

Introdução aos Ímãs Permanentes

J. L. Sánchez Llamazares*

sanchez@ff.oc.uh.cu

Laboratório de Magnetismo,

Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana,

La Habana 10400, Cuba

Recebido em 15 de março de 2000. Aceito em 25 de outubro de 2000.

I Introdução

Os ímãs permanentes são conhecidos desde épocas remotas. No entanto, não foi até o final do século passado que começou o desenvolvimento dos primeiros ímãs artificiais, ou seja, os desenvolvidos pelo homem mediante um processo tecnológico. Sua vantagem consiste na possibilidade de gerar, sem gasto energético algum, um campo magnético estável em certa região do espaço. Por sua vez, este campo é “portátil”.

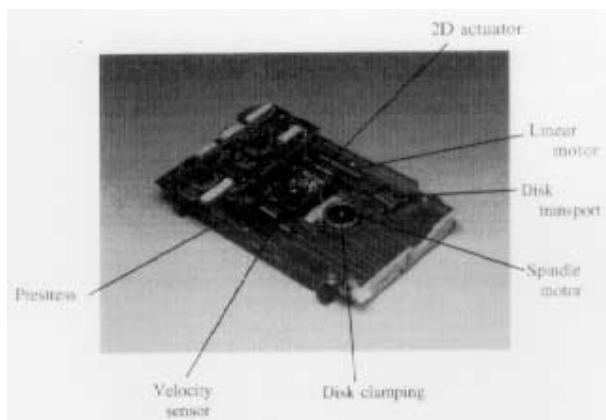


Figura 1. Lugares onde são utilizados ímãs permanentes em um disco magneto-óptico de armazenamento de dados de 3,5 polegadas.

Hoje em dia, suas aplicações são extremamente variadas. Podemos dizer, com certeza, que o desenvolvimento tecnológico atingido pela sociedade contemporânea não teria sido possível sem a existência destes. As aplicações vão desde motores e geradores elétricos, atuadores, dispositivos acústicos, sensores, painéis de instrumentos de medida e aplicações médicas, entre muitas outras. O impacto em indústrias modernas

como a automobilística, de informática ou robótica é imenso. Como exemplo, na Fig. 1 aparecem indicados os lugares onde são utilizados ímãs permanentes em um disco magneto-óptico de armazenamento de dados de 3,5 polegadas.

O presente trabalho pretende introduzir ao leitor a física dos ímãs permanentes, os materiais desenvolvidos até hoje e suas propriedades mais relevantes, além de uma breve visão sobre as aplicações.

II Descrição física dos ímãs permanentes

Do ponto de vista do ciclo de histerese em $M(H)^1$, o que mais distingue os materiais magnéticos são os valores do campo coercivo, IH_c . Dependendo do intervalo em que esta grandeza varia, estes são classificados em materiais *magneticamente* “moles” ou “duros”. Nos magnetos moles, IH_c tem tipicamente valores no intervalo $0.8 \text{ A/m} < IH_c < 8 \text{ kA/m}$. Eles são usados para guiar o fluxo de campo magnético em dispositivos magnéticos estáticos ou dinâmicos (bobinas e transformadores, entre outros). Para os duros, IH_c varia tipicamente no intervalo $32 \text{ kA/m} < IH_c < 1.6 \text{ MA/m}$. É importante dizer que a divisão entre uns e outros não é bem definida. Uma propriedade inerente dos ímãs permanentes é a resistência à desmagnetização. IH_c é uma medida quantitativa desta propriedade e por isto eles são classificados como magnetos duros.

A caracterização física dos ímãs permanentes pode ser entendida a partir das curvas $M(H)$ e $B(H)^2$. Dependendo do equipamento disponível é possível obter diretamente uma ou outra. Os mais comumente encontrados em laboratórios de pesquisa são o magnetômetro

* Fax: +53-7-333415.

¹ Apesar de M , B e H serem grandezas vetoriais, por razões de simplicidade e levando em conta que M e B vêm sempre medidas ao longo de H , no texto não explicitamos a notação vetorial.

² $B = \mu_0(H + M)$. No sistema internacional B é dado em Tesla (T), enquanto M e H em A/m .

a amostra vibrante e o de extração. Estes tipos de magnetômetros permitem medir diretamente a magnetização em função do campo externo aplicado, H_{ext} . Utilizando uma amostra cuja geometria possa-se aproximar ao elipsóide de revolução³ fazemos a correção devida ao campo desmagnetizante, H_d ($H_d = N_d M$), e obtemos o campo efetivo aplicado sobre o material $H = H_{ext} - N_d M$; onde $M = M(H)$. Desta maneira temos o ciclo de histerese que caracteriza o material. Levando em conta que $B = \mu_o(H + M)$, podemos calcular o valor de B para cada valor de H . Isto permite traçar a curva $B(H)$.

A Fig. 2 mostra as curvas $M(H)$ e $B(H)$ para um dado material. É importante notar que o eixo horizontal H é comum para ambas as curvas enquanto o eixo vertical não. Na curva $M(H)$ as grandezas que caracterizam o material são a magnetização de saturação, M_S , a magnetização remanente, M_r , e o campo coercivo intrínseco⁴, $I Hc$. Do ponto de vista prático, o ideal seria que $M_r = M_S$, ou seja, que o ciclo fosse quadrado. Isto é caracterizado pelo coeficiente $\gamma = M_r/M_S$. Um ímã ideal seria aquele que tem $\gamma = 1$ e a coercividade infinita. A curva $B(H)$ não satura; a partir de $H = H_S$ (campo para o qual $M = M_S$) ela torna-se linear. Para $H = 0$ temos a indução remanente, B_r ; para $H = H_S$ (campo para o qual é atingida M_S), $B = B_S$, e para $B = 0$ o campo coercivo $B Hc$. O ciclo de histerese em B é importante do ponto de vista das aplicações.

