



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**Efeitos da adição de surfactante e moagem de alta velocidade em pós magnéticos à base de Pr-Fe-B obtidos via HDDR**

**PATRICIA BRISSI SANTOS**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi**

**São Paulo  
2011**





AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Efeitos da adição de surfactante e moagem de alta velocidade em  
pós magnéticos à base de Pr-Fe-B obtidos via HDDR

**PATRICIA BRISSI SANTOS**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi**

**São Paulo  
2011**

*Esse trabalho é dedicado à minha família.*

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>v</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
1.1. História do Magnetismo.....	01
1.2. Processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR).	02
1.3. Adição de surfactante na moagem de alta energia.....	02
1.4. Aplicações.....	03
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>04</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>05</b>
3.1. Conceitos sobre magnetismo.....	05
3.2 – Materiais Ferromagnéticos.....	06
3.3. Comportamento dos materiais magnéticos.....	07
3.3.1. Domínios Magnéticos.....	07
3.3.2. Curva de Histerese.....	08
3.3.3. Unidades Magnéticas.....	10
3.4. Imãs permanentes a base de terras Raras.....	10
3.5. Processo HDDR.....	11
3.6. Moagem de alta energia com adição de surfactante.....	14
3.7. Microestrutura.....	16

3.8. Tratamento térmico.....	18
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
4.1. Equipamentos utilizados.....	20
4.1.1. Sistema HDDR.....	20
4.1.2. Moinho.....	20
4.1.3. Sistema de Tratamento Térmico.....	21
4.1.4. Magnetômetro de Amostra Vibrante.....	22
4.2. Preparação dos pós magnéticos.....	23
4.3. Caracterização da liga e dos pós magnéticos.....	25
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>27</b>
5.1. Caracterização da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .....	27
5.2. Propriedades Magnéticas dos pós HDDR após a moagem.....	31
5.2.1. Variação do teor de ciclohexano, sem adição de surfactante.....	31
5.2.1.1. 6,6 ml de ciclohexano (55% do peso da amostra).....	31
5.2.1.2. 15 ml de ciclohexano (125% do peso da amostra).....	32
5.2.2. Adição do surfactante (ácido oleico) na moagem.....	33
5.2.2.1. Quantidade de 0,01ml de ácido oleico (0,1 % do peso da amostra).....	33
5.2.2.2. Variação na quantidade de ácido oleico, com altos tempos de moagem.....	35
5.3. Caracterização dos pós por difração de raios-X.....	37
5.3.1. Variação do teor de ciclohexano, sem adição de surfactante.....	37
5.3.1.1. 6,6ml de ciclohexano (55% do peso da amostra).....	37
5.3.1.2. 15ml de ciclohexano (125% do peso da amostra).....	40
5.3.2. Adição do surfactante (ácido oleico) na moagem.....	41
5.3.2.1. Quantidade de 0,01ml de ácido oléico (0,1 % em peso da amostra).....	41
5.3.2.2. Variação na quantidade de ácido oleico, com altos tempos de moagem.....	45

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV-FEG e MET.....	49
5.4.1. Variação do teor de ciclohexano, sem adição de surfactante.....	49
5.4.1.1. 6,6ml de ciclohexano (55% do peso da amostra).....	49
5.4.1.2. 15 ml de ciclohexano (125% do peso da amostra).....	54
5.4.2. Adição do surfactante (ácido oleico) na moagem.....	55
5.4.2.1. Quantidade de 0,01ml de ácido oleico (0,1 % em peso da amostra).....	55
5.4.2.2. Variação na quantidade de ácido oleico, com altos tempos de moagem.....	61
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>73</b>
<b>8. TRABALHOS PUBLICADOS.....</b>	<b>79</b>

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pela orientação, pelo apoio, pela colaboração e confiança para que este trabalho pudesse ser executado.

À Suelanny Carvalho da Silva, pela Co-orientação, pelo apoio e pela amizade.

Aos Drs. que aceitaram fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

Agradeço ao meu pai, a minha mãe e a minha irmã, por terem me dado todo o apoio e tudo o que foi preciso para realização deste.

À FAPESP e IPEN-CNEN/SP pelo apoio financeiro e infra-estrutura disponibilizados para a realização deste trabalho.

Ao René Oliveira, Celso Vieira, Nildemar Ferreira, Glauson Machado e Dr. Luís Gallego pelas análises de raios-X e microscopia.

