

CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE BÁRIO TERMISTORA NTC

R. R. Correa.⁽¹⁾, L. V. R. Machado.⁽¹⁾, R.R.Frazão⁽¹⁾.

(1) Instituto Federal de Educacao Ciencia e Tecnologia - Campus Monte Castelo Departamento de Eletroeletronica

Av. Getulio Vargas No4 Monte Castelo, Sao Luis – Ma, Brasil, CEP 65030-005

Email: proncor@yahoo.com.br

RESUMO

O estudo das cerâmicas termistoras do tipo NTC (Negative Temperature Coefficient) tem gerado enorme interesse do ponto de vista científico, devido a sua grande aplicação em interruptores térmicos, sensores de temperatura, compensadores de temperatura, proteção contra aquecimento, eletrodomésticos, instrumentação eletrônica e no setor automobilístico. As ferritas tipo M têm atraído grande interesse para aplicações em sensores de temperatura e sensores magnéticos. A obtenção das ferritas por moagem de alta energia permite obter vantagens como refino no tamanho de grão, alta fração de átomos localizados nos limites de grãos, variação dos parâmetros de processo que conduzem a mudança na microestrutura e conseqüentemente nas propriedades elétricas e magnéticas. As propriedades elétricas obtidas variaram com parâmetros de moagem e temperatura de sinterização, que influenciaram o tamanho de cristalito, densidade, tamanho e forma das partículas. As amostras obtidas com temperatura de sinterização menor apresentaram microestrutura com tamanho de grãos homogêneo menor valor de condutividade elétrica [$2,36 \times 10^{-7} (\Omega \text{cm})^{-1}$]. O comportamento termistor se desenvolveu mais rapidamente em amostras sinterizadas a alta temperatura. Para obtenção de hexaferrita de bário com comportamento termistor NTC tendo alto valor de β deve-se obter a hexaferrita com temperatura de sinterização baixa (1100°C.), microestrutura com baixa densidade e tamanho de grãos pequenos, e com baixo valor de β com temperatura de sinterização alta (1300°C.), microestrutura com alta densidade e grãos grandes.

Palavras Chaves: hexaferrita, moagem, alta energia, propriedades.

INTRODUÇÃO

A hexaferrita de bário é um matéria cerâmico de grande aplicação potencial, sendo usada como magneto permanente, em dispositivos de microondas e como meio de registro magnético. A ferrita de bário de composição $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ é atualmente o material magnético mais largamente utilizado na manufatura de

ímãs permanentes devido, principalmente, ao baixo custo, à alta anisotropia magnetocristalina, alto campo coercivo, alta magnetização de saturação, excelente estabilidade química e resistência a corrosão ^(1,2).

A ferrita de bário como ferrita policristalina é boa semicondutora, com condutividade elétrica dependente de fatores microestruturais. A condução neste tipo de ferrita é devido ao salto de elétrons entre íons Fe^{+2} e Fe^{+3} ⁽³⁾. A hexaferrita de bário tem sido usada, na forma nanoestrutural como um material de alta densidade ⁽⁴⁾. As propriedades eletromagnéticas deste material podem ser fortemente relacionadas a microestrutura e morfologia, quando a diminuição no tamanho da partícula resulta em mudanças nas propriedades. Neste contexto, a moagem de alta energia é um processamento utilizado para a obtenção de melhores propriedades elétricas ⁽⁵⁾. Na moagem de alta energia a alta energia envolvida no processo de moagem pode resultar em produtos na forma de pós nanométricos ^(6,7). A melhoria nas propriedades dos materiais obtidos com moagem de alta energia é devido a peculiaridades tais como maior solubilidade e difusividades atômicas, grande estabilidade em relação ao crescimento de grãos; que são resultantes de grande área específica dos contornos de grãos e da grande fração volumétrica de átomos localizados nesses contornos ^(8,9). As variáveis no processamento da moagem de alta energia, poder de microforjamento e tempo de moagem, juntamente com temperatura de sinterização permitem controlar a microestrutura e conseqüentemente as propriedades ^(10,11,12).

