56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil

ÍMÃS DE FERRITA: HISTÓRICO, PERSPECTIVAS E OPORTUNIDADES

S. R. Janasi¹, D. Rodrigues², M. F. de Campos²

¹Brats Indústria e Comércio de Produtos Metálicos Especiais, Cajamar – SP

²EEIMVR – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda – RJ

¹Av. Dr. Antonio João Abdalla, 200, Cajamar–SP - 07750-000,

<u>srjanasi@yahoo.com.br</u>

RESUMO

Aplicações para imãs vêm aumentando muito, particularmente na indústria automobilística, como em sensores de posição e velocidade, bem como em diversos motores embarcados. Dos vários tipos de ímãs desenvolvidos ao longo dos últimos 100 anos, sobrevivem hoje, basicamente, os ímãs de ferrita e os de terras-raras (principalmente NdFeB). A relação entre custo e desempenho é o que contrapõe estas duas alternativas. Quando do surgimento dos terras-raras, imaginou-se que substituiriam completamente os imãs de ferrita. Isto não aconteceu. E mesmo para novas aplicações, como energia eólica, por exemplo, os imãs de ferrita ainda são considerados. Este trabalho faz uma revisão quanto a ímãs de ferrita, abordando principalmente os aspectos investigados pelos autores ao longo dos últimos 20 anos. São estes: novas técnicas de fabricação de matéria prima, como precipitação; novas fontes de matéria prima, como resíduos industriais; imãs aglomerados e sinterizados; imãs isotrópicos e anisotrópicos; e caracterização magnética e microestrutural de ímãs de ferrita. Por fim, discutem-se as perspectivas e oportunidades para esta classe de ímãs.

Palavras-chave: ímãs, ferrita, aplicações, processos de fabricação

1. ENERGIA ELÉTRICA E ÍMÃS PERMANENTES

Inevitável a associação de ímãs com energia, particularmente energia elétrica. Afinal, ímãs armazenam energia. Para que este armazenamento seja possível, é necessário um investimento, que envolve tanto a matéria prima como o processo de fabricação para um determinado ímã. Desta forma, a escolha da classe de ímã que será utilizada envolve uma análise de custo e benefício, que deve levar em conta inclusive o projeto do dispositivo ao qual o ímã será inserido.

O consumo de energia elétrica reflete, diretamente, o desenvolvimento econômico de um país. A tabela 1^(1, 2, e 3) reflete isto claramente apresentando valores de consumo de energia elétrica e do produto interno bruto (PIB) para alguns

países, dentre os quais o Brasil. Mais do que isto, o consumo energético está intimamente ligado à qualidade de vida, como pode ser observado na figura 1⁽⁴⁾.

Tabela 1 – Consumo de energia elétrica e valores de produto interno bruto (1,2, e 3).

País	Consumo	PIB
	[TWh]	[bilhões USD]
EUA	3820	14526
CE	2930	16242
China	2530	5878
Japão	980	5458
Canadá	530	1577
Índia	520	1631
Brasil	430	2090
Outros países	4640	15509
Global	16380	62911

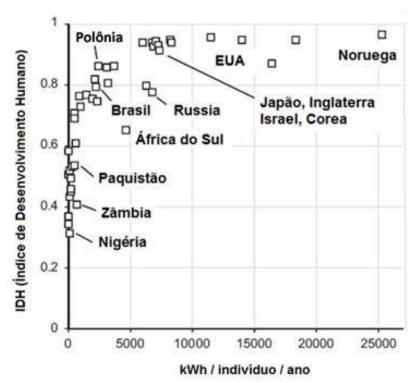


Figura 1. Consumo energético e índice de desenvolvimento humano (IDH) (4).

A energia elétrica advém de diversas fontes, dependendo da disponibilidade de cada país. Hoje em dia fala-se muito de energias alternativas, principalmente pensando-se numa alternativa ao carbono. Energia eólica e automóveis elétricos ou híbridos vão nesta direção. Ímãs podem ser usados tanto num caso como em outro. A decisão sobre qual imã usar depende de vários aspectos, inclusive os

econômicos. A figura 2 apresenta a clássica evolução dos imãs ao longo dos anos. A figura apresenta também uma comparação do tamanho do ímã para uma mesma capacidade de armazenamento de energia, que é o que reflete o BH_{max}. Com o surgimento dos ímãs de terras-raras, primeiramente os de Sm-Co e depois os de Nd-Fe-B, achou-se que os ímãs de ferrita iriam desaparecer. Não foi isto o que aconteceu. Como a diferença de preço é muito grande, os ímãs de ferrita vêm resistindo bravamente. A figura 3 ilustra a ocupação, em valores monetários, para o mercado de ímãs. Devido à grande diferença de preço, em volume de produção, as ferritas ainda estão bem na frente.