Ao Leonardo Sgubin, ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, e ao Laboratório de Materiais Magnéticos do IPT pela caracterização magnética dos pós HDDR.

Aos amigos do laboratório: Msc. Éliner Affonso, Msc. Edson Soares, Msc. José Hélio, Msc. Júlio César, Gabriel Galdino, Bruno Silva pelo apoio técnico e moral.

As pessoas que me ajudaram e apoiaram: Leonardo Sgubin, Mestre Masaharu Taniguchi, minha avó Aurora C. Brissi, minha tia Elizabeth A. Santos e Richard Santes.

À todos os meus amigos pelo incentivo e companheirismo.

## **Efeitos da adição de surfactante e moagem de alta velocidade em pós magnéticos à base de Pr-Fe-B obtidos via HDDR**

**Patricia Brissi Santos**

### **RESUMO**

Esse trabalho teve como objetivo verificar o efeito da adição do ácido oléico na moagem de alta velocidade/energia na obtenção de pós magnéticos em escala nanométricas da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ . A primeira etapa deste trabalho, envolveu a obtenção de pós magnéticos por meio do processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), utilizando a pressão de  $\text{H}_2$  de 930 mbar (hidrogenação e desproporção) e temperatura de dessorção e recombinação de 840 °C. Inicialmente, os pós HDDR foram submetidos à moagem de alta velocidade/energia a 900 rpm, com variação do volume do meio de moagem (ciclohexano) sem adição de ácido oleico. Em seguida, os pós HDDR foram submetidos à moagem com adição de ácido oleico, variando o tempo de moagem. Após a moagem, foi realizado tratamento térmico dos pós a 700 °C ou 800 °C durante 30 min., com a finalidade de cristalização do pó. Foi verificado que, a utilização de 6,6 ml de ciclohexano como meio de moagem e com adição de ácido oleico há uma melhora na eficiência da moagem dos pós. Para adições de surfactante, de 0,02 a 0,05 ml e tempos de moagem até 360 minutos, não ocorre a aglomeração dos pós magnéticos no pote de moagem, obtendo acima de 90% de eficiência na moagem. A segunda etapa deste trabalho envolveu a caracterização dos pós magnéticos: utilizando magnetômetro de amostra vibrante, microscopia eletrônica de Varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. Os resultados obtidos mostraram que a adição de ácido oléico na moagem de alta velocidade/energia proporciona uma melhora nas propriedades magnéticas. Com a variação do tempo de moagem a fase Fe- $\alpha$  presente no pó HDDR apresenta diminuição no tamanho do cristalito (de 35 para ~ 10 nm) enquanto que, na fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  verifica-se menor grau de cristalinidade.

# Effects of surfactant addition and high-speed ball milling on magnetic powders based on Pr-Fe-B obtained by HDDR

Patricia Brissi Santos

## ABSTRACT

This work verified the effect caused by adding the surfactant in the high speed/energy milling in order to obtain  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65.9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$  magnetic nanopowders. The first part of this work involved the magnetic powder obtainment through the process of hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination (HDDR). The pressure of  $\text{H}_2$  during the hydrogenation and disproportionation steps was 930 mbar and the temperature of desorption and recombination was 840 °C. Initially, the HDDR powders were subjected a high-speed milling process at 900 rpm, with quantity variations of the milling medium (cyclohexane) and without the addition of oleic acid. Then, the HDDR powders were subjected to the milling process with the addition of oleic acid and with milling time variations. After the milling process, heat treatments of the powder were carried out at 700 °C or 800 °C for 30 minutes in order to obtain the crystallization of the powder. By performing the procedures, it was verified that the milling efficiency improved with the addition of 6.6 ml of cyclohexane as the milling medium and with the addition of oleic acid. It was determined that for the surfactant additions of 0.02 ml to 0.05 ml, with a milling time of up to 360 minutes, powder agglomeration does not occur in the milling pot and the milling efficiency is higher than 90%. The second stage of this work involved the magnetic powders characterization obtained by using vibrating sample magnetometer, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. Through the characterizations it was found that the powder's magnetic properties improved when the addition of oleic acid in a high-speed /energy milling occurred. It was also verified that the  $\alpha$ -Fe phase, present in the powder, shows a crystallite size decrease (from 35 nm to ~ 10 nm) when the time milling variation occurred; meanwhile, the crystallinity degree was lower in the  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase when the time milling variations was carried out.