As propriedades elétricas das hexaferritas são dependentes do método de preparação e temperatura de sinterização ^(13,14,15). Ferritas policristalinas são boas semicondutoras e sua condutividade elétrica aumenta quando a temperatura aumenta ⁽¹⁶⁾. A condutividade elétrica nos materiais cerâmicos apresenta dependência da temperatura, tanto no modelo de bandas, quanto no modelo hopping. No modelo de bandas a concentração dos portadores de carga é termicamente ativada, enquanto no mecanismo hopping a mobilidade é termicamente ativada ⁽¹⁷⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

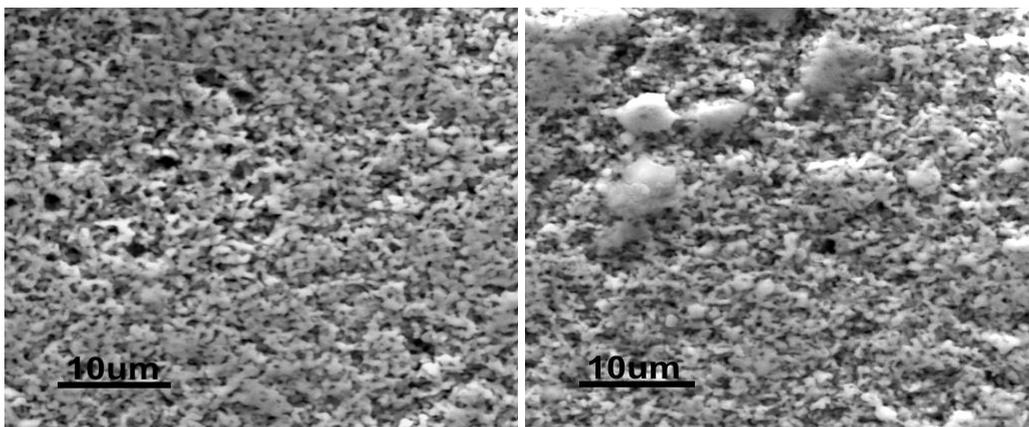
As amostras foram processadas nos moinhos Fritsch Planetário através da transformação da mistura de pós de carbonato de bário (99,37% pureza) e

hematita (99% pureza). As quantidades de pós foram definidas com poderes de moagem de 4:1, sendo as misturas moídas por 1h, 5h e 10h. As amostras na forma de pastilha foram então tratadas termicamente a 1100°C e 1300°C.

Para medição das propriedades elétricas amostras na forma de pastilha de 3mm de diâmetro e 3,7mm de espessura foram obtidas. A resistividade DC (ρ_{DC}) foi medida utilizando-se o método de dois pontos em um sistema composto por uma câmara de temperatura, multímetro HP3457A e HP3458A conectados a um microcomputador. Os ensaios para a medida de condutividade na amostra foram realizados em temperaturas a partir do ambiente até 550 K. A espectroscopia de impedância foi usada para investigar a dinâmica das cargas móveis no volume ou nas regiões interfaciais entre grãos. Para isto foi utilizado um sistema que compreendeu impedancímetro HP 4192A, forno controlado para variação de temperatura e software para aquisição e análise, sendo utilizada a temperaturas de 150°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 mostra a morfologia das amostras da hexaferrita de bário obtidas após sinterização na temperatura de 1100°C e 1300°C e a influência dos parâmetros de processamento na evolução da microestrutura dessas amostras.



a)

b)

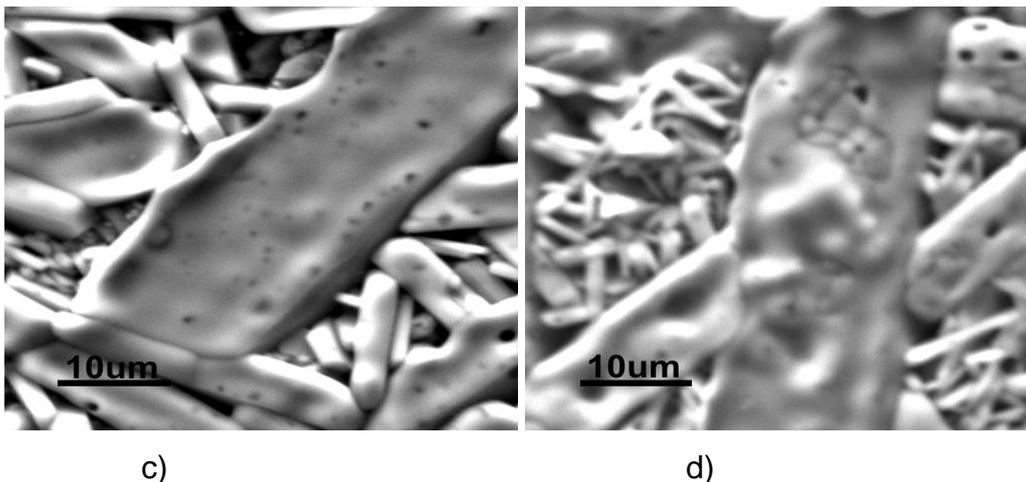


Figura 1 Micrografias obtida no MEV das amostras da hexaferrita de bário obtidas com: a)PM 4:1 TM 1h 1100°C, b)PM 4:1 TM 10h 1100°C, c)PM 4:1 TM 1h 1300°C, d)PM 4:1 TM 10h 1300°C.

As amostras da hexaferrita de bário apresentam microestrutura com tamanho dos grãos homogêneo, grãos com forma acicular ou de agulha presentes. Observa-se a presença dos poros intergranulares com uma distribuição dos poros heterogênea em relação ao tempo de moagem, sendo a porosidade maior na amostra obtida com tempo de moagem maior. Observa-se tamanho de grãos menores e alta porosidade na microestrutura após sinterização na temperatura de 1100°C devido a aglomeração o que levou a valores mais baixos da densidade nesta temperatura. As microestruturas mais densas foram às obtidas na temperatura de 1300°C.

A figura 2 mostra a variação da condutividade elétrica com a temperatura variando até 500°C, das amostras da hexaferrita de bário.

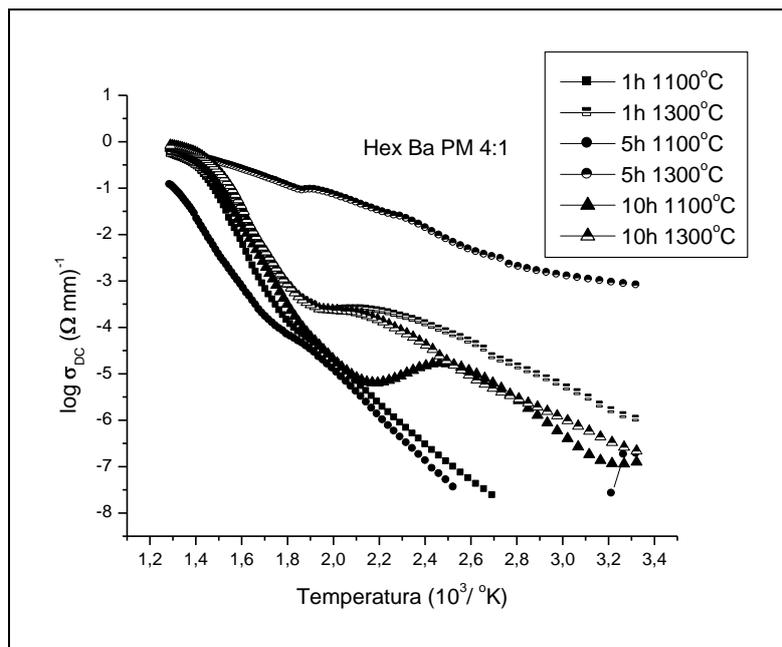


Figura 2 – Plote de resistividade elétrica ρ (T) versus temperatura (K^{-1}).