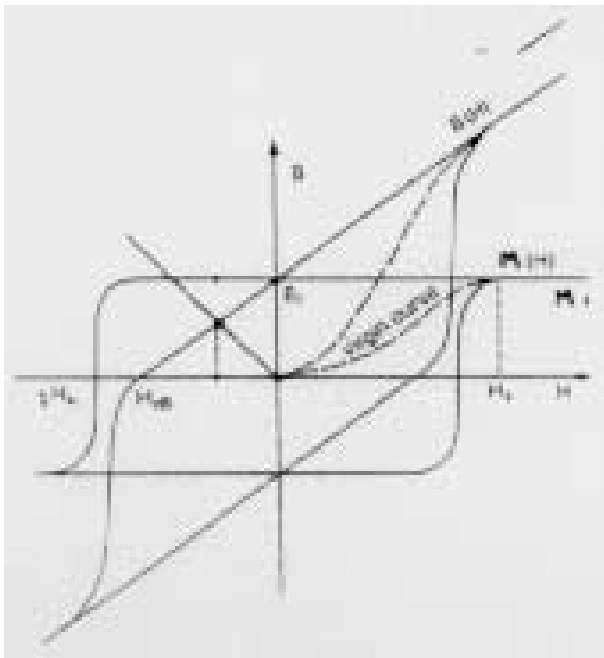


Figura 2. Ciclos de histerese em $M(H)$ e $B(H)$.

³Os valores do fator desmagnetizante, N_d , para elipsóides de revolução podem ser encontrados no livro *Introduction to magnetic materials*. B.D. Cullity. Addison-Wesley Publishing Co., Reading Massachusetts (1972).

⁴ $I Hc$ e chamado de campo coercivo intrínseco mas trata-se de uma propriedade extrínseca pois depende da microestrutura do material. Os materiais policristalinos têm propriedades intrínsecas e extrínsecas. As intrínsecas são as que dependem da estrutura cristalina, composição química e as propriedades dos átomos. No nosso caso são a temperatura de Curie (T_C), a magnetização de saturação, M_S , e a anisotropia magnetocristalina. No entanto, as extrínsecas dependem do tamanho dos grãos, textura cristalina, defeitos e composição de fases do material, entre outras no (nosso caso a magnetização remanente e o campo coercivo).

Os ímãs permanentes operam a circuito aberto. O mais comum é que formem parte de um circuito magnético que guie o fluxo de campo magnético para concentrá-lo em uma região útil determinada. Do ponto de vista do ciclo de histerese isto significa que o material opera no segundo quadrante em um valor dado de campo desmagnetizante H_d que vem determinado pelas características geométricas do circuito. A linha que vai desde a origem até o ponto P na curva é chamada *linha de carga*. P é denominado “*ponto de operação*”.

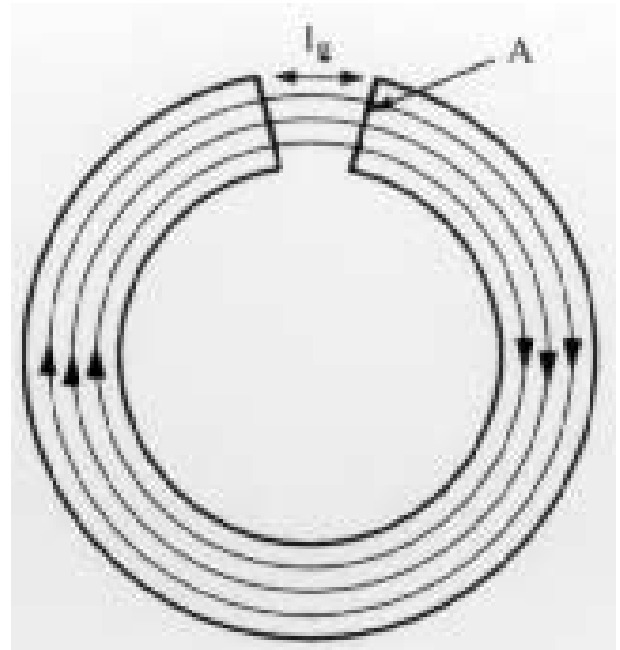


Figura 3. Ímã em forma de anel com um entreferro ou “gap”. No desenho se representam as linhas de indução magnética.

Vamos tratar agora dois aspectos importantes: a grandeza que avalia a qualidade de um ímã como dispositivo, ou *figura de mérito*, e qual é o ponto de operação ótimo para ele operar. A partir deste ponto vamos formar várias idéias importantes. Consideremos um ímã em forma de anel com um entreferro ou “gap” (Fig. 3). Sejam B_m e H_m os valores modulares da indução e o campo, respectivamente, no interior do ímã de comprimento l_m . *Como calcularíamos o campo, H_g , na região do “gap” considerando-o homogêneo?* Aplicando a lei de Ampère para um contorno circular fechado, temos que

$$H_g l_g - H_m l_m = 0 \quad (1)$$

ou

$$H_g l_g = H_m l_m = 0 \quad (2)$$

aqui l_g e H_g são o comprimento do “gap” e o valor modular do campo em um ponto dele. Por sua vez, da continuidade das linhas do B temos que $\phi_m = \phi_g$, ou seja

$$B_m A_m = B_g A_g \quad (3)$$

onde $B_g = \mu_o H_g$. Portanto,

$$B_m A_m = \mu_o H_g A_g \quad (4)$$

Multiplicando membro a membro as expressões (2) e (4) e isolando H_g resulta,

$$H_g = \sqrt{\frac{(B_m H_m) V_m}{\mu_o V_g}} \quad (5)$$

Desta expressão podemos concluir o seguinte:

a) Para uma relação V_m/V_g constante, o valor de H_g é determinado pelo produto $(B_m H_m)$. Ou seja, do ponto de vista do rendimento do ímã aos efeitos de produzir campo no “gap” é conveniente operar de modo que $(B_m H_m)$ seja máximo. O circuito magnético deve ser projetado de modo que esta condição seja satisfeita. A Fig. 4 mostra a forma da curva B versus (BH) . Esta é calculada a partir da curva $B(H)$ do material. É também claro que operando em condição de (BH) máximo, quanto maior for o $(BH)_{\max}$ do material maior será H_g .

b) Se o volume do entreferro (V_g) e o valor de H_g são fixos e operamos para o valor de H_d onde $(BH) = (BH)_{\max}$, quanto maior $(BH)_{\max}$, menor será o volume do ímã, V_m , que será necessário utilizar.

As unidades de (BH) no Sistema Internacional (SI) são J/m^3 , enquanto que no CGS são GOe (1.0 MGOe = 7,96 kJ/m^3).