## Lista de Tabelas

Tabela 01	Unidades magnéticas e conversões.....	10
Tabela 02	Procedimentos realizados.....	25
Tabela 03	Composição química da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (erro: $\pm 1\%$ ).....	27
Tabela 04	Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ sem tratamento térmico.....	28
Tabela 05	Propriedades magnéticas dos pós HDDR com variação do tempo de moagem, sem adição de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.....	31
Tabela 06	Propriedades magnéticas dos pós com tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, após a moagem a 900 rpm, sem adição de ácido oleico, obtidas por MAV.....	31
Tabela 07	Propriedades magnéticas dos pós HDDR, com 15 ml de ciclohexano, velocidade de 900 rpm e variação do tempo de moagem.....	32
Tabela 08	Propriedades magnéticas dos pós HDDR com variação do tempo de moagem, com adição de 0,01ml de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.....	33
Tabela 09	Propriedades magnéticas dos pós HDDR com tratamento térmico a $700^\circ\text{C}$ por 30 minutos, após a moagem à 900rpm, com adição 0,01ml de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.....	34
Tabela 10	Propriedades magnéticas dos pós HDDR com tratamento térmico a $700^\circ\text{C}$ e $800^\circ\text{C}$ por 30 min., após a moagem à 900rpm por 240 minutos, com adição de 0,01ml de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.....	35
Tabela 11	Propriedades magnéticas e a eficiência de moagem dos pós HDDR, com variação na adição de ácido oleico (AO) e do tempo de moagem, obtidas por MAV.....	35
Tabela 12	Propriedades magnéticas dos pós com tratamento térmico a $700^\circ\text{C}$ por 30 minutos, após a moagem à 900rpm, com variação na adição de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.....	37
Tabela 13	Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, sem adição de ácido oleico na moagem.....	39
Tabela 14	Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, sem adição de ácido oleico na moagem e com 15 ml de ciclohexano.....	41
Tabela 15	Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, com adição de 0,01ml de ácido oleico na moagem (TT $700$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	45
Tabela 16	Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, com variação na adição de ácido oleico na moagem.....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Estrutura dos domínios magnéticos.....	07
Figura 02	Curva de Histerese.....	09
Figura 03	Estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .....	17
Figura 04	Fluxograma para obtenção dos pós magnéticos.....	19
Figura 05	Sistema HDDR.....	20
Figura 06	Moinho de alta energia/velocidade (Fritsch, modelo P7).....	21
Figura 07	Sistema de Tratamento Térmico.....	22
Figura 08	Magnetômetro de amostra vibrante.....	23
Figura 09	Micrografia da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ bruta de fusão, obtida por MEV com aumento de 500X.....	27
Figura 10	Curva de histerese do pó HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .....	28
Figura 11	Difratograma de raios-X do pó HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .....	29
Figura 12.a	Micrografia do pó obtido via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ aumento de 1.000X.....	30
Figura 12.b	Micrografia do pó obtido via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ aumento de 5.000X.....	30
Figura 13	Curva de desmagnetização dos pós magnéticos obtidos após moagem de 120 min. com e sem ácido oléico (AO).....	34
Figura 14	Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , sem adição de ácido oléico na moagem.....	38
Figura 15	Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , sem adição de ácido oleico na moagem e com tratamento térmico a 700°C por 30 min.....	39
Figura 16	Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com variação do tempo de moagem, sem adição de ácido oleico (AO) e com 15 ml de ciclohexano.....	40
Figura 17	Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com adição de 0,01 ml de ácido oleico na moagem.....	42
Figura 18	Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com adição de 0,01ml de ácido oleico na moagem e com tratamento térmico a 700°C por 30 min.....	43

Figura 19	Difratograma de raios-X do pó magnético obtido via HDDR, da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com tempo de 240 minutos de moagem, com adição de 0,01ml de A.O. e tratamento térmico a 800°C por 30 minutos.....	44
Figura 20	Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com variação na quantidade de adição de ácido oléico na moagem e sem tratamento térmico.....	46
Figura 21	Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com variação na quantidade de adição de ácido oleico na moagem e com tratamento térmico a 700°C por 30 min.....	47
Figura 22	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnéticos com tempo de moagem de 60 minutos.....	50
Figura 23	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min.....	50
Figura 24	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnéticos com tempo de moagem de 120 minutos.....	51
Figura 25	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min.....	51
Figura 26	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnéticos com tempo de moagem de 180 minutos.....	52
Figura 27	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min.....	52
Figura 28	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnéticos com tempo de moagem de 240 minutos.....	53
Figura 29	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min.....	53
Figura 30	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos.....	54
Figura 31	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos.....	55
Figura 32	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos.....	56
Figura 33	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos.....	56
Figura 34	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos.....	57