Observa-se nos gráficos de condutividade elétrica da figura 2, que o comportamento das amostras da hexaferrita de bário é de um semicondutor, pois à medida que a temperatura aumentou houve aumento da condutividade, e conseqüentemente diminuição da resistividade caracterizando o comportamento de termistor NTC. A mudança de inclinação indica a presença de regiões com energias de ativação diferentes para a mobilidade dos portadores de carga. Nas amostras da hexaferrita de bário tem-se o mecanismo de condução por salto presente o que é comprovado pelo aumento linear da mobilidade dos portadores de carga com a temperatura. Os valores da condutividade elétrica das amostras da hexaferrita de bário são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 Valores da condutividade elétrica a 25°C

Amostras	$\sigma_{DC} (\Omega cm)^{-1} (25^{\circ}C)$
PM 4:1 TM 1h 1100°C	$4,96 \times 10^{-6}$
PM 4:1 TM 1h 1300°C	$1,04 \times 10^{-5}$
PM 4:1 TM 5h 1100°C	$1,87 \times 10^{-6}$
PM 4:1 TM 5h 1300°C	$7,98 \times 10^{-3}$
PM 4:1 TM 10h 1100°C	$2,36 \times 10^{-7}$
PM 4:1 TM 10h 1300°C	$2,17 \times 10^{-6}$

A amostra obtida com poder de moagem 4:1, tempo de moagem 5h e temperatura de sinterização de 1300°C apresentou a maior condutividade elétrica e a amostra obtida com poder de moagem 4:1, tempo de moagem 10h e temperatura de sinterização de 1100°C apresentou a menor condutividade elétrica. Os maiores valores da condutividade elétrica cc a 25°C foram obtidos para amostras que apresentaram a microestrutura mais heterogênea e mais densa.

A figura 3 mostra os diagramas de impedância, das amostras da hexaferrita de bário processadas com poder de moagem de 4:1.

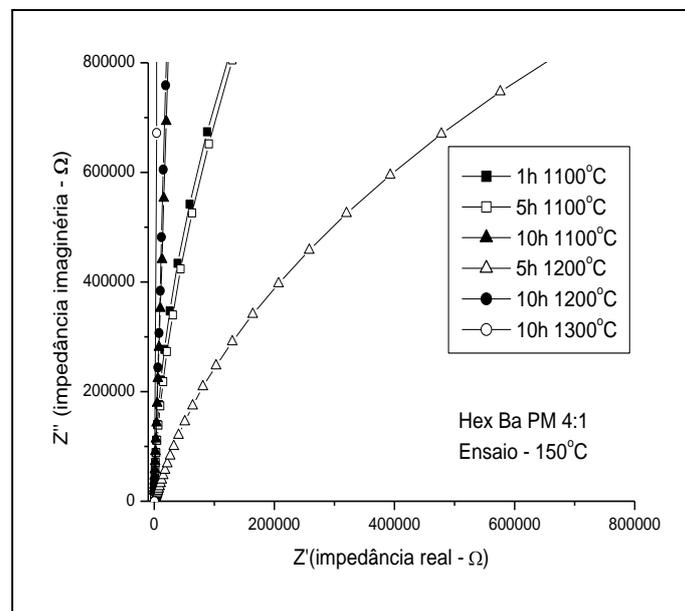


Figura 3 Diagramas de impedância complexa, das amostras da hexaferrita de bário processadas com poder de moagem de 4:1, obtidos a temperatura de 150°C.

As amostras da hexaferrita de bário não apresentam dentro da faixa de frequência utilizada e temperatura de ensaio de 150°C a formação de um semicírculo completo. Observa-se uma variação nos tamanhos dos semicírculos relacionada ao tamanho do grão nas amostras. A presença da porosidade modifica o plote da impedância pela alteração dos diâmetros dos arcos. Amostras sinterizadas a 1100°C apresentam impedância elétrica maior que as sinterizadas a 1300°C.

Os valores calculados para condutividade elétrica no grão e no contorno de grão, resistência e capacitância no contorno de grão também são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 Valores da condutividade elétrica do grão e contorno de grão, resistência do grão e do contorno de grão calculados, com as amostras da hexaferrita de bário ensaiadas a 150°C.

Amostras	$R_g (\Omega)$ -	$\sigma_g (\Omega\text{cm})^{-1}$	$R_{cg}(\Omega)$	$\sigma_{cg}(\Omega\text{cm})^{-1}$
Ba 4111	2880000	$8,20 \times 10^{-8}$	1090000	$2,17 \times 10^{-7}$
Ba 4511	3020000	$7,84 \times 10^{-8}$	1040000	$2,28 \times 10^{-7}$
Ba 41011	2710000	$9,15 \times 10^{-8}$	1160000	$2,14 \times 10^{-7}$
Ba 4113	101000	$2,57 \times 10^{-6}$	7230	$3,60 \times 10^{-5}$
Ba 4513	143	$1,68 \times 10^{-3}$	20,2	$1,19 \times 10^{-2}$
Ba41013	1530	$1,63 \times 10^{-4}$	302	$8,28 \times 10^{-4}$

Na tabela 2 observa-se que a condutividade elétrica nos contornos de grãos foi maior que nos grãos. Com os resultados da espectroscopia de impedância observa-se que a amostra obtida com poder de moagem 4:1 que apresentou a maior condutividade elétrica total foi à processada com tempo de moagem de 5h e temperatura de sinterização de 1300°C. Os valores da condutividade elétrica no contorno de grão maior que no grão indicam que a variação na condutividade das amostras deve se originar das mudanças na estrutura do contorno de grão. A condução ao longo do contorno de grão é atribuída a hopping de elétrons entre vizinhos mais próximos.

CONCLUSÕES

A síntese de hexaferrita de bário usando o processo de moagem de alta energia permite a formação de aglomerado de partículas finas e a formação de partículas na forma de lâminas durante sinterização.

A amostra da hexaferrita de bário que apresentou maior condutividade foi a processada com temperatura de sinterização de 1300°C. Nas amostras da hexaferrita de bário a resposta ao sinal CC aplicado caracterizou um comportamento semicondutivo, pois a resistividade diminuiu com o aumento da temperatura caracterizando um comportamento NTC.

As hexaferritas de bário também apresentaram maior impedância e comportamento reativo variando com a microestrutura e com a temperatura. A amostra com maior impedância foi a processada com temperatura de sinterização de 1100°C.

Para obtenção de hexaferrita de bário com comportamento termistor NTC tendo baixo valor de β deve-se obter a hexaferrita com temperatura de sinterização alta (1300°C.), microestrutura com alta densidade e tamanho de grãos grandes, e com alto valor de β com temperatura de sinterização baixa (1100°C.), microestrutura com baixa densidade e grão pequenos.

O comportamento termistor na hexaferrita de bário está mais associado a condução através dos contornos de grãos sendo a variação da temperatura responsável pela condução através de hopping no contorno de grão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – KOOLS, F. Ferrites hard. Concise Encyclopedia of Magnetic & superconducting Material, vol. 225, p. 129 – 130, 1992.
- 2 – CHING, G.Y. and WERNICK, J.H.. Measurement in magnetic materials. Concise Encyclopedia of Magnetic & superconducting Material, vol. 225, p. 297 – 304, 1992.
- 3 – SAADAWY, M. DC conductivity for hexaferrites of the $Zn_{2-x}Cu_xBa_1Fe_{16}O_{27}$ system. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol 219, p. 69 – 72, 2000.
- 4 - KRONMULLER, H. Recent developments in high tech magnetic materials. Journal of Magnetism and Magnetics Materials, vol. 140-144, p. 25 – 28, 1995.
- 5 – DING, J. and LU, L. Comparative study of barium ferrite prepared by mechanical milling and co-precipitation. Journal Metastable and Nanocrystalline Materials, vol.2-6, p. 159 – 164, 1999.
- 6 – GREER, A.L. Nanostructured materials from fundamentals to application. Material Science Forum, vol. 3-10, p. 269 – 272, 1998.
- 7 – PALLONE, E.M.J.A. and et al. Microstructure characterization and sintering of fine powder obtained by SHS reaction during milling. Material Science Forum, p. 269 – 272, 1998.
- 8 – SURYANARAYAMA, C. Nanocrystalline materials. Internacional Material Review, 40 (2), p.41 – 64, 1995.

- 9 – TAKACS, L. Combustion phenomena by ball milling. *Material Science Forum*, vol. 513-522, p. 269 – 272, 1998.
- 10 – SURYANARAYAMA, C. and Ivanov, E. The science and technology of mechanical alloying. *Material Science and Engineering A*, vol. 304 - 306, p. 151 – 158, 2001.
- 11 – SURYANARAYAMA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Material Science*, vol. 46, p. 1 – 184, 2001.
- 12 – CARP, O. and BARJEGA, R. Nonconventional methods for obtaining hexaferrites. *Acta Termochimica*, vol. 318, p. 57 – 62, 1998.
- 13 – ABO, A.M. et al. Conduction mechanism of $BaCo_{2-x}Ni_xFe_{16}O_{27}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 202, p. 397 – 404, 1999.
- 14 – HUANOSTA-TERA, A. et al. Electric characterization of (Sr,Sr-Ba,Ba) M-type ferrites by ac measurements. *Scripta Mater*, vol. 42, p. 603 – 607, 2000.
- 15 – ABO, A.M. et al. Dielectric and magnetic permeability behavior of $BaCo_{2-x}Ni_xFe_{16}O_{27}$ W-type hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 204, p. 36 – 44, 1999.
- 16 – SAADAWY, M. El.. DC conductivity for hexaferrites of the $Zn_{2-x}Cu_xBaFe_{16}O_{27}$ system. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 219, p. 69 – 72, 2000.
- 17- FRIEDMAN, L. Density matrix formulation of small-polaron motion. *Physic Review*, vol. 135, pp. A.233-A.246, 1964.

CHARACTERIZATION OF NTC THERMISTOR BARIUM FERRITE

ABSTRACT

The study of ceramic NTC (Negative Temperature Coefficient) thermistors has generated enormous interest from the scientific point of view, due to its wide application in thermal switches, temperature sensors, temperature compensating, protection against heat, appliances, electronics and instrumentation automotive sector. The M-type ferrites have attracted great interest for applications in temperature sensors and magnetic sensors. The acquisition of ferrites by high energy milling can obtain advantages such as

refining the grain size, high fraction of atoms located in grain boundaries, variation of process parameters that lead to change in the microstructure and hence on the electrical and magnetic properties. The electrical properties parameters obtained varied with the milling and sintering temperature, which influenced the crystallite size, density, size and shape of particles. The samples with lower sintering temperature showed microstructure with grain size less homogeneous electrical conductivity value [$2.36 \times 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$]. To obtain barium hexaferrite with NTC thermistors with high values of β must obtain the hexaferrite with low sintering temperature (1100°C.), microstructure with low density and small grain size and low value of β with temperature high sintering (1300°C.), microstructure with high density and large grains.

Key-words: hexaferrite, milling, high energy, properties.