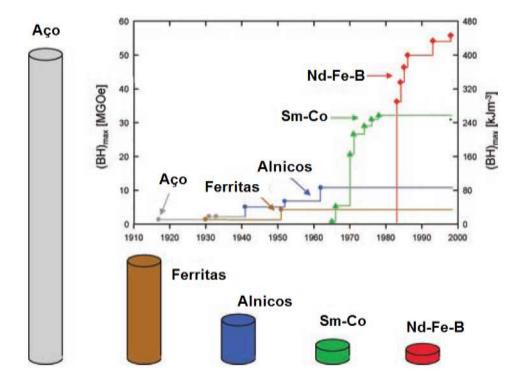


Figura 2. Evolução dos ímãs ao longo dos anos (1).

Mais recentemente com a crise das terras-raras, por conta da restrição de fornecimento do grande fornecedor mundial, a China, os ímãs de Nd-Fe-B ficaram em cheque. Há dúvidas, por exemplo, quando ao tipo de ímã a ser usado em aerogeradores. A opção por ímãs de ferrita é a mais econômica ⁽⁴⁾. Para um mesmo projeto, a substituição de ímãs de ferrita por ímãs de Nd-Fe-B possibilita aumento de rendimento de 20% ⁽⁴⁾ o que eventualmente não viabilize a troca. Em artigo recente da Mitsubishi ⁽⁵⁾, fala-se em "rare-earth less motors" para veículos híbridos.

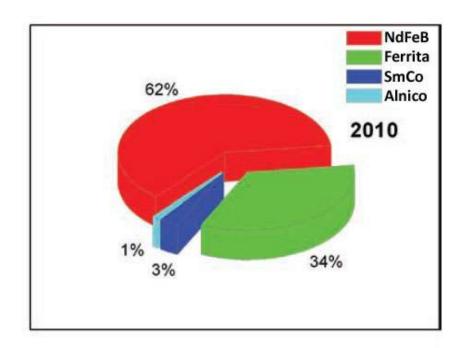


Figura 3. Dados de 2010 para ocupação, em unidade monetária, para o mercado de ímãs ⁽¹⁾.

2. CONTRIBUIÇÕES TÉCNICAS REVISTAS

Os autores estiveram envolvidos em vários projetos relacionados com ímãs, tanto os de terras-raras, como os cerâmicos, de ferritas. Neste último caso o foco principal foi o relacionado com rotas alternativas para produção de matéria prima (hexaferrita), que não a síntese por calcinação (método cerâmico). A alternativa mais investigada, nestes anos, foi a rota da coprecipitação⁽⁶⁻¹⁴⁾. Este processo utiliza como precursores cloretos de ferro e de bário, e solução de hidróxido e carbonato de sódio. Uma calcinação em baixa temperatura, após precipitação, faz parte da síntese. As variáveis do processo de coprecipitação, como método de preparação, pH e razão molar (Fe/Ba) foram investigadas e mostraram ter grande efeito nas propriedades magnéticas ^(7,9 e 11). A temperatura de calcinação dos pós de ferrita coprecipitados também tem grande efeito nas propriedades magnéticas ^(6, 11,12), conforme pode ser visto na figura 5 ^(6, 12).

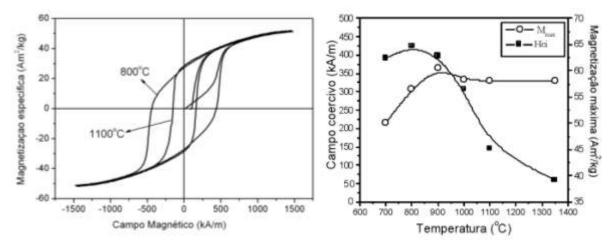


Figura 5– Efeito da temperatura de calcinação, após precipitação, nas propriedades magnéticas do pó^(6, 12,).

A possibilidade do uso de pós coprecipitados na produção de ímãs anisotrópicos também foi avaliada pelos autores ^(10, 13). A figura 4 apresenta uma comparação entre propriedades magnéticas de ímãs anisotrópicos de ferrita de bário produzidos com matérias primas obtidas pelo método cerâmico e pelo método da coprecipitação, bem como as características microestruturais do pó coprecipitado após calcinação. Pós coprecipitados, de elevada pureza, finos (monocristalinos) e de fácil orientação possibilitaram a obtenção de imãs anisotrópicos com propriedades magnéticas semelhantes às dos ímãs produzidos a partir de matéria-prima cerâmica.