Figura 35	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos....	57
Figura 36	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos.....	58
Figura 37	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos.....	58
Figura 38	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos.....	59
Figura 39	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos.....	59
Figura 40.a	Micrografia obtida por MEV-FEG do pó magnético com 180 min. de moagem à 900rpm, com adição de 0,01ml de ácido oleico e com 6,6ml de ciclohexano com aumento de 18.000X .....	60
Figura 40.b	Micrografia obtida por MEV-FEG do pó magnético com 180 min. de moagem à 900rpm, com adição de 0,01ml de ácido oleico e com 6,6ml de ciclohexano com aumento de 55.000X.....	61
Figura 41	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,02ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 240 minutos.....	62
Figura 42	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos, com adição de 0,02ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.....	62
Figura 43	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,02 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 300 minutos.....	63
Figura 44	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 300 minutos, com adição de 0,02 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.....	63
Figura 45	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,03ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 300 minutos.....	64
Figura 46	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 300 minutos, com adição de 0,03 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.....	64
Figura 47	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,03 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos.....	66
Figura 48	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,03 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.....	66

Figura 49	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,04 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos.....	67
Figura 50	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,04 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.....	67
Figura 51	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,05ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos.....	68
Figura 52	Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,05 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.....	68
Figura 53.a	Micrografias obtidas por MET do pó magnético, obtido após o processo de moagem, com adição de 0,05ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos, na escala 100 nm.....	69
Figura 53.b	Micrografias obtidas por MET do pó magnético, obtido após o processo de moagem, com adição de 0,05ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos, na escala 10 nm.....	70
Figura 54.a	Micrografia obtida por MET do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,05 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem, na escala 20 nm.....	70
Figura 54.b	Micrografia obtida por MET do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,05 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem, na escala 10 nm.....	71

## 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 – *História do Magnetismo*

A história do magnetismo iniciou-se a milhares de anos pelo filósofo grego Tales de Mileto. Os chineses que começaram a utilizar o ímã como bússola para a navegação. Ao longo do tempo, vários estudos foram relacionados com o magnetismo por William Gilbert (1544 - 1603), Charles Augustin de Coulomb (1736 – 1806), Hans Christian Oersted (1777 – 1851), André Marie Ampère (1775 - 1836), o físico inglês Michael Faraday (1791- 1867) e o físico escocês James Maxwell (1831- 1879). O termo magnetismo provém de Magnésia, nome de uma região da Grécia antiga onde foram encontrados os primeiros ímãs naturais, (Ueno, 2005).

O desenvolvimento de ímãs permanentes teve início em 1930, com a descoberta de ligas magnéticas ternárias constituídas de alumínio- níquel- cobalto (conhecidas como Alnico) e as ferrites (cerâmicas a base de bário e estrôncio). Em 1970, ocorreu um grande avanço na utilização das ligas binárias de terras raras e cobalto para a fabricação de ímãs permanentes. As primeiras ligas envolvendo os elementos de terras raras foram de samário- cobalto ( $\text{SmCo}_5$ ), que apresentaram melhores propriedades magnéticas em relação aos ímãs de alnico e ferrites (Faria e Lima, 2005).

Por motivos de necessidade de substituição do  $\text{SmCo}_5$  devido o alto custo do Co, em 1983 foi publicado estudos da liga magnética neodímio- ferro- boro ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). O desenvolvimento de ímãs à base de praseodímio (Pr) apresenta algumas vantagens em relação ao ímã à base de neodímio, particularmente, devido ao custo da matéria prima ser inferior por motivos de grande quantidade de estocagem (em 1983) e suportam temperaturas mais negativas para que ocorra a desmagnetização. Os ímãs HDDR à base de Pr são mais fáceis de produzir e apresentam boas propriedades magnéticas (Faria e Lima, 2005).

## **1.2 – Processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR)**

O processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), desenvolvido em 1989 por Nakayama e Takeshita (1989), é um método muito atrativo na produção de pós magneticamente, para serem utilizados na fabricação de ímãs permanentes. O processo HDDR é influenciado por um grande número de variáveis (tempo, temperatura, pressão, taxa de resfriamento e quantidade de amostra) que estão inter-relacionadas e estudos estão sendo dedicados ao processamento destes materiais.

Um dos métodos utilizados para a fabricação de ímãs permanentes é em conjunto com a metalurgia do pó usando uma resina para a consolidação deste, em um corpo rígido, que tem como finalidade diminuir custos de produção sem diminuir consideravelmente seu desempenho, uma vez que não há necessidade da etapa de sinterização (Faria e Lima, 2005).

Foi verificado que a absorção de hidrogênio em materiais magneticamente duros, que apresentam fases com Terras Raras, induz mudanças notáveis nas propriedades fundamentais destes materiais (Silva, 2007; Galego, 2008). O processo HDDR é uma reação que possibilita o refinamento do grão da fase matriz, propiciando desta maneira, a utilização do material para a preparação de ímãs permanentes com propriedades magnéticas consideráveis, pois exibem valores de remanência e coercividade apreciáveis. O material final da reação de HDDR é friável (McGuinness et al., 1990, Faria e Lima, 2005, Hae e Jung, 2006) .

## **1.3 – Adição de surfactante na moagem de alta energia**

A moagem de alta energia/velocidade é uma técnica para a preparação de partículas em metalurgia e indústrias cerâmicas. Este método de moagem tem sido adotado utilizando adição de surfactantes (ácido oleico, amina oléica, ácido octanóico, ácido esteárico e trioctylamina) para produzir nanopartículas magnéticas de várias composições (Wang et al., 2007, Kadogan et al., 2009).

A adição de surfactante na moagem melhora a eficiência de moagem de modo que evita a soldagem das partículas no pote de moagem durante o

processo, impede a oxidação das partículas, melhora a coercividade intrínseca, devido à prevenção de agregações das partículas. No entanto, ampla distribuição do tamanho de partículas, amorfização e contaminação ainda são três grandes obstáculos na obtenção de nanopartículas (Wang, et al., 2007, Kadogan et al., 2009, Saravanan et al., 2007).

#### **1.4 – Aplicações**

Os ímãs permanentes à base de terras raras têm larga aplicação nos mais variados setores industriais (tais como: aeroespacial, automobilística, sistemas de comunicação).

Atualmente, materiais na escala nanométrica têm sido aplicados em áreas científicas e tecnológicas como robótica, biologia e medicina, fibra óptica, e tecnologia aeroespacial. Em várias destas áreas os materiais magnéticos contribuem com grande parte no desenvolvimento e na pesquisa destas novas aplicações tecnológicas (Mamalis, 2007).

Assim, existem muitas aplicações para nanomagnetismo, por exemplo, em armazenamento de dados, sensores, na medicina para eliminações de tumores (incorporando partículas nanomagnéticas na medicação e realizando um direcionamento magnético do medicamento direto aos órgãos ou tecidos específicos).

## 2 – OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é verificar o efeito da adição do surfactante na moagem de alta energia para obtenção de pós magnéticos em escala nanométrica da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ : primeiramente pelo processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR); em seguida, pela variação do tempo de moagem do moinho de bolas de alta velocidade; com a adição de ácido oleico como surfactante na moagem; e com a realização de tratamento térmico dos pós obtidos após a moagem. Os pós foram caracterizados magneticamente utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e field emission gun (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX).

### 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – Conceitos sobre magnetismo

Os dipolos magnéticos podem ser considerados como pequenos ímãs que possuem dois pólos magnéticos, o pólo norte e o pólo sul. Dividindo-se um ímã permanente ao meio, as duas partes resultantes se transformam em dois novos ímãs permanentes, apresentando os respectivos pólos norte e sul em suas extremidades e nenhuma das duas metades perde o magnetismo ou se torna um monopolo (pólo isolado). Assim dividindo-se o ímã original em ímãs cada vez menores, esses permaneceriam ainda com as mesmas características do ímã original. Não existe uma carga ou pólo magnético isolado, ou seja, não há nenhuma maneira de dividir o dipolo magnético em pólos separados. Portanto, o dipolo é a menor unidade fundamental do magnetismo (Faria e Lima, 2005).

Com a aplicação de um campo magnético faz com que a força do próprio campo exerce um torque a orientar os dipolos em relação a esse campo. Um exemplo disso é a maneira como a agulha de uma bússola magnética se alinha com o campo magnético da Terra, devido à energia magnetostática (Callister, 2008).

A indução magnética ( $B$ ) é uma grandeza vetorial e representa a magnitude da força do campo interno no interior de uma substância que está sujeita a um campo  $H$  aplicado. A unidade de  $B$  é em tesla. Permeabilidade magnética ( $\mu$ ) é uma propriedade do meio específico através do qual o campo  $H$  passa e onde  $B$  é medido (Callister, 2008). A intensidade do campo magnético e a densidade do fluxo são dadas por:

$$B = \mu H$$

**3.1**

No vácuo, a permeabilidade do vácuo ( $\mu_0$ ) é uma constante universal ( $4.\pi.10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ ) e o parâmetro  $B_0$  que representa a densidade do fluxo no vácuo (Callister, 2008), é dado por:

$$B_0 = \mu_0 H$$

**3.2**

A relação que associa as propriedades campo magnético, indução magnética e magnetização do sólido ( $M$ ) é expressa pela equação 3.4:

$$B = \mu_0.(H + M)$$

**3.3**

### **3.2 – Materiais Ferromagnéticos**

Materiais ferromagnéticos têm uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético aplicado (no interior do domínio). Todos os momentos magnéticos se encontram ao longo de uma única e exclusiva direção (Blundell, 2001).

Estes momentos se alinham devido à existência de um campo magnético interno chamado campo molecular. Este campo envolve uma interação eletrônica chamada interação de troca. A energia de troca é minimizada quando os momentos de dipolos atômicos estão alinhados paralelamente (Faria e Lima, 2005).

A suscetibilidade magnética é alta (aproximadamente  $10^6$ ), assim,  $H \ll M$ , portanto através da Equação 3.4, pode-se dizer que:

$$B = \mu_0.M$$

**3.4**

A máxima magnetização possível (magnetização de saturação  $M_s$ ) de uma material ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos em uma peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo. A magnetização de saturação é igual ao produto entre o momento magnético resultante para cada átomo e o número de átomos presentes (Callister, 2008).

Exemplos de materiais ferromagnéticos são: ferro, cobalto, níquel, e diversos elementos do grupo das de terras raras e suas ligas (Jiles, 1995).

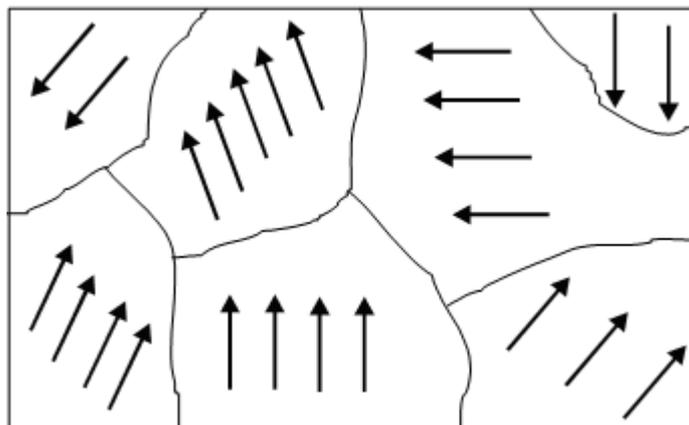
### 3.3 – Comportamento dos materiais magnéticos

#### 3.3.1 – Domínios Magnéticos

Domínios magnéticos são regiões onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnéticos em uma mesma direção. Um arranjo em que todos os domínios magnéticos estejam alinhados em uma só direção produzirá um campo magnético externo. Este campo pode ser aumentado caso cada grão monocristalino que compõe o material também esteja orientado em uma só direção. Somente os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, apresentam a formação de domínios (Faria e Lima, 2005).

Normalmente, os domínios magnéticos possuem dimensões microscópicas, e para uma amostra policristalina, cada grão pode consistir em mais do que um único domínio. Assim, em uma peça com dimensões macroscópicas de um material irá existir um grande número de domínios e todos poderão ter diferentes orientações de magnetização (Callister, 2008).

Na Fig. 1 ilustra-se a estrutura dos domínios magnéticos, em um material policristalino, orientados aleatoriamente. Nesta ilustração cada grão monocristalino contém um único domínio magnético, contudo, o material não produz um campo magnético externo, pois está desmagnetizado, porque a soma vetorial é nula.



**Figura 1** – Estrutura dos domínios magnéticos (Faria e Lima, 2005).

### 3.3.2 – Curva de Histerese

Curva de histerese magnética representa o comportamento dos materiais magnéticos onde a indução magnética ( $B$ ) ou a magnetização ( $M$ ) são plotadas em função do campo magnetizante ou desmagnetizante ( $H$ ). Pode-se obter essa curva através da caracterização magnética do material por um magnetômetro de amostra vibrante.

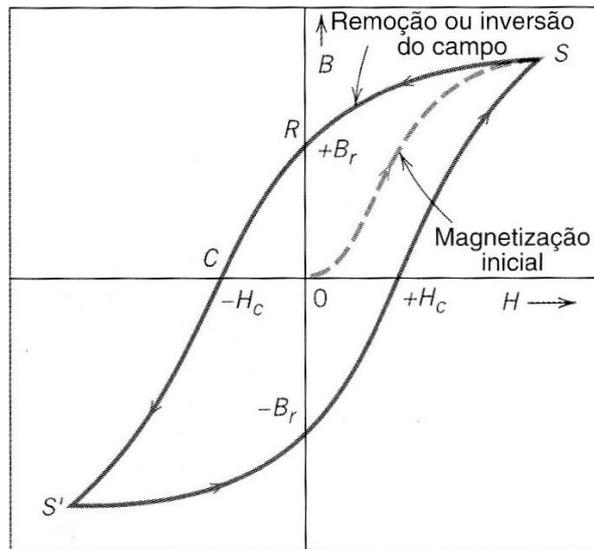
A remanência ( $B_r$ ), representa o campo magnético produzido por um material que tenha sido magnetizado até a saturação e também, que não possua nenhum campo desmagnetizante interno. O limite superior dessa propriedade é dado pela magnetização de saturação do material ( $M_S$ ). A magnetização de saturação é uma propriedade intrínseca do material (Faria e Lima, 2005).

A propriedade magnética chamada coercividade representa a resistência que um material apresenta quando submetido a um campo desmagnetizante desta forma, quanto maior for a coercividade mais difícil será desmagnetizar o ímã permanente. A coercividade intrínseca ( $\mu_0 iH_c$ ) depende da microestrutura e do campo anisotrópico do material (Faria e Lima, 2005).

O produto da indução magnética pelo campo desmagnetizante de um ímã permanente revela uma energia magnética. Assim, multiplicando-se todos os valores de indução magnética ( $B$ ) pelos respectivos campos desmagnetizantes ( $H$ ), na curva indutiva de desmagnetização ( $B \times H$ ) definida no segundo quadrante, encontra-se um valor máximo comparado aos demais que este valor é tomado como referência da energia do ímã permanente e conhecido como produto de energia máximo ou  $(BH)_{\max}$ . O campo necessário para reduzir a indução magnética a zero é chamado coercividade indutiva ( $bH_c$ ) (Faria e Lima, 2005).

Quando um material não estiver magnetizado, a densidade de fluxo ( $B$ ) varia em função do campo magnetizante ( $H$ ). A curva de histerese (ilustrada na Fig. 2) inicia-se na origem (0) e, conforme  $H$  aumenta, o campo  $B$  começa a aumentar lentamente e, logo em seguida, mais rapidamente até se nivelar e tornar-se independente de  $H$ . Uma vez que a permeabilidade  $\mu$  é a inclinação da curva de  $B$  em função de  $H$ , esta varia e é dependente de  $H$ . Uma propriedade do material chamada permeabilidade inicial  $\mu_i$  é caracterizada pela inclinação da

curva de  $B$  em função de  $H$  no ponto  $H$  próximo a zero. Conforme um campo  $H$  é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho, pelo movimento das paredes dos domínios. A magnetização de saturação ( $M_s$ ) é atingida quando esses domínios, por meio de rotação, ficam orientados com o campo  $H$  (Callister, 2008).



**Figura 2** – Curva de Histerese (Callister, 2008)

A partir da saturação, ponto S na Fig. 2, pode ser observado que quando o campo  $H$  é reduzido pela reversão da direção do campo, a curva não retorna pelo seu caminho original, produzindo um efeito de histerese. Com a reversão da direção do campo a partir da saturação o processo pela qual a estrutura do domínio se altera é invertido. Para reduzir o campo  $B$  no interior da amostra até zero, ponto C na Fig. 2, um campo  $H$  com magnitude  $-H_c$  (coercividade) deve ser aplicado em uma direção oposta à do campo original. Com a continuidade do campo aplicado (na direção inversa) a saturação é atingida no sentido oposto ( $S'$ ). Uma segunda inversão do campo até o ponto da saturação inicial (S) completa o ciclo da histerese e, também, produz tanto uma remanência negativa ( $-B$ ), quanto uma coercividade positiva ( $+H_c$ ) (Callister, 2008).

### 3.3.3 – Unidades magnéticas

Na Tab. 1 apresenta-se as conversões de algumas unidades magnéticas dos sistemas CGS (centímetro-grama-segundo) e SI (Sistema Internacional).

**Tabela 1 – Unidades magnéticas e conversões.**

<b>Grandezas magnéticas</b>	<b>CGS</b>	<b>S.I</b>	<b>Relação CGS/SI</b>
	Gauss (G)	Tesla (T)	$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$
B	emu/g	$\text{Am}^2/\text{kg}$	$1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$
H	Oersted (Oe)	A/m	$1 \text{ Oe} = 79,58 \text{ A/m}$
$\mu_0 \text{H}$	Oersted (Oe)	Tesla (T)	$1 \text{ T} = 10^4 \text{ Oe}$
$(\text{BH})_{\text{máx}}$	MGOe	$\text{kJm}^{-3}$	$1 \text{ MGOe} = 7,958 \text{ kJm}^{-3}$

### 3.4 – Ímãs permanentes a base de terras Raras

Desde o início dos anos 60, os estudos de ligas magnéticas estão voltados aos ímãs à base de elementos do grupo das Terras Raras (TR= lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, gadolínio, térbio e disprósio). Naquela época os pesquisadores procuravam um material com alta magnetização e a maior anisotropia uniaxial possível, a fim de transformá-lo em monodomínios e conseguir um ímã permanente de alta performance (Murakami, 2005).

Em 1970, o primeiro elemento da família de terras raras utilizado na produção de ímãs, foi o samário ( $\text{SmCo}_5$ ), que se tornou comercialmente disponível (Murakami, 2005). No entanto, para uma aplicação em maior escala, a liga  $\text{SmCo}_5$  não seria uma boa opção, devido ao Sm ser um material raro e relativamente caro e, além disso, o preço do cobalto é variável e as suas fontes não são confiáveis (Callister, 2008).

Assim, em 1983, iniciaram-se as publicações dos estudos com neodímio, e verificou-se que a liga magnética neodímio-ferro-boro apresentou melhores

propriedades magnéticas e menor custo em relação aos ímãs à base de Sm (Faria e Lima, 2005).

Foi observada, para todas as ligas estudadas (do sistema ternário – TR-Fe-B), a formação da fase magnética  $TR_2Fe_{14}B$ , conseqüentemente, tornando o custo da matéria prima baixo, devido a alta quantidade de ferro. Por meio de estudos do sistema ternário TR-Fe-B, constataram-se que neodímio e praseodímio apresentam boas propriedades magnéticas e se comportam de forma semelhante, embora geralmente o praseodímio proporcione maior valor de coercividade intrínseca (Croat et al., 1984, Sagawa et al., 1984a, 1984b).

Ímãs à base de praseodímio apresentam algumas vantagens em relação ao ímã à base de neodímio, particularmente, devido ao custo da matéria prima ser inferior (devido a grandes quantidades de estocagem da matéria prima). Os ímãs HDDR à base de Pr apresentaram boas propriedades magnéticas, são mais fáceis de produzir e a taxa de crescimento de grãos é menor e, assim, possibilita um melhor controle de seu tamanho durante o seu processamento (Takiishi, 2001).

A adição de nióbio à liga a base de Pr-Fe-B tem como finalidade aumentar a coercividade intrínseca (Faria e Lima, 2005). E a adição do cobalto na liga Pr-Fe-B-Nb tem como objetivo aumentar a temperatura de Curie (temperