximas de 25 °C, que as do Co_3O_4 puro. Para a amostra sinterizada a 1300 C, a resistência elétrica a 28,5 C foi de 0,21 M Ω , bem inferiores ao de Co_3O_4 puro, determinado como sendo de 2,9 M Ω em 25 °C.

A figura 4.31 mostra as curvas do $\ln R$ em função de $1/T$ para as amostras contendo 10% de NiO.

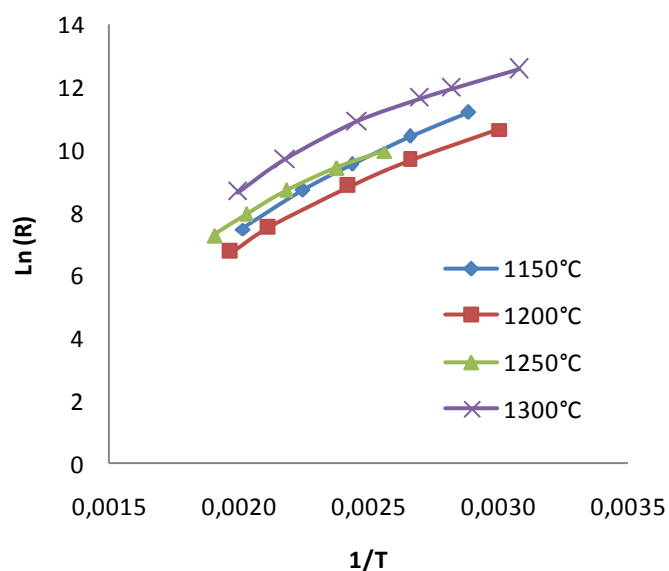


Figura 4.31 – Curvas de $\ln R$ versus $1/T$ para amostra com 10% em mol de NiO sinterizadas a diferentes temperaturas.

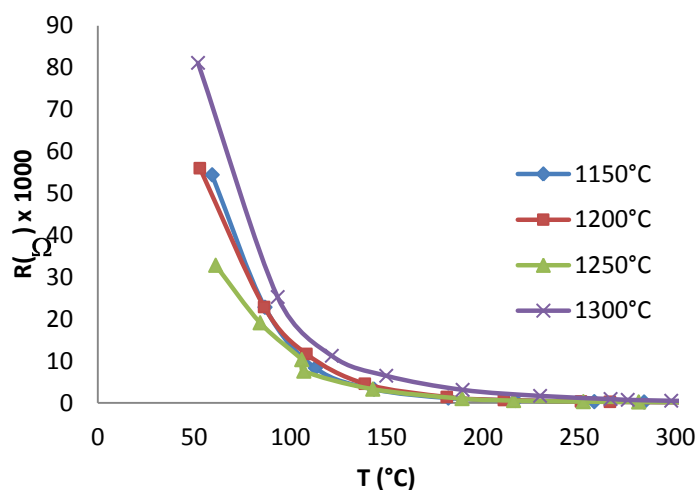
A tabela 4.8 apresenta os principais parâmetros do termistor das amostras de 10% NiO.

Tabela 4.8. Principais parâmetros do termistor de 10% NiO.

Composição	Temperatura (°C)	β (K ⁻¹)	$\cdot\alpha$ (%)/°C	Ea (eV)
10% NiO	1150	4244	2,7	0,37
	1200	3772	2,4	0,33
	1250	4088	2,6	0,35
	1300	3585	2,3	0,31

Observa-se que a constante β média para as quatro temperaturas de sinterização ficou em 3918 K^{-1} , com α (médio) de $-2,5\%$ e com a energia de ativação média de $0,34 \text{ eV}$. Quando comparado com os valores médio das amostras 100% de Co_3O_4 , isto é, 4095 K^{-1} , $-2,6\%$ e $0,35 \text{ eV}$ respectivamente. A mistura de 10% de NiO em Co_3O_4 não modificou significativamente os parâmetros dos termistores de 100% de Co_3O_4 , do termistor constituído da solução sólida de 10% de níquel em cobalto.

Para as composições de 20, 30 e 40% de NiO , as curvas de R em função de T e $\ln R$ por $1/T$ apresentam-se próximas, para as temperaturas de sinterização de 1150°C , 1200°C e 1250°C , com a curva da amostra sinterizada a 1300°C destacada das demais, como pode ser vista na figura 4.32, para a composição de 40% de NiO .



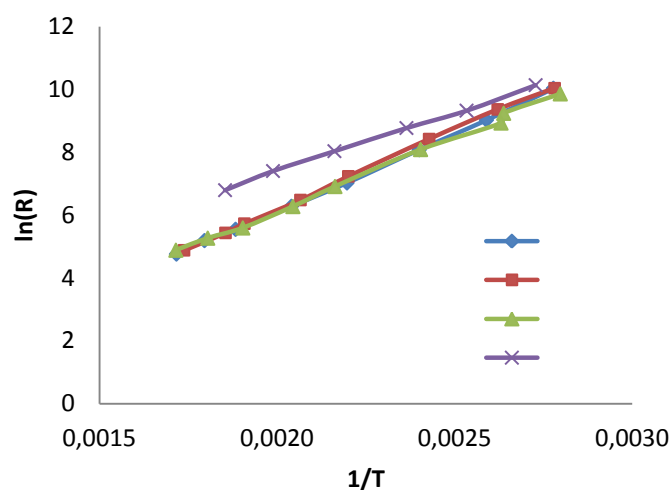


Figura 4.32 – Curvas de R e lnR em função de T e 1/T respectivamente, para a composição de 40% de NiO, sinterizadas a diferentes temperaturas.

A tabela 4.9 apresenta os parâmetros do termistor contendo 40% em mol de NiO.

Tabela 4.9. Principais parâmetros do termistor com 40% de NiO.

Composição	Temperatura (°C)	β (K ⁻¹)	$\cdot\alpha$ (%)/°C	Ea (eV)
40% NiO	1150	4929	3,2	0,42
	1200	5028	3,2	0,43
	1250	4657	3,0	0,40
	1300	3733	2,4	0,32

O comportamento elétrico das amostras contendo 50% e 60% em mol de NiO ficou diferenciado das demais amostras estudadas. As curvas de resistência elétrica em função da temperatura apresentaram resistências maiores para a amostra sinterizada a 1250 °C.

A figura 4.33 mostra as curvas de R em função da temperatura e dos ln R versus 1/T para a composição de 60% de NiO, assim como, os parâmetros β , α e E_a , para esta composição, estão apresentadas na tabela 4.10.

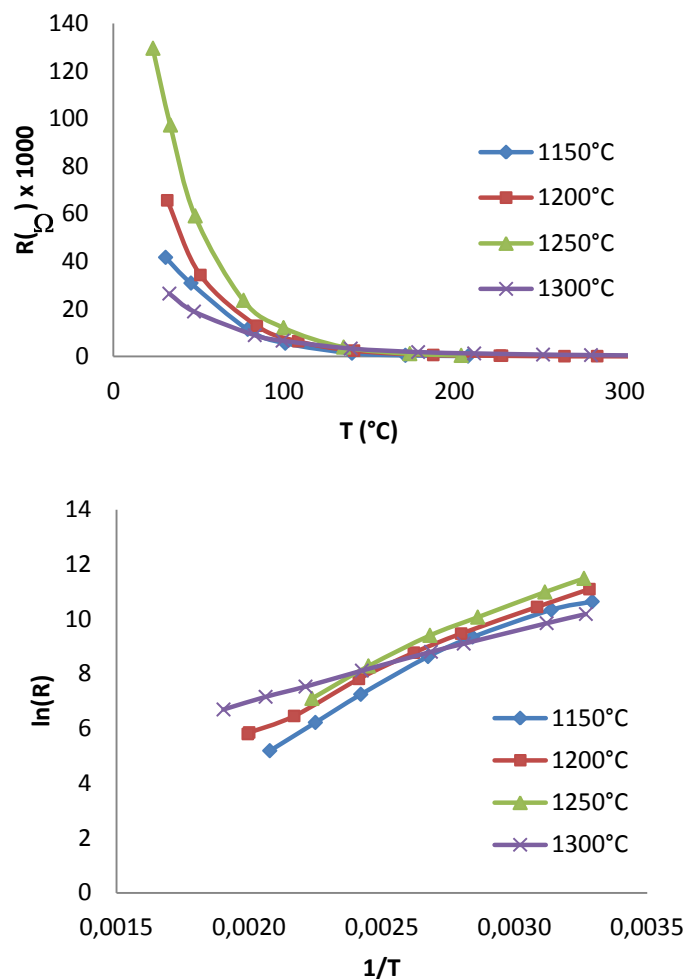


Figura 4.33 – Curvas de R e $\ln R$ em função de T e $1/T$ respectivamente, para a composição de 60% de NiO, sinterizada a diferentes temperaturas.

Tabela 4.10. Principais parâmetros do termistor com 60% de NiO.

Composição	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	B (K^{-1})	$\cdot \alpha$ ($\%$)/ $^{\circ}\text{C}$	E_a (eV)
60% NiO	1150	4540	2,9	0,39
	1200	4215	2,7	0,36
	1250	4214	2,7	0,36
	1300	2555	1,6	0,22

Observou-se um valor baixo da constante do termistor para esta composição sinterizada a 1300 $^{\circ}\text{C}$, como pode ser visto na figura 4.10 de $\ln R$

por $1/T$, onde a inclinação da reta é menor. Os valores de α e da energia de ativação também foram baixos, ficando acima, somente, da composição de 30% NiO sinterizada a 1300 °C, cujos valores foram de $\beta = 2358 \text{ K}^{-1}$, $\alpha = 1,5\%$ e uma $E_a = 0,20 \text{ eV}$.

A figura 4.34 apresenta o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura para as amostras contendo 70% de NiO e sinterizadas a diferentes temperaturas.

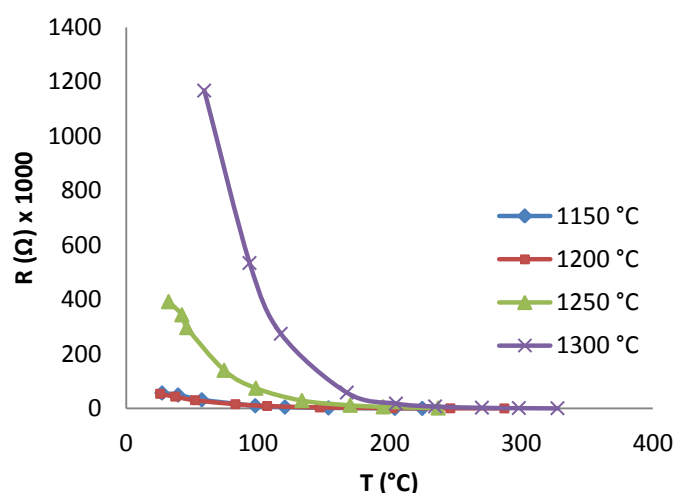


Figura 4.34 – Comportamento da resistência elétrica versus a temperatura para a amostra contendo 70% de NiO, sinterizadas a diferentes temperaturas.

Observa-se que a resistência elétrica das amostras sinterizadas a 1150 °C e 1200 °C encontram-se próximas e com valores inferiores em relação às sinterizadas a 1250 °C e 1300 °C. Para a temperatura de 75 °C obteve-se um valor de 19 K Ω (132 K Ω .cm), 20 K Ω (139 K Ω .cm), 140 K Ω (972 K Ω .cm) e 820 K Ω (5695 K Ω .cm) para as amostras sinterizadas a 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C respectivamente. As resistências das curvas sinterizadas a 1150 °C e 1200 °C estão próximas, porém a resistência aumenta com a temperatura de sinterização, possivelmente associado com a presença e com o aumento da quantidade do espinélio de NiCo₂O₄ formado na região intergranular

A figura 4.35 apresenta o comportamento do $\ln R$ em função de $1/T$ para as amostras contendo 70% de NiO.

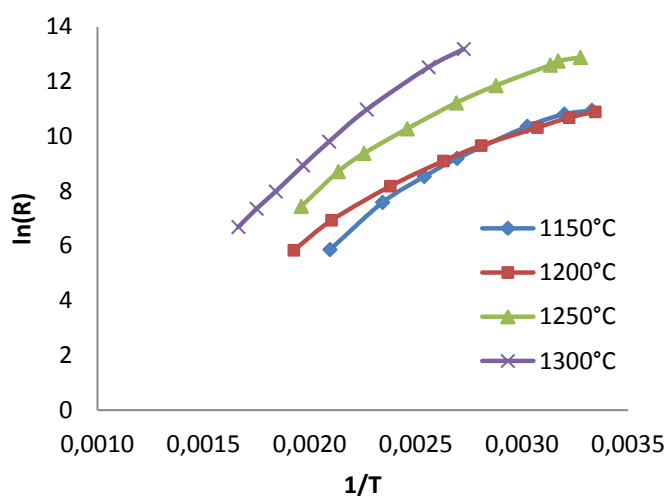


Figura 4.35 – Comportamento do $\ln R$ em função de $1/T$ para as amostras contendo 70% de NiO e sinterizadas a diferentes temperaturas.

As inclinações das retas aumentam com o acréscimo da temperatura de 1200 °C a 1300 °C, como pode ser visto na figura 4.35. Os parâmetros deste termistor estão apresentados na tabela 4.11.

Tabela 4.11. Principais parâmetros do termistor contendo 70% em mol de NiO.

Composição	Temperatura (°C)	β (K ⁻¹)	$\cdot\alpha$ (%)/°C	Ea (eV)
70% NiO	1150	4013	2,6	0,35
	1200	3469	2,2	0,30
	1250	3988	2,6	0,34
	1300	6203	4,0	0,53

A amostra sinterizada a 1300 °C apresentou um β elevado de 6203 K⁻¹ em relação com as demais composições de mais baixa quantidade molar de NiO.

O valor de α pode ser considerado bom, visto que para cada grau aumentado na temperatura, em torno de 120 °C obteremos uma diminuição de aproximadamente de 4,0% no valor da sua resistência elétrica.

A medida da energia de ativação das amostras sinterizadas em 1150 °C, 1200 °C e 1250 °C encontram-se em torno de 0,33 eV, entretanto, para a amostra sinterizada a 1300 °C passou para 0,53 eV. Um aumento significativo da energia de ativação para o transporte das cargas elétricas, o que está consistente com o comportamento da resistência elétrica do material (figura 4.34).

As figuras 4.36 e 4.37 apresentam o comportamento da resistência elétrica em função do acréscimo da temperatura para as amostras contendo 90% em mol de NiO e 100% de NiO respectivamente.

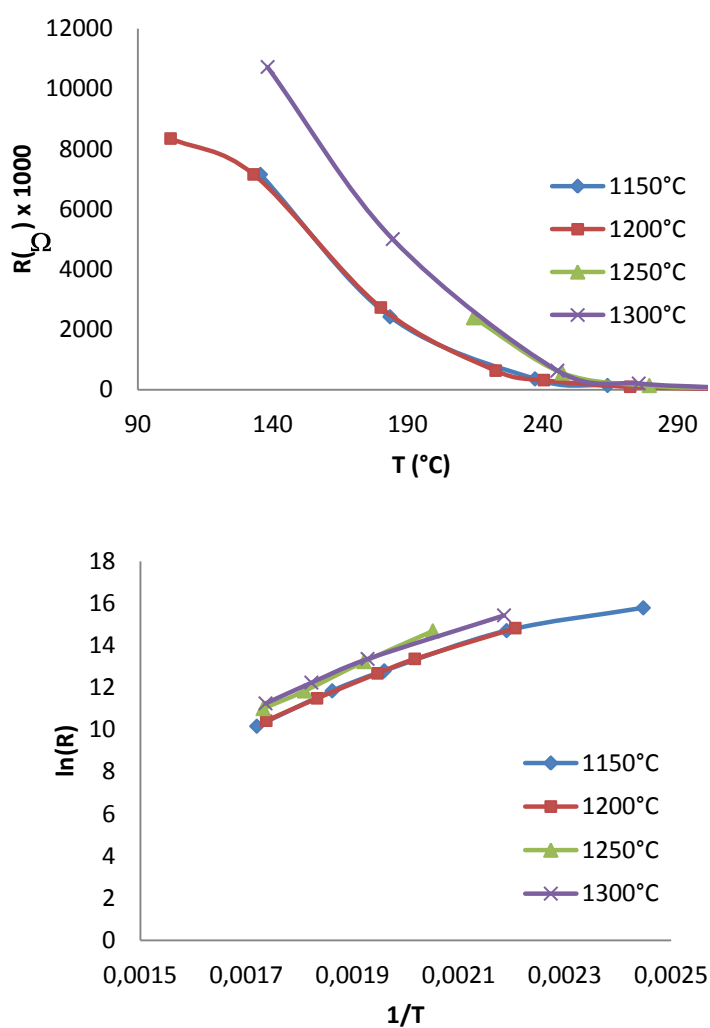


Figura 4.36 – Curvas de R e $\ln R$ em função de T e $1/T$ respectivamente, para a composição de 90% de NiO, sinterizadas a diferentes temperaturas.

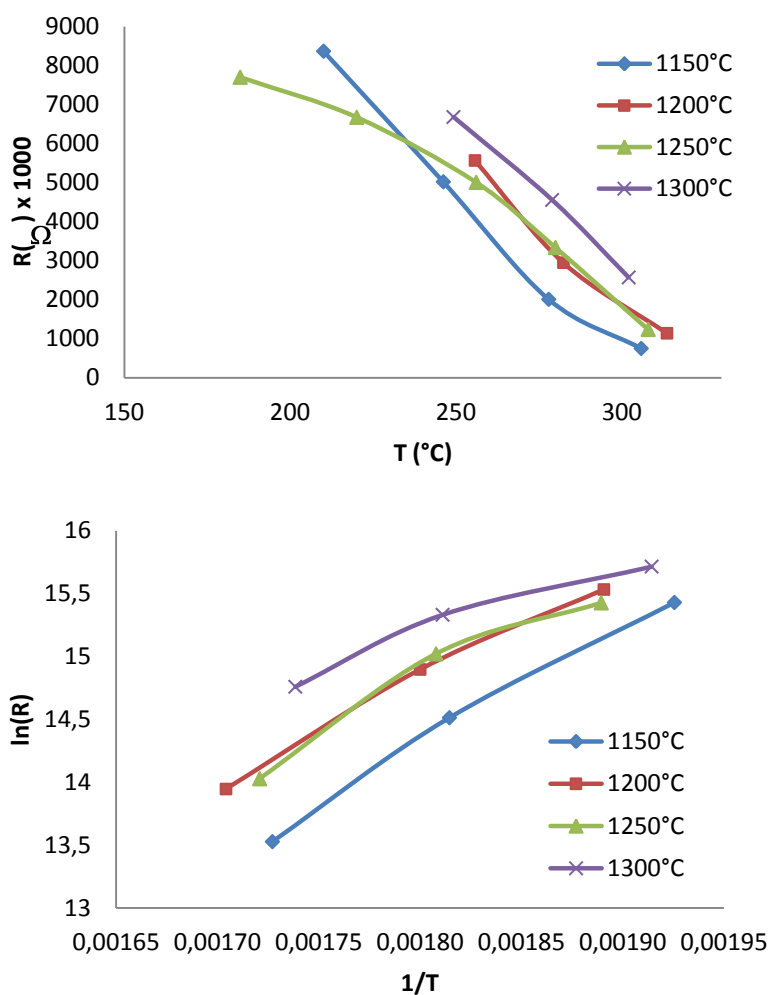


Figura 4.37 – Curvas de R e $\ln R$ em função de T e $1/T$ respectivamente para a amostra 100% de NiO, sinterizadas a diferentes temperaturas.

As medidas das resistências elétricas para as amostras de 90% de NiO, sinterizadas a diferentes temperaturas, foram medidas a partir da temperatura de 90 °C, como pode ser visto na figura 4.36. Para temperaturas inferiores a 90 °C observou-se uma dispersão nos valores da resistência elétrica, assim como, os seus valores nominais ficam muito baixos. Este fato foi observado o NiO 100% a partir de temperaturas inferiores a 110 °C. Este fenômeno pode estar relacionado com a adsorção de umidade nestas amostras que apresentaram porosidades maiores que as demais composições. Acima destas temperaturas, a resistências elétricas aumentam e passam a ter o comportamento típico de

um NTC. Os parâmetros destes sensores estão apresentados nas tabelas 4.12 e 4.13 respectivamente.

Tabela 4.12 Principais parâmetros do termistor contendo 90% de NiO

Composição	Temp. (°C)	β (K ⁻¹)	$\cdot\alpha$ (%)	Ea (eV)
90% NiO	1150	7655	4,9	0,66
	1200	9380	6,0	0,81
	1250	11633	7,5	1,00
	1300	9175	5,9	0,79

Tabela 4.13 Principais parâmetros do termistor contendo 100% de NiO

Composição	Temp. (°C)	β (K ⁻¹)	$\cdot\alpha$ (%)	Ea (eV)
100% NiO	1150	9527	6,1	0,82
	1200	8522	5,5	0,73
	1250	8331	5,4	0,72
	1300	5317	3,4	0,46

A tabela 4.14 apresenta os parâmetros de todas as composições estudadas.

Tabela 4.14 Parâmetros e coeficientes referentes à caracterização elétrica das amostras

Composição	Temperatura (°C)	β (K ⁻¹)	$\cdot\alpha$ (%)/°C	Ea (eV)
100% Co ₃ O ₄	1150	3932	2,5	0,34
	1200	3227	2,1	0,28
	1250	3581	2,3	0,31
	1300	5641	3,6	0,49
10% NiO	1150	4244	2,7	0,36
	1200	3772	2,4	0,32
	1250	4088	2,6	0,35
	1300	3585	2,3	0,31
20% NiO	1150	2898	1,9	0,25
	1200	4212	2,7	0,36
	1250	3390	2,2	0,29
	1300	3147	2,0	0,27
30% NiO	1150	4057	2,6	0,35
	1200	4479	2,9	0,38
	1250	3154	2,0	0,27
	1300	2358	1,5	0,20
40% NiO	1150	4929	3,2	0,42
	1200	5028	3,2	0,43
	1250	4657	3,0	0,40
	1300	3733	2,4	0,32
50% NiO	1150	4121	2,6	0,35
	1200	4265	2,7	0,37
	1250	4070	2,6	0,35
	1300	3116	2,0	0,27
60% NiO	1150	4540	2,9	0,39
	1200	4215	2,7	0,36
	1250	4214	2,7	0,36
	1300	2555	1,6	0,22
70% NiO	1150	4013	2,6	0,35
	1200	3469	2,2	0,30
	1250	3988	2,6	0,34
	1300	6203	4,0	0,53
80% NiO ⁽¹⁾	1150	4809	3,1	0,41
	1200	8154	5,2	0,70
	1250	4577	2,9	0,39
	1300	8550	5,5	0,73
90% NiO	1150	7655	4,9	0,66
	1200	9380	6,0	0,81
	1250	11633	7,5	1,00
	1300	9175	5,9	0,79
100% NiO	1150	9527	6,1	0,82
	1200	8522	5,5	0,73
	1250	8331	5,4	0,72
	1300	5317	3,4	0,46

α determinado na temperatura de 120 °C (393 K) pela equação (7).

A partir dos valores dos parâmetros elétricos das amostras apresentadas na tabela 4.14, foi possível obter os valores médios de β , α e E_a para cada composição, sinterizadas a diferentes temperaturas, que representada na tabela 4.15.

Tabela 4.15 Parâmetros e coeficientes dos termistores estudados.

AMOSTRAS (% em mol)	β * (K⁻¹)	- α * (%)	E_a * (eV)
100% Co ₃ O ₄	4095	2,6 ⁽¹⁾	0,35
10% NiO	3118	2,0	0,34
20% NiO	3412	2,2	0,29
30% NiO	3512	2,3	0,30
40% NiO	3355	2,1	0,39
50% NiO	3893	2,5	0,34
60% NiO	3881	2,5	0,33
70% NiO	4418	2,8	0,38
80% NiO	4022	2,6	0,56
90% NiO	9460	6,1	0,81
100% NiO	7924	5,1	0,68

*** valores médios das quatro temperaturas de sinterização**

(1) α determinado na temperatura de 120 °C (393 K) pela equação (7).

Observa-se na tabela 4.15 que para composições ricas em cobalto, a constante β apresenta valores próximos de 3500 K⁻¹, que está de acordo com os valores da literatura¹¹. Entretanto, para composições mais ricas em níquel, β tende a um aumento do seu valor, como por exemplo, a composição de 90% de NiO (9460 K⁻¹), mostrando que para estas composições, estes termistores poderão ser utilizados na determinação de temperaturas elevadas, visto que para estes termistores, a constante β encontram-se no intervalo de 15.000 a 18.000 K⁻¹ ²⁶.

Os valores de α permaneceram praticamente constante, em torno de 2,4 %, até a composição de 80% de NiO.

Observa-se também, que a energia de ativação do processo de condução eletrônica (E_a) apresenta maiores valores para as composições de 80%, 90% e 100% de NiO em relação às demais composições, como pode ser visto nas tabelas 4.14 e 4.15., indicando uma maior dificuldade no processo de condução.

Para composições contendo maiores quantidades de níquel, observa-se um aumento da resistência elétrica, em uma dada temperatura, como apresentado na tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Valores aproximados da resistência elétrica das curvas de R em função de T para a temperatura de 120°C.

Composição	Temperatura de sinterização (°C)	R (k Ω)
100% Co ₃ O ₄	1200	27,0
	1300	550,0
10% NiO	1200	10,0
	1300	65,0
60% NiO	1200	4,5
	1300	4,8
70% NiO	1200	7,5
	1300	230,0
90% NiO	1200	7.850,0
	1300	11.400,0
100% NiO	1200	7.050,0
	1300	7.100,0

Como pode ser observado, a composição de 60% de NiO, sinterizada a 1200 °C, apresentou a menor resistência elétrica de 4,5 K , na temperatura de 120 °C, e que os valores das resistências variam em função da temperatura de sinterização.

As resistências elétricas dos termistores variam dentro do intervalo de temperatura específico para a sua aplicação. No caso de suas resistências forem muito baixas, como observado para a composição de 90% de NiO, a corrente que circulará pela amostra é muito baixa, o que proporcionará

dificuldades em aplicá-los em circuitos eletrônicos, como por exemplo, a necessidade de amplificação de sinal. Por outro lado, se a resistência for muito baixa, a corrente poderá ser alta e o dispositivo estará dissipando potência na forma de calor.

Por exemplo, para as composições de 60% e 70% de NiO, sinterizados a 1300 °C, a potência dissipada é de 5,04 mW e 0,11 mW respectivamente, sob polarização constante de 5 V, na temperatura de 120 °C, uma diferença significativa de aproximadamente 50 vezes.

Os óxidos de níquel (NiO) e de cobalto (CoO) são semicondutores do tipo "p" que podem apresentar defeitos em suas redes cristalinas. Um dos defeitos é formação de vacância catiônica, isto é, cátions estão ausentes em algumas posições na rede, produzindo nos demais cátions um estado de oxidação superior para manter a eletro neutralidade do material.

A figura 4.38 apresenta uma representação esquemática para o NiO e CoO puros (100%).

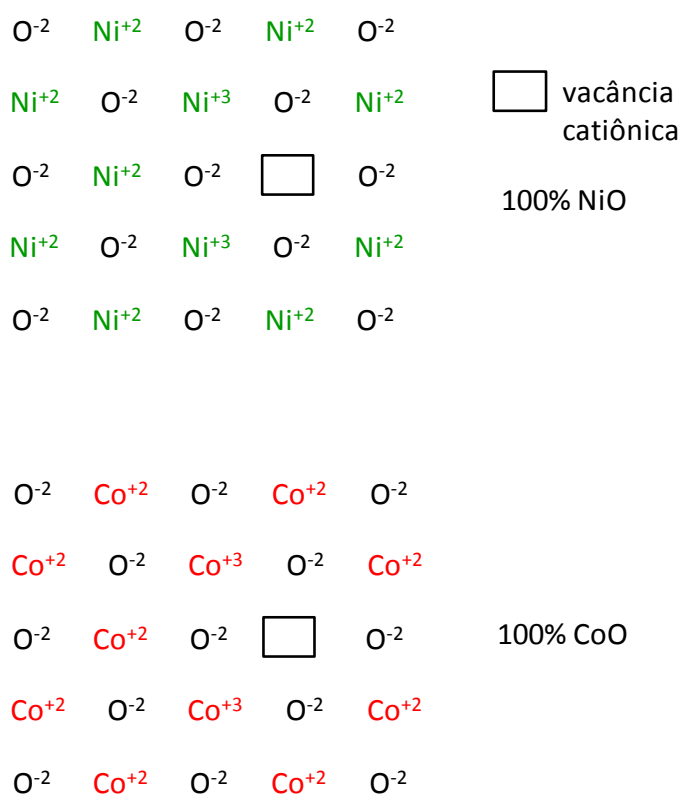


Figura 4.38 – Representação esquemática dos óxidos de NiO e CoO puros com vacâncias catiônica em suas estruturas cristalinas.

Observa-se que na ausência de Ni⁺² e/ou Co⁺² é necessário a presença de íons de Ni⁺³ e/ou Co⁺³ para manter o equilíbrio de cargas no sistema. Quando estes semicondutores são submetidos a uma diferença de potencial elétrico dc, é observada uma condutividade eletrônica pelo material.

A figura 4.39 apresenta uma representação esquemática do processo de condução eletrônica.

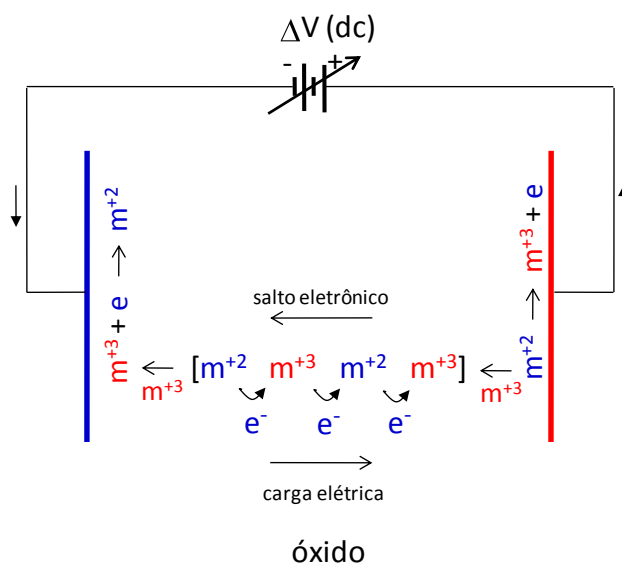


Figura 4.39 – Esquema representativo do processo de condução de cargas nos óxidos do tipo "p".

A intensidade de corrente eletrônica vai depender da temperatura, do número de defeitos e do cátion do óxido, entre outras.

Neste trabalho, a análise de raios X indicou a formação de solução sólida entre o níquel e o cobalto e para a composição de 70% NiO, e a partir das temperaturas de 1250°C e 1300°C, formação de uma segunda fase do espinélio de NiCo_2O_4 .

A figura 4.40 apresenta uma proposta de possíveis representações esquemáticas para as estruturas cristalinas das misturas entre o NiO e o CoO formada para as diferentes composições e temperaturas de sinterização.

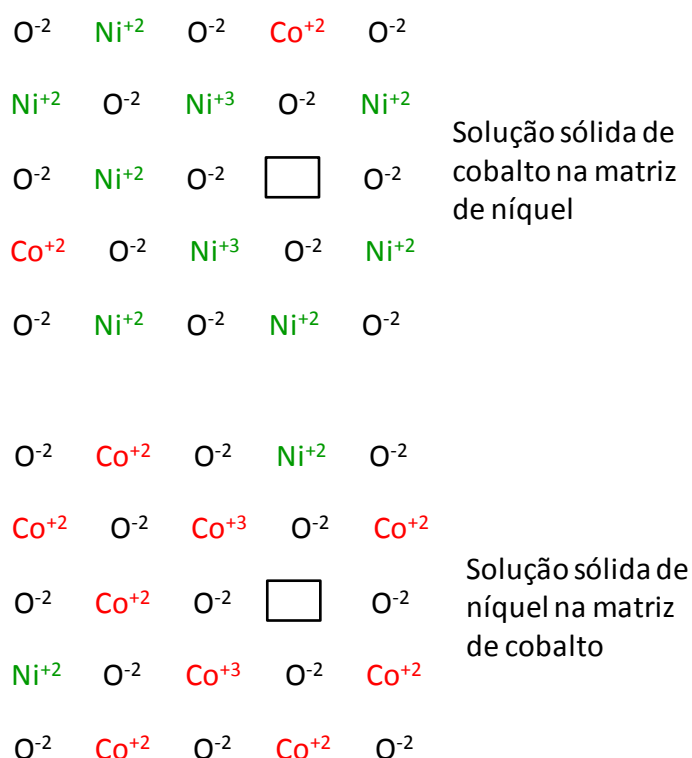


Figura 4.40 – Representação esquemática das misturas do NiO e do CoO com vacâncias catiônicas em suas estruturas cristalinas.

Considerando que o NiO e o CoO apresentam a mesma estrutura cristalina e que os seus raios covalentes serem muito próximos, Ni^{+2} (1,15 Å) e Co^{+2} (1,16 Å), seria possível de solução sólida de níquel na matriz de cobalto. Neste caso, teríamos um excesso de Co^{+2} , Ni^{+2} e Co^{+3} para compensar a vacância catiônica, como apresentado na figura 4.38. Por outro lado, uma estrutura de solução sólida de cobalto na matriz de níquel, com a presença de excesso de Ni^{+2} , Co^{+2} e o Ni^{+3} para compensar a vacância.

Entretanto, para a segunda proposta, poderia haver outra situação, quando analisarmos a distribuição eletrônica dos elementos de transição do bloco “d”, como apresentado na tabela 4.17.

Tabela 4.17 Distribuição eletrônica dos elementos do bloco “d”

Elemento Químico	Distribuição Eletrônica	Estados de Oxidação
Sc	[Ar] 3d1, 4s2	+3
Ti	[Ar] 3d2, 4s2	+4
V	[Ar] 3d3, 4s2	+5
Cr	[Ar] 3d5, 4s1	+2,+3,+6
Mn	[Ar] 3d5, 4s2	+2,+3,+6
Fe	[Ar] 3d6, 4s2	+2,+3
Co	[Ar] 3d7, 4s2	+2,+3
Ni	[Ar] 3d8, 4s2	+2,+3
Cu	[Ar] 3d10, 4s1	+1,+2
Zn	[Ar] 3d10, 4s2	+2

[Ar] distribuição eletrônica do Argônio

Estes elementos são caracterizados pelo preenchimento dos elétrons do orbital 3d, com 4s2 completos, exceto para o Cr e o cobre.

O primeiro é o escândio com um elétron e com estado de oxidação mais estável de +3, e assim por diante. Para os elementos Cr e Mn temos três estados de oxidação bem conhecidos. O mesmo para o Fe e o Co cujos estados são o +2 e +3. Entretanto, para o elemento Ni o +2 é mais estável e frequentemente encontrado em muitos compostos inorgânicos. O estado +3 não deve ser muito estável devido a este motivo.

Para o Cu, o estado +2 é o mais estável, porém o +1 pode ser encontrado na forma de Cu₂O; e completando os orbitais 3d10, 4s2 vem o Zn com estado de oxidação +2.

Desta forma, a solução sólida de cobalto na matriz de níquel poderá ter excesso de Ni⁺² e Co⁺³ como elemento compensador da vacância catiônica, por ser mais estável que o Ni⁺³. Isto vai depender da quantidade de cobalto na mistura e da quantidade de defeitos. Evidentemente que o objetivo deste trabalho não é estudar estas possibilidades.

5 CONCLUSÃO

O sistema de mistura de óxidos de níquel e de cobalto processado por mistura mecânica de óxidos permitiu a obtenção de sensores de temperatura do tipo NTC. Todas as composições formam solução sólida entre o níquel e o cobalto, porém na composição de 70% de NiO foi observada a formação de uma segunda fase, correspondente ao espinélio de NiCo_2O_4 na região intergranular, para temperaturas iguais ou acima de 1250 °C; assim como, a segregação de uma terceira fase de CoO, nos contornos de grãos, originada da reação entre o NiO e o Co_3O_4 para formar o NiCo_2O_4 .

Os parâmetros dos termistores β , α e a energia de ativação apresentaram-se dentro dos valores encontrados na literatura, entretanto os melhores resultados foram àqueles encontrados para o sensor monofásico de composições contendo 60% de NiO e 40% de Co_3O_4 , sinterizado a 1250 °C e o sensor contendo 70% de NiO e 30% de Co_3O_4 , sinterizado na temperatura de 1300°C.

A composição de 70% NiO sinterizada a 1300 °C apresentou-se como o melhor sensor tipo NTC entre todas as composições estudadas, pois, possui um bom valor de α (- 4%), constante β na ordem de 6000 K⁻¹, intervalo de atuação entre 20 a 140 °C, resistividade elétrica de 1,6 M Ω . cm a 25 °C.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ALLOCCA, J. A., I. STUART, A. **Electronic instrumentation**. Reston: Prentice-Hall, 1983.
- 2 ADSON, A. F. da et al. Identificação de resposta ao impulso de termistores com uso de rede neural artificial. In: IV Congresso Brasileiro de Redes Neurais, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: 1999. p.314-319.
- 3 FETEIRA, A. Negative coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industrial perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 967-983, 2009.
- 4 ALLOCA, J. A. **Transducers theory & applications**. Reston: Reston Publishing Company Inc, 1984.
- 5 BOYLESTAD, R., NASHELSKY, I. **Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos**. Rio de Janeiro: Prentice/Hall do Brasil, 1984.
- 6 OLIVEIRA de, R. J. F. **Método para identificar simultaneamente duas características elétricas moduláveis por parâmetros fisiológicos de microcircuitos RLC injetáveis**. 2007, 132f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- 7 JÚNIOR, J. M. F. 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**, São Paulo, v. 53, p. 448-454, novembro. 2007.
- 8 VLACK, L. H. V. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1973.
- 9 PIZZINI, S. **Defects in electronic ceramics**. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1993. p. 188.
- 10 BENGISU, M. **Engineering Ceramics**. Berlin: Springer, 2001.
- 11 HILL, TULLER. **Ceramic Materials for Electronics**. Urbana: Relva C. Buchanan, 1986.
- 12 BARSOUM, M. **Fundamentals of ceramics**. New York: The McGraw-Hill Companies inc, 1997.

- 13 MOULSON, A. J., HERBERT, J. M. **Electroceramics**. Great Britain: Chapman & Hall, 1992. p. 140-142.
- 14 CASSIA-SANTOS, M. R. et al. Cerâmicas eletrônicas à base de S_nO_2 e TiO_2 . **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 303, jul./ago./set. 2001.
- 15 MANCINI, M. W., PAULIN FILHO, P. I. Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de $BaTiO_3$ dopadas com lantânio. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, n. 326, abr./jun. 2007.
- 16 KINGERY, W., D. **Introduction to ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley & sons, 1976.
- 17 YET, M., C., DUNBAR, P., B., III, KINGERY, W., D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. USA: John Wiley & sons inc, 1997.
- 18 American society for testing and materials. **Standard test of apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shape by boiling water**, (ASTM C20 80a), 1983.
- 19 SAMSONOV, G. V. **The oxide handbook**. London: Plenum Press, 1973.
- 20 KUBOON, S., YUN, H. H. **Study of NiO-CoO and Co_3O_4 - Ni_3O_4 solid solutions in multiphase Ni-Co-O systems**, Ind. Eng. Chem. Res, p. 2015-2020, 2011.
- 21 STIGLICH, J. J., WHITMORE, D. H., COHEN, J. B. Defect structure of NiO-CoO solid solutions. **J. Am. Ceram. Soc**, v. 56, p. 211-213, 1973.
- 22 Takehara, K.A., et al. Análise de Rietveld da deformação estrutural de NiO dopado com cobalto. In: II CONGRESSO DA ACADEMIA TRINACIONAL DE CIÊNCIAS, 2007, Foz de Iguaçu. **Anais...** Foz de Iguaçu: 2007.
- 23 Spencer C. D., Schroeder D. **Mössbauer study of several spinels using Co^{57} and Fe^{57}** . Phys. Rev. B-1, v.9, p.3658-3665, 1974.
- 24 **Óxido de cobalto (II)**. Disponível em :
<http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cobalto_%28II%29>. Acesso em: 15 06 2011.
- 25 **Óxido de níquel (II)**. Disponível em:
<[http://pt.wikipedia.org/wiki/óxido_de_níquel_\(II\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/óxido_de_níquel_(II))>. Acesso em: 15 06 2011.
- 26 Ichinose, N. **Introduction to Fine Ceramics**. New York: John Wiley & Sons LTD, 1987.