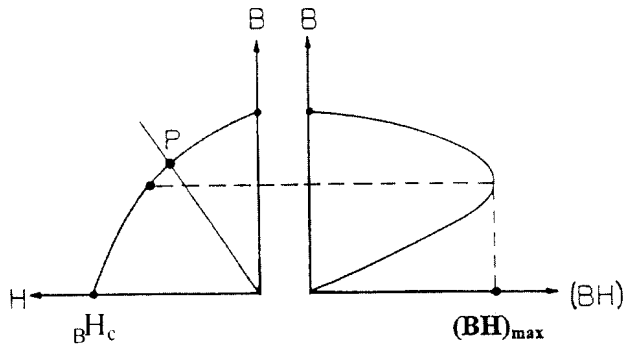


Figura 4. Segundo quadrante da curva $B(H)$ e curva B versus (BH) para um ímã.

Vamos considerar agora o efeito da coercividade intrínseca no produto $(BH)_{\max}$. Para isto vamos responder à pergunta: qual é o maior valor de $(BH)_{\max}$

que um material pode apresentar? A análise será feita considerando um ímã permanente ideal que, como definido acima, é aquele para o qual $M = M_r$ para todo $H \leq 0$ (Fig. 5).

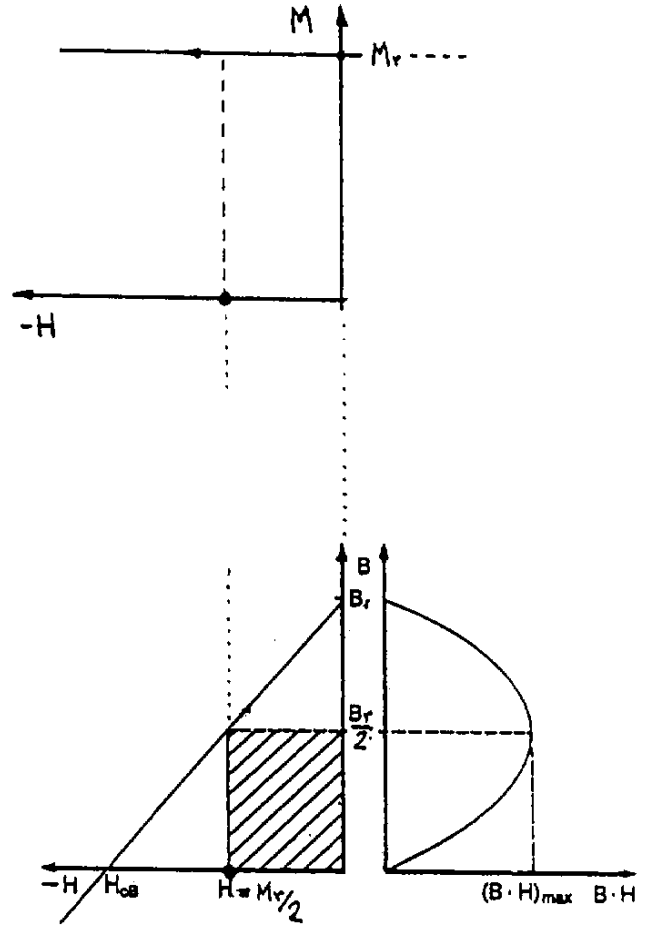


Figura 5. Curvas $M(H)$, $B(H)$ e B versus (BH) para um ímã ideal.

Neste caso, para o segundo quadrante temos que

$$B = -\mu_o H + \mu_o M_r \quad (6)$$

Multiplicando (6) por B e isolando (BH) ,

$$(BH) = M_r B - (1/\mu_o) B^2 \quad (7)$$

derivando em relação a B e igualando a zero,

$$\partial(BH)/\partial B = M_r - 2(1/\mu_o)B = 0$$

logo,

$$B = (1/2)\mu_o M_r = B_r/2 \quad (8)$$

Vamos determinar para que valor de H isto é satisfeito. Substituindo (8) em (6) e isolando H temos que

$$H = (1/\mu_o)(B_r/2) \text{ ou } H = M_r/2 \quad (9)$$

Para achar $(BH)_{\max}$, multiplicamos membro a membro (8) por (9), resultando em

$$(BH)_{\max} = (1/\mu_o)B_r^2/4 \quad (10)$$

Esta expressão permite determinar o valor limite do $(BH)_{\max}$ que um material pode exibir. A indução permanente é dada por $B_r = \mu_o M_r$, onde $M_r = \mu_o \gamma M_S$ ⁵.

Os materiais desenvolvidos até hoje como ímãs permanentes são policristalinos. Para cada caso, tem-se desenvolvido procedimentos para conseguir a textura cristalina necessária para que γ atinja valores próximos a 1. Neste caso, em (10), no lugar de B_r , podemos escrever B_S . A dependência de $(BH)_{\max}$ com o quadrado de B_r explica a relevância que isto tem. Outro aspecto que deve ser entendido é a influência de $I Hc$ em $(BH)_{\max}$. Está claro que o valor dado por (10) é obtido sempre que $I Hc \geq (1/\mu_o)(B_r/2)$ (ou $I Hc \geq M_r/2$). Do contrário, a curva (BH) versus H é cortada para um valor de (BH) menor que o calculado por (10).

Consideremos agora a origem e o desenvolvimento técnico da coercividade em um material. De fato, esta grandeza pode ser considerada como uma segunda figura de mérito do material.

Nos anos 40, Kittel e colaboradores introduziram o conceito de *partícula de monodomínio*. Isto é entendido como um monocristal de pequenas dimensões, para o qual, ao invés de se formar uma estrutura de domínios, é energeticamente favorável a formação de um domínio só. Em 1947, Kittel considerou as diferentes contribuições à energia magnética do cristal uniaxial e calculou o diâmetro para uma partícula esférica, d_C , abaixo do qual forma-se o estado monodomínio: $d_C = 72/M_s \sqrt{KA/\mu_o}$, onde K e A são as constantes de anisotropia e intercâmbio, respectivamente.

Por sua vez, em 1948, E.C. Stoner e E.P. Wohlfarth consideraram o cálculo das curvas de magnetização para uma partícula elipsoidal de monodomínio com anisotropia uniaxial cuja magnetização rota coerentemente. Na Fig. 6 aparecem as curvas de magnetização que resultam quando o campo é aplicado ao longo dos eixos fácil ($\alpha = 0^\circ$) e perpendicular ($\alpha = 90^\circ$). Esta última vai saturar a partir de certo valor de campo H que é denominado *campo de anisotropia* H_a ⁶. Quando o campo é aplicado antiparalelamente a M_S a partícula

inverte sua magnetização bruscamente para $H = H_a = 2K_1/\mu_o M_S$, onde K_1 é a constante de anisotropia de segunda ordem. Em outras palavras, $I Hc = H_a$. Podemos considerar a anisotropia de forma da partícula através um campo desmagnetizante $N_d = N_d M_S$, onde N_d é o fator desmagnetizante da partícula. Neste caso,

$$I Hc = H_a - H_d = \frac{2K_1}{\mu_o M_S} - N_d M_S \quad (11)$$

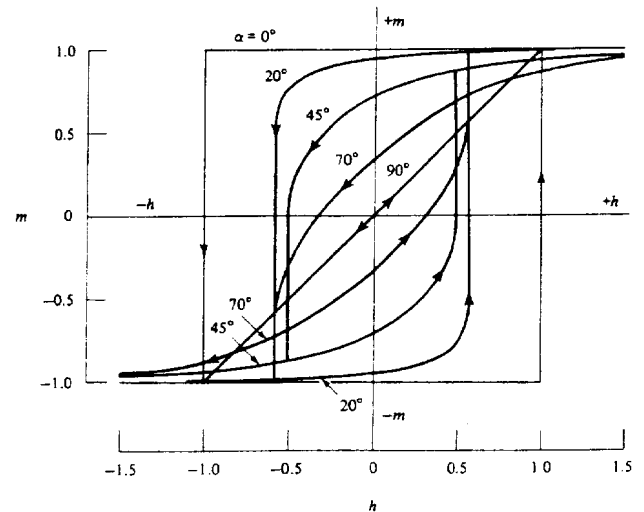


Figura 6. Curvas de magnetização segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth (rotação coerente da magnetização). α é o ângulo entre o campo H aplicado e o eixo de fácil magnetização; $m = M/M_S$ e $h = H/H_a$.

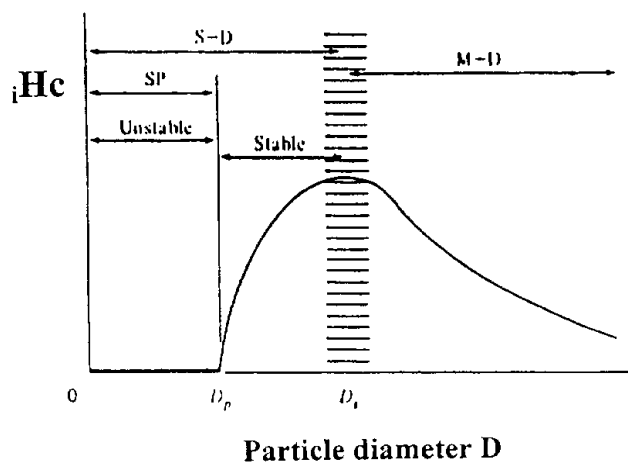
Estes trabalhos nos dão a seguinte idéia: para ter um material de alta coercividade devemos partir de um composto cristalino com elevado campo de anisotropia e submetê-lo a um processo tecnológico até convertê-lo em um policristal de partículas finas. Como referência para o tamanho de grão temos o valor de d_C . A tecnologia mais utilizada neste sentido tem sido a moagem, conformação por prensagem do pó em uma peça de certa geometria e a sinterização a alta temperatura. Esta é conhecida como metalurgia de pó. Na Tabela 1 aparecem as propriedades magnéticas intrínsecas das fases com alta anisotropia cristalina utilizadas para a preparação de ímãs permanentes. É interessante notar que d_C é uma ordem de grandeza menor do que pode ser atingido mediante metalurgia de pó e outros métodos convencionais (exceto para o $SmCo_5$), mas mesmo assim os materiais desenvolvem alta $I Hc$ em torno de um certo valor de tamanho médio das partículas próximo a d_C . Para fixar melhor esta idéia, na Fig. 7 aparece uma representação esquemática da dependência de $I Hc$ como função do tamanho médio do grão.

⁵Por sua vez M_S está relacionada com o momento magnético de saturação por unidade de massa σ_S , e a densidade do material através da expressão $M_S = \mu_o \gamma \rho \sigma_S$.

⁶Na literatura muitas vezes é dado $B_a = \mu_o H_a$ em lugar de H_a .

Tabela 1. Propriedades magnéticas intrínsecas das fases com alta anisotropia cristalina utilizadas na preparação de ímãs permanentes.

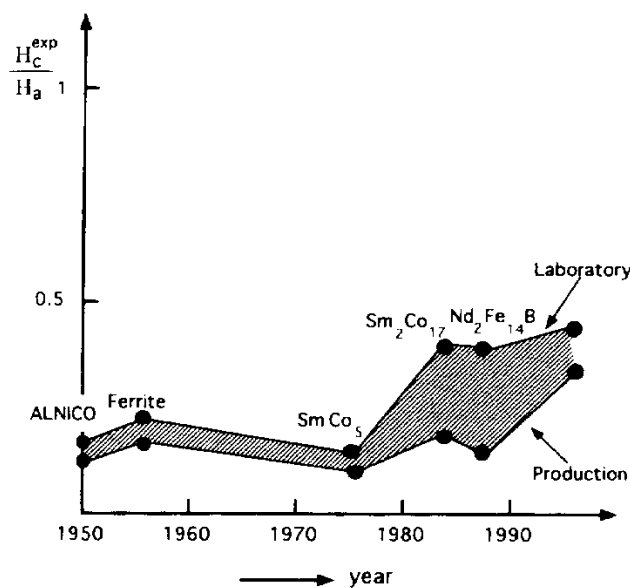
Composto	T_C (°C)	M_S (MA/m)	K_1 (MJ/m ³)	H_a (MA/m)	d_c (μ m)
SrFe ₁₂ O ₁₉	450	0,38	0,25	1,1	0,68
SmCo ₅	720	0,4	17	32	1,68
Sm ₂ Co ₁₇	827	1,03	3,3	5,2	0,49
Nd ₂ Fe ₁₄ B	312	1,28	4,9	6,1	0,24

Figura 7. Representação esquemática da dependência de iHc como função do tamanho médio do grão. M-D: estado multidomínio; S-D: estado monodomínio; SP: superparamagnetismo.

Os policristais reais apresentam um comportamento bem diferente do descrito pelo modelo de Stoner e Wohlfarth. A coercividade que apresentam os ímãs permanentes desenvolvidos só atinge valores entre 15-25% do valor de H_a , segundo ilustrado na Fig. 8. Esta discrepância é conhecida na literatura como o paradoxo de Brown. Ela é principalmente atribuída às inhomogeneidades que apresentam as partículas que formam o policristal (defeitos no interior e na superfície dos grãos, variações de composição, inclusão de fases com diferentes anisotropias, entre outros) e às interações entre os grãos. Acontece que nestas regiões existem variações espaciais da anisotropia e da interação de troca. Portanto um certo volume de spins inverte sua magnetização para um campo mais baixo, criando um núcleo de domínios cuja parede, se não existirem defeitos da mesma ordem de grandeza que impeçam seu movimento, vai-se movimentar rapidamente, invertendo a magnetização do grão todo. O cálculo de iHc para microestruturas reais é muito complexo. O comportamento dos materiais é descrito mediante modelos simplificados ou fenomenológicos. Em analogia com (11) é plausível escrever que

$$iHc = \alpha \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} - N_{eff} M_S \quad (12)$$

onde $\alpha < 1$, e N_{eff} é o fator desmagnetizante efetivo. Medidas de magnetização em função do tempo e da coercividade em função da temperatura ou do ângulo permitem estimar α e N_{eff} , e estudar a correlação com a microestrutura do material.

Figura 8. Valores da relação iHc/H_a para ímãs de laboratório e comerciais.

Resumindo, um bom precursor para o desenvolvimento de um ímã é aquele que exhibe, como propriedades intrínsecas, elevados valores de M_S e H_a a temperatura ambiente, além de ter uma temperatura de Curie, T_C , bem acima de T_{amb} . Esta última permite que o dispositivo opere até uma temperatura de no pior dos casos até 120 °C. Conforme a temperatura aumenta, M_S e iHc diminuem; os coeficientes que caracterizam a variação destas grandezas são dM_S/dT e $d(iHc)/dT$, que aparecem na Tabela 2 junto com o valor limite de operação do material. O principal problema técnico que deve ser resolvido é encontrar o processo tecnológico que permite obter um policristal com elevada coercividade, densidade e textura cristalina.

Na próxima seção, damos um histórico do desenvolvimento dos ímãs permanentes ao longo deste século.

Tabela 2. Coeficientes da variação da magnetização e coercividade com a temperatura e valores de temperatura limite de operação para os ímãs permanentes utilizados comercialmente.

Material	T_C (°C)	dM_S/dT (%/K)	dH_c/dT (%/K)	T_{max} (°C)
SrFe ₁₂ O ₁₉	450	-0,20	0,45	250
AlNiCo ₅	860	-0,02	0,03	500
SmCo ₅	720	-0,04	-0,02	250
Sm ₂ Co ₁₇	820	-0,03	-0,20	350
Nd ₂ Fe ₁₄ B	312	-0,13	-0,60	150

III Dos aços magnéticos até os “superímãs”

Uma grande demanda tecnológica deste século tem sido o desenvolvimento de dispositivos elétricos e eletrônicos cada vez menores e mais leves. O impacto tecnológico da disponibilidade de ímãs permanentes com $(BH)_{max}$ cada vez maior tem sido o incentivo que tem guiado a pesquisa a respeito da busca de novos materiais. Os avanços neste campo resultam de uma melhor compreensão dos mecanismos que determinam a origem da anisotropia e coercividade nos materiais magnéticos. A Fig. 9 resume a evolução cronológica do $(BH)_{max}$ e I_Hc para os ímãs permanentes artificiais ao longo deste século. Na Fig. 10 aparece o segundo quadrante da curva $B(H)$ dos ímãs utilizados comercialmente, enquanto na Tabela 3 aparecem resumidas as propriedades relevantes.

Os primeiros materiais comercializados foram aços magnéticos dopados com pequenas quantidades de outros elementos. A coercividade nestes materiais é controlada por inclusões e microtensões que vão impedir o movimento das paredes de domínio. Na década de trinta aparecem no Japão as ligas multielementares chamadas AlNiCo (na Tabela 3 aparece a composição química da liga denominada comercialmente AlNiCo 5), cujas características principais são os elevados valores de M_S , e T_C . Estas representaram o primeiro salto qualitativo importante da indústria dos ímãs permanentes, não obstante o campo coercivo ser relativamente baixo. Este campo é determinado pela anisotropia de forma de precipitados de monodomínio em forma de esferóides prolatos. Estes materiais são um exemplo de que o baixo valor de I_Hc limita o produto $(BH)_{max}$. Em 1952, surgem nos laboratórios da Philips na Holanda os ímãs permanentes cerâmicos, que são baseados em hexaferrites de bário e estrôncio com estrutura hexagonal: AFe₁₂O₁₉, A = Ba, Sr. A característica principal é a elevada coercividade. No entanto,

o caráter ferromagnético destes compostos faz com que a magnetização de saturação seja moderada, o que limita B_r e portanto o $(BH)_{max}$. Não obstante, o custo de produção é muito baixo em relação aos outros materiais comercializados, o que faz com que ainda hoje sejam a maior parte da produção mundial.

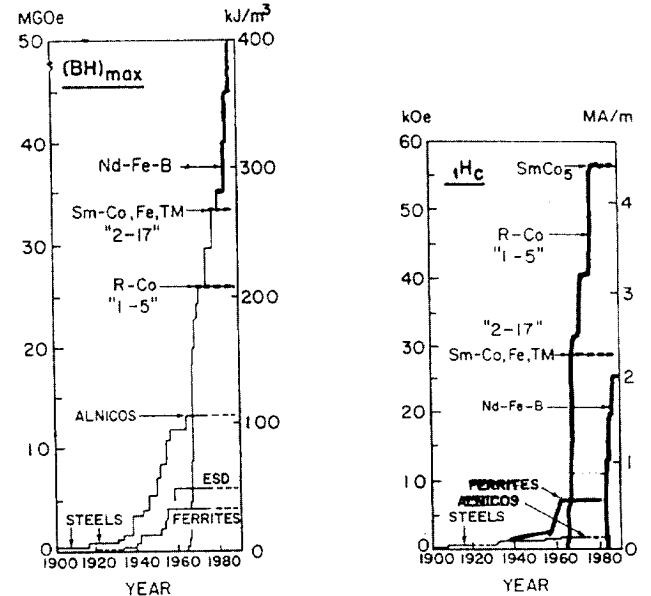


Figura 9. Evolução do produto $(BH)_{max}$ e da coercividade intrínseca dos ímãs permanentes ao longo deste século. Os gráficos consideram os valores recorde de ambas grandezas a temperatura ambiente para os materiais representados.

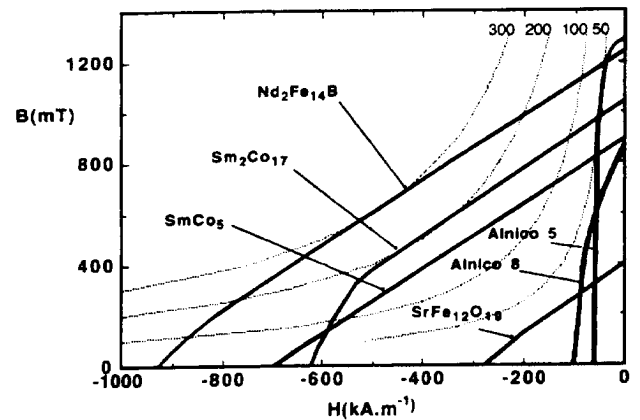


Figura 10. Segundo quadrante da curva $B(H)$ dos ímãs mais utilizados comercialmente. Os traços pontilhados correspondem às hipérbolas $(BH) = \text{constante}$.

Tabela 3. Propriedades típicas a temperatura ambiente para os ímãs permanentes anisotrópicos utilizados comercialmente.

Material	Ano	Fase Principal	B_r (T)	$\mu_0 M_S$ (T)	${}_I H_c$ (kA/m)	${}_B H_c$ (kA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)
Ferrite	1952	SrFe ₁₂ O ₁₉	0,39	0,46	275	265	28
AlNiCo 5	1940	Fe ₄₈ Al ₁₆ Ni ₁₃ Co ₂₁ Cu ₂	1,28	1,40	54	52	43
Sm-Co	1968	SmCo ₅	0,88	0,95	1400	680	150
SmCo	1976	Sm ₂ Co ₁₇	1,08	1,15	900	800	220
Nd-Fe-B	1983	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1,25	1,34	1000	920	300

No começo dos anos sessenta iniciou-se a síntese e o estudo de compostos binários baseados em terras raras e metais de transição. Em 1966 cientistas norte-americanos descobriram que o composto YCo₅, cuja estrutura é hexagonal do tipo CaCu₅, apresentava um imenso valor do campo de anisotropia à temperatura ambiente ($\mu_0 H_a = 14$ T). A baixa simetria é condição necessária para o desenvolvimento de alta anisotropia ao longo do eixo maior da estrutura. A anisotropia aumentava consideravelmente se o Y, que não possuía momento magnético atômico, fosse substituído por uma terra rara com momento magnético atômico cuja orientação, através da interação de troca com o momento magnético dos átomos de cobalto, fosse ferromagnética. A forte anisotropia no material tem sua origem no efeito do campo cristalino gerado pelos átomos vizinhos sobre a terra rara magnética. O Sm apresentou a melhor combinação de propriedades intrínsecas. O campo de anisotropia aumentou para $\mu_0 H_a = 40$ T. Em 1968 apareceram os primeiros ímãs produzidos por sinterização; nos anos seguintes a tecnologia foi rapidamente aperfeiçoada e em 1975 o material começou a ser comercializado. Neste caso, assim como no caso das ferrites hexagonais, ${}_I H_c$ satisfaz a condição ${}_I H_c \geq (1/\mu_0)(B_r/2)$ dando lugar a ímãs cujo valor do $(BH)_{\max}$ é aquele calculado pela relação (10). O SmCo₅ duplicou rapidamente o $(BH)_{\max}$ do melhor AlNiCo desenvolvido em escala de laboratório. O aumento notável desta grandeza deu lugar à denominação de *superímãs*. O impacto que isto teve na miniaturização dos circuitos magnéticos que utilizavam ímãs permanentes foi notável. No entanto, o inconveniente principal deste tipo de materiais consistia no elevado custo das matérias-primas e da tecnologia de obtenção, o que tem limitado sensivelmente suas aplicações.

A partir desta época, a maior parte da pesquisa nesta área concentrou-se na busca e no estudo de compostos intermetálicos baseados em elementos das terras raras e metais de transição cujo teor de terra rara fosse menor ou onde o cobalto, que é também muito custoso, fosse substituído pelo Fe. O composto Sm₂Co₁₇, com estrutura romboédrica do Th₂Zn₁₇, foi o ponto de partida para o desenvolvimento da segunda família de superímãs. Os esforços deram os primeiros frutos significativos após 1975. A partir de 1982 eram já comer-

cializados superímãs com $(BH)_{\max}$ superior do SmCo₅ (ver Fig. 8 e Tabela 3), o que origina-se no maior valor de B_r . Estes estavam baseados em ligas multielementares do tipo Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr, ...)₁₇. Neste caso a coercividade tem sua origem no ancoramento (em inglês *pinning*) das paredes de domínio.

Os compostos RE₂Fe₁₇, ferromagnéticos e com estrutura romboédrica do tipo Th₂Zn₁₇ para RE = Y, Ce, Pr, Nd, e Sm, foram descobertos a partir de 1970. Estes mostraram-se atraentes devido à elevada M_S e ao baixo custo. No entanto apresentavam os inconvenientes de que a anisotropia magnética está ao longo do plano basal e T_C está perto da temperatura ambiente.

Em 1983, vários grupos de pesquisadores, nos Estados Unidos e Japão, reportaram paralelamente a formação de uma nova fase no sistema RE-Fe-B, que foi posteriormente identificada como Nd₂Fe₁₄B. Os grupos de M. Sagawa, da firma japonesa Sumitomo Special Metals e de J.J. Croat, da empresa norte-americana General Motors, relataram simultaneamente, durante a *Magnetism and Magnetic Materials Conference* celebrada em Pittsburg em novembro de 1983, a obtenção de uma nova geração de superímãs baseados neste novo composto. O primeiro utilizou a metalurgia de pó, onde o material resultava da sinterização, enquanto o segundo utilizou a técnica de solidificação rápida, conhecida como *melt spinning*. A temperatura de Curie é 310 °C e o campo de anisotropia $H_a \approx 5.8$ MA/m. O produto $(BH)_{\max}$ das primeiras ligas sinterizadas atingiu 280 kJ/m³; hoje em dia são comercializados ímãs permanentes deste tipo com 414 kJ/m³. Apesar do relativamente baixo valor de TC da fase 2:14:1 em relação às ligas do tipo Sm-Co, os ímãs podem ser operados a até 120-150 °C.

O desenvolvimento deste material foi um feito investigativo e tecnológico sem precedentes na área. Além de se atingir um novo recorde para o $(BH)_{\max}$, o custo de produção diminuiu consideravelmente em relação àquele das ligas baseadas em Sm e Co (SmCo₅ e Sm₂Co₁₇, ver Tabela 1). O Fe e Nd são muito mais abundantes e baratos que o Co e o Sm. Seria a primeira família de superímãs que se poderia comercializar massivamente.

Por sua vez a descoberta desta nova fase ternária rica em Fe e estabilizada por uma pequena quanti-

dade de um terceiro elemento constituiu-se em indicador de notável valor metodológico e um forte incentivo na busca de novos materiais. Este fato marcou o início de uma nova etapa na busca incessante de precursores com propriedades magnéticas intrínsecas apropriadas ao desenvolvimento de ímãs permanentes. Pouco tempo depois foi relatada a formação das famílias isomorfos $\text{RE}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ e $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$.

No período 1987-1988 foram descobertos os compostos $\text{RE}(\text{Fe},\text{Me})_{12}$, $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Si}, \text{Cr}$, que apresentam estrutura tetragonal do tipo ThMn_{12} . Os compostos $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Me})_{12}$ com $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$, possuem altos valores de M_S e H_a , mas apresentam T_C relativamente baixa (220-330 °C), e desenvolvem coercividade com muita dificuldade. Mas estes materiais melhoram suas propriedades com a absorção de nitrogênio intersticial.

Uma propriedade interessante das terras raras e suas ligas é a absorção de quantidades apreciáveis de hidrogênio intersticial, o que resulta em importantes mudanças nas propriedades intrínsecas do material. Isto representou um bom ponto de partida para estudar a inserção de outros elementos leves. Ao final da década de 80, enquanto era estudada a formação das fases $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, descobriu-se que os compostos $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ incorporam carbono intersticial conservando a estrutura. Isto aumenta as distâncias Fe-Fe e portanto T_C e M_S também aumentam levemente. Porém, para $\text{RE} = \text{Sm}$ ocorre uma mudança da anisotropia onde o eixo de fácil magnetização passa do plano basal para o eixo maior da estrutura romboédrica. Esta mudança no caráter da anisotropia é devida às variações do campo cristalino, já que alguns dos átomos intersticiais vão-se dispor em torno do sítio ocupado pela terra rara. Em 1990 o grupo encabeçado por J.M.D. Coey, no Trinity College, Dublin, Irlanda, relatou que mediante uma reação sólido-gás o nitrogênio incorporava-se também aos interstícios da estrutura romboédrica do Y_2Fe_{17} . Em breve foi sintetizado o composto isomorfo $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, que possui propriedades intrínsecas, à temperatura ambiente, comparáveis com o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\mu_0 M_S = 1.54 \text{ T}$, $\mu_0 H_a = 14 \text{ T}$). Este nitreto converteu-se em um precursor competitivo ao $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. A desvantagem destes materiais é

que eles se decompõem acima de 600 °C. A carbetação e nitretação tem-se convertido em uma alternativa tecnológica para a síntese de precursores com propriedades intrínsecas adequadas para ímãs permanentes a partir de compostos intermetálicos.

Em 1992 relata-se a formação de uma nova fase estabilizada por uma pequena quantidade de um terceiro elemento. A estrutura é monoclinica e a composição $\text{RE}_3(\text{Fe},\text{Me})_{29}$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}$). Estes compostos também admitem nitrogênio intersticial. As fases $\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Me})_{29}\text{N}_y$ para $\text{Me} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Mo}$ e $y \approx 5$ são também precursoras de boas propriedades intrínsecas. Esta é a mais recente família de materiais que ocupam a atenção de vários grupos de pesquisa nesta área.

O anteriormente descrito resume brevemente como se têm desenvolvido novas famílias de materiais para ímãs permanentes, baseadas em terra rara e ferro, após a descoberta do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Na Tabela 4 aparecem os precursores que apresentam interesse. A pesquisa está direcionada na busca de materiais mais baratos ou com propriedades superiores às do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. É importante chamar atenção sobre o fato que, para muitas aplicações, a rigidez mecânica do ímã ou as formas em que eles são fabricados por sinterização representam uma limitação. A solução tecnológica para este problema tem sido o desenvolvimento dos chamados ímãs "plásticos" (em inglês *plastic bonded magnets*). Neste caso um pó magnético, já possuindo alta coercividade, é misturado com um polímero apropriado para ser em seguida moldado em uma dada peça utilizando as tecnologias convencionais usadas na indústria dos plásticos. As vantagens principais são a possibilidade de conformar peças com formas complicadas ou flexíveis. Um exemplo conhecido por todos são os ímãs de portas de geladeiras que, neste caso, são fabricados a partir de ferrites hexagonais. Hoje em dia este é o setor da indústria de ímãs permanentes de maior demanda e crescimento, o que incentiva também a busca de novas fases com propriedades similares ou superiores às do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, com menor teor de terra rara. Os carbetos e nitretos antes descritos são de particular interesse para a fabricação deste tipo de ímã.

Tabela 4. Propriedades magnéticas intrínsecas das fases de interesse para o desenvolvimento de ímãs permanentes descobertas após o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. As propriedades deste último aparecem para comparação.

Composto	T_C (°C)	M_S (MA/m)	K_1 (MJ/m ³)	H_a (MA/m)	d_c (μm)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	312	1,61	4,9	7,6	0,24
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	476	1,54	8,6	14	0,41
$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$	311	1,14	4,8	10,5	0,40
$\text{Sm}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}\text{N}_y$	477	1,3	-	12,8	-

IV Breve comentário sobre as aplicações

As aplicações dos ímãs permanentes são extremamente variadas. Eles são utilizados em motores e geradores elétricos, atuadores, dispositivos acústicos (alto-falantes, microfones e fones, entre outros), tubos geradores de microondas, sensores, painéis de instrumentos de medida e controle, aplicações médicas (como: os ímãs utilizados em acupuntura), sistemas para separação magnética, sistemas de levitação, sistemas para a criação de imagens a partir da ressonância magnética nuclear e fechaduras magnéticas, entre muitos outros. Um automóvel moderno tem mais de vinte dispositivos cujo núcleo principal é um ímã permanente. Na Fig. 11 aparecem: (a) a porcentagem, com respeito à massa total produzida mundialmente, de cada tipo de ímã; (b) a porcentagem das vendas em nível mundial para cada tipo de ímã, e (c) a distribuição das vendas segundo as aplicações. A Fig. 12 ilustra a distribuição, por aplicações, do mercado atual dos ímãs baseados em terra rara.

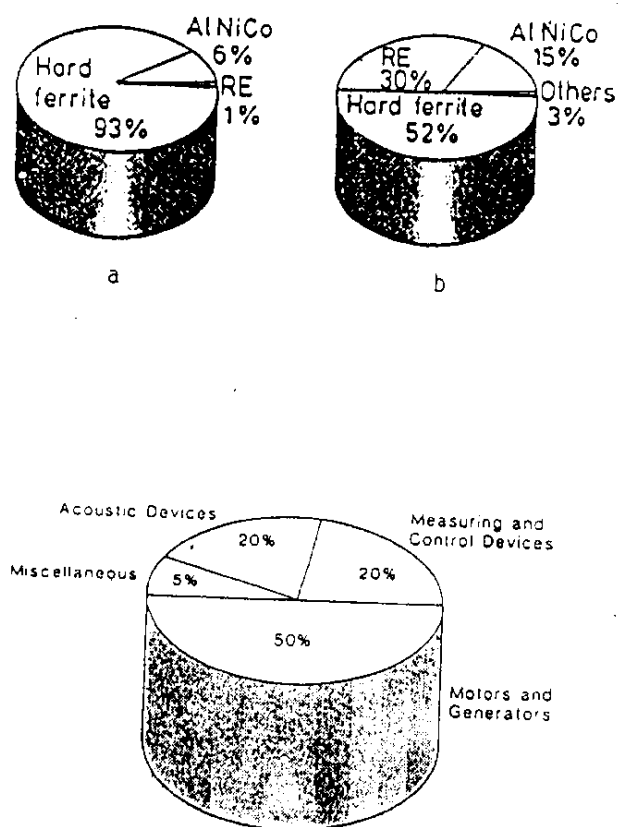


Figura 11. (a) Porcentagem, com respeito à massa total produzida mundialmente, de cada tipo de ímã. (b) Porcentagem das vendas em nível mundial para cada tipo de ímã. (c) Distribuição das vendas segundo as aplicações.

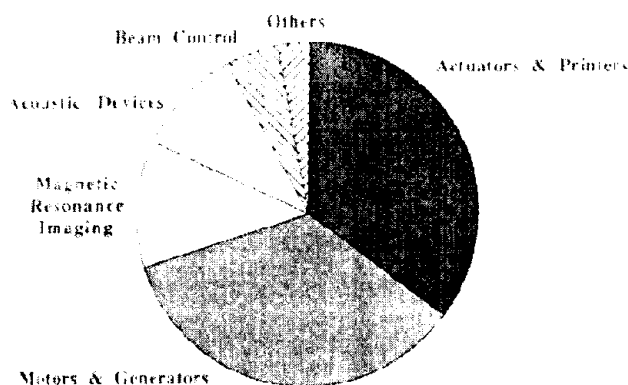


Figura 12. Distribuição por aplicações do mercado mundial dos ímãs baseados em terra rara.

O aparecimento de materiais com melhores propriedades magnéticas tem estimulado novas aplicações, aumentando notavelmente a utilização de ímãs. Como exemplo, a Fig. 13 ilustra como tem evoluído a projeção dos circuitos magnéticos para motores e alto-falantes com a aparição de ímãs permanentes com melhores propriedades.

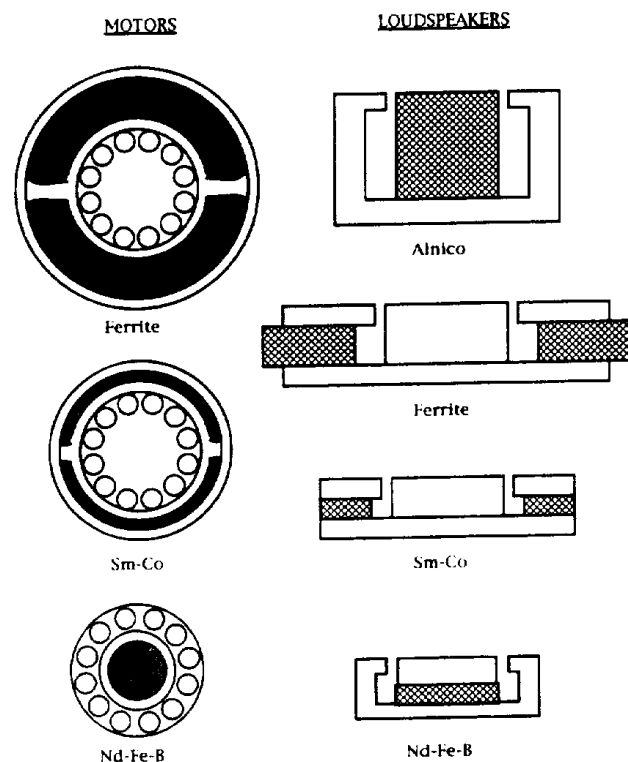


Figura 13. Ilustração de como têm evoluído os projetos dos circuitos magnéticos para motores e alto-falantes com a aparição de ímãs permanentes com melhores propriedades.

Agradecimentos

O autor agradece à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro que permitiu a visita ao Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRJ. Agradece

também aos colegas e amigos Prof. Paulo H. Domingues e Marcos Veríssimo Alves, do Departamento de Física dos Sólidos do IF-UFRJ, pela valiosa ajuda na revisão do texto.

Referências

- B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading Massachusetts (1972).
- J.M.D. Coey (editor), *Rare earth iron permanent magnets*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford (1996).
- E.P. Wohlfarth and K.H.J. Buschow (editors), *Handbook of ferromagnetic materials*. North Holland, Amsterdam. Recomendado: vol. 3 (H. Zijlstra, Capítulo 2), vol. 4 (K.J. Strnat, Capítulo 1),
- J.F. Herbst, *RE₂Fe₁₄B materials: intrinsic properties and technological applications*, Rev. Mod. Phys. **63**, 819-898 (1991).
- K.J. Strnat, *Modern permanent magnets for applications in electro-technology*, Proc. IEEE **78**, R13-57 (1988).