Em trabalho posterior ⁽¹⁴⁾ foi demonstrada a viabilidade de produção de pós coprecipitados em escala piloto. Aspectos relacionados com a remoção dos excedentes da precipitação (preponderantemente cloreto de sódio), por lavagem, e os efeitos na microestrutura e propriedades magnéticas são apresentados e discutidos.

Investigaram-se também questões relacionadas com a utilização de partículas policristalinas, grosseiras, e obtidas por moagem de ímãs anisotrópicos, e a viabilidade quanto à utilização para fabricação de ímãs anisotrópicos ⁽¹⁵⁾. A orientação, durante compactação é boa, mas as propriedades magnéticas após sinterização são comprometidas pela baixa contração, devido à baixa superfície específica dos pós mais grosseiros.

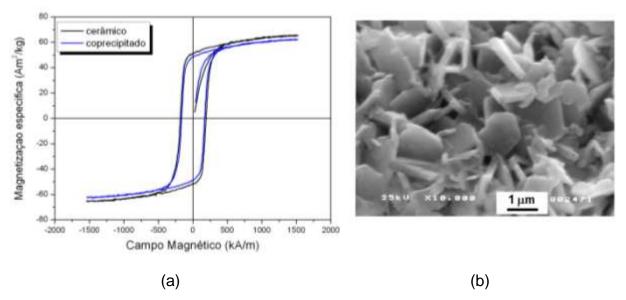


Figura 4: (a) Curvas de histerese de ímãs anisotrópicos sinterizados de ferrita de bário produzidos com matérias primas obtidas pelo método cerâmico e pelo método de coprecipitação ⁽¹³⁾ e (b) microestrutura característica de pó calcinado obtido por coprecipitação ⁽¹¹⁾.

A dopagem com Co-Ti e Co-Ti ^(16, 17) também foi objeto de investigação dos autores. Os efeitos dos dopantes e da razão de substituição nas propriedades magnéticas das ferritas de bário produzidas por coprecipitação foram avaliados. Observou-se que para uma mesma razão de substituição, a dopagem com Co-Sn resultou numa redução mais acentuada das propriedades magnética.

No âmbito do método cerâmico, avaliou-se a possibilidade de uma única etapa de aquecimento ⁽¹⁸⁾, envolvendo calcinação e sinterização ("single sintering technique", ou monoqueima). Conclui-se ser viável apenas para ímãs isotrópicos, apesar da densidade ligeiramente inferior, devido à evolução de dióxido de carbono durante o processo.

Modelos de histerese para ferritas produzidas por coprecipitação tem sido objeto de investigação ⁽¹⁹⁾ dos autores. A figura 6 compara a curva experimental com a determinada através de modelo tipo Stoner-Wohlfarth Callen-Liu-Callen (SW-CLC). O ajuste para momento magnético é muito bom, e adequações do modelo para melhor estimativa de coercividade vem sendo conduzidas.

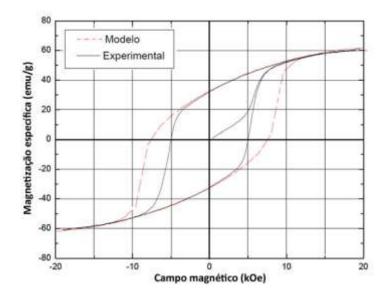


Figura 6: Comparação de resultados experimentais, para pós de ferrta obtidos por precipitação, e modelo SW-CLC ⁽¹⁹⁾.

A utilização de pós de ferrita como aditivo em ímãs híbridos aglomerados de terras raras tem se mostrado promissor, já que associa uma considerável redução nos custos de fabricação com perda muito pequena de desempenho magnético (20).

3. A LITERATURA ATUAL SOBRE FERRITAS HEXAGONAIS

Contribuições técnicas relacionadas com imãs de ferrita não são encontradas com frequência na literatura atual. Apesar disto o assunto "ferrita hexagonal" vem recebendo cada vez mais atenção. A figura 7 ⁽²¹⁾ apresenta a evolução cronológica quanto ao número de contribuições técnicas sobre ferritas, e a figura 8 ⁽²¹⁾ divide estas contribuições tematicamente.

Absorvedores de micro-ondas vêm sendo usados em aplicações como blindagens e radares. Compósitos de diversas naturezas, deste os mais simples, de matriz polimérica, como os de microestrutura "duplex" tem sido fonte de extensa investigação. Ferritas no âmbito da nanotecnologia, partículas nanométricas ou estruturas nanométricas, tem enorme espaço na literatura recente, e aqui se enquadram os trabalhos envolvendo hipertermia (22, 23). As ferritas baseadas nos fenômenos magneto-elétricos e piezo-elétricos possuem várias aplicações em sensores. Já as fibras procuram trabalhar com anisotropia de forma, e em escala nonométrica vem encontrando as primeiras aplicações (21).

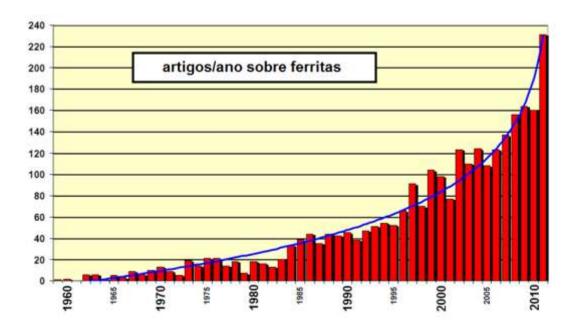


Figura 7: Evolução quanto ao numero de contribuições técnicas, por ano, sobre ferritas hexagonais ⁽²¹⁾.

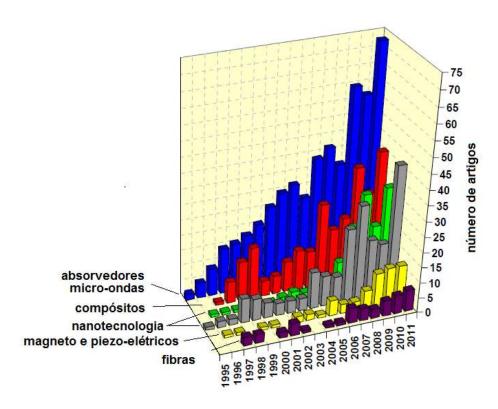


Figura 8[:] Evolução temática das contribuições técnicas ferritas hexagonais ⁽²¹⁾.

Ferritas hexagonais continuarão sendo usadas na fabricação de ímãs permanentes, competindo com ímãs de Nd-Fe-B, no entanto, vem encontrando novas aplicações, principalmente aquelas no âmbito da nanotecnologia. Muitos

processos de síntese usados para produção de matéria prima para ímãs podem ser usados também para estas novas aplicações, bastando para isto correções nos parâmetros de produção. Assim, o que parecia velho vem, portanto, se renovando.

REFERÊNCIAS

- GUTFLEISCH, O.; WILLARD, M. A.; BRÜCK, E.; CHEN, C. H; SANKAR, S. G.; LIU, J. P. Magnetic material and devices for 21st century: stronger, lighter, and more efficient. Adv. Mater., v. 23, p. 821-842, 2011.
- 2. http://www.eia.gov/forecasts/. Acessado em 13 de abril de 2012.
- 3. http://www.imf.org. Acessado em 13 de abril de 2012.
- 4. LEARY, J.; WHILE, A.; HOWELL, R. Locally manufactured wind power technology for suitable rural electrification. Energy Policy, v. 43, p. 173-183, 2012.
- KURODA, K.; MORITA M.; HAZEYAMA, M.; AZUMA, M.; INOUE, M. Improvement of claw pole motor using additional ferrite magnets for hybrid electric vehicles. In: XIX International Conference of Electrical Machines, ICEM 2010, Rome, Italy. **Proceedings**.... Rome, ICEM, 2010.
- JANASI, S. R.; LANDGRAF, F. J. G.; EMURA, M.; RODRIGUES, D. Pós de ferrita de bário produzidos por coprecipitação. In: 43° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4° Congresso de Cerâmica do Mercosul, 1999, Florianópolis, SC. Anais...São Paulo, ABC, 1999. p. 22301-22313.
- 7. JANASI, S. R.; RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G.; EMURA, M. . Magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders as a function of synthesis conditions. IEEE Trans. Magn., v. 36, n. 5, p. 337-339, 2000.
- 8. JANASI, S. R.; RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G.; EMURA, M. . Magnetic properties of barium ferrite powders obtained by coprecipitation. Key Engineering Materials, v. 189, p. 661-666, 2001.
- 9. JANASI, S. R.; RODRIGUES, D.; EMURA, M.; LANDGRAF, F. J. G. Barium ferrite powders obtained by co-precipitation. Phys. Stat. Solidi. A, Applied Research, v. 185, n. 2, p. 479-485, 2001.

- RODRIGUES, D.; JANASI, S. R. The use of precipitated ferrite powders for anisotropic sintered magnets. In: European Congress and Exhibition on Powder Technology, 2001, Nice, France. **Proceedings**....Nice, European Powder Metallurgy Association, 2001.
- 11. JANASI, S. R.; EMURA, M.; LANDGRAF, F. J. G.; RODRIGUES, D. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. J. Magn. Magn. Mater., v. 238, p. 168-172, 2002.
- 12. JANASI, S. R.; ONELLI, J. C. S.; POÇO, J. G. R.; CHAGAS, P. H.; RODRIGUES, D. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades magnéticas de ferritas de bário obtidas por coprecipitação. In: 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 2002, Nata, RN. Anais... Natal, CBECiMat, 2002, p. 9, CDROM.
- ONELLI, J. C. S.; JANASI, S. R.; POÇO, J. G. R.; CHAGAS, P. H.; RODRIGUES, D. Produção de partículas monocristalinas de ferrita de bário por coprecipitação In: 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2002, Natal, RN. Anais...Natal, CBECiMat, p. 1159-1165, 2002, CDROM
- 14. ONELLI, J. C. S.; JANASI, S. R.; RODRIGUES, D.; POÇO, J. G. R.; CHAGAS, P. H. Produção de ferrita de bário via coprecipitação em escala piloto. In: 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo, SP. Anais.... São Paulo, ABC, 2002, CD-ROM.
- JANASI, S. R.; ONELLI, J. C. S.; RODRIGUES, D. Anisotropic ferrite produced with coarse particles milled from sintered magnets. Materials Science Forum, v. 416, p. 102-106, 2003.
- JANASI, S. R.; JAFELICCI Jr., M. Ferrita de bário dopada com Co-Ti. In: 40° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 1° Congresso de Cerâmica do Mercosul, 1996, Criciúma, SC. Anais...São Paulo, ABM, 1996.
- JANASI, S. R. Ferrita de bário: preparação de fases dopadas com cobalto, titânio e estanho. 1997, 125p. Tese (Doutorado em Química – Físico-Química) Instituto de Química. Araraquara. Universidade Estadual Paulista, Unesp-SP.
- 18. RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G.; CONCÍLIO, G. V. Propriedades magnéticas de ferrite de bário produzidas por single sintering technique. In: 11° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 1994, Águas de São Pedro, SP. Anais... São Paulo, CBECiMat, 1994.

- 19. JANASI, S. R.; de CAMPOS, M. F.; RODRIGUES, D.; LANDGRAF, F. J. G. Modelo Stoner-Wohlfarth aplicado a ímãs de ferrita de bário. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2010, Campos do Jordão, SP. Anais...São Paulo, CBECiMat, 2010, CDROM.
- 20. SILVA, B. F. A.; JANASI, S. R.; SANTOS, P. B.; RODRIGUES, D.; TAKIISHI, H. Use of Strontium Ferrite Powders in the Production of Hybrid Rare-Earth Bonded Magnets. In: Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis, SC, Brazil. Proceedings...São Paulo, PTECH, 2011.
- 21. PULLAR, R.C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, Progress in Materials Science, 2012.
- 22. VEVERKA, P.; POLLERT E.; ZÁVĚTA K.; VASSEUR, S.; DUGUET, E. Sr-hexaferrite/maghemite composite nanoparticles—possible new mediators for magnetic hyperthermia. Nanotechnology, v. 19, n. 21, p. 215705, 2008.
- 23. TKACHENKO, M. V.; OL'KHOVIK, L. P.; KAMZIN, A. S. Magnetic ceramics based on hydroxyapatite modified by particles of M-type hexagonal ferrite for medical applications. Phys. Sol. Stat., v. 53, n. 8, p. 1588-1593, 2011.

FERRITE MAGNETS: HISTORY, PERSPECTIVES AND OPPORTUNITIES

ABSTRACT

Applications for magnets have been increasing, particularly in the automotive industry, such as in speed and position sensors, as well as in various embedded engines. The various types of magnets developed over the past 100 years, survive today, basically, ferrite magnets and rare earth magnets (mainly NdFeB). The relationship between cost and performance is what sets these two alternatives. When the emergence of rare earth magnets, imagined that they would replace completely the ferrite magnets. This did not happen. And even for new applications, such as wind power, for example, the ferrite magnets are still considered. This work makes a review on ferrite magnets, addressing mainly the aspects investigated by the authors over the last 20 years. These are: new techniques of manufacture of raw materials, such as precipitation; new sources of raw materials, such as industrial waste; pellets and sintered magnets; isotropic and anisotropic magnets; and microstructural characterization of ferrite magnets. Finally, discuss the perspectives and opportunities for this kind of magnet.

Key-words: magnets, ferrite, applications, manufacture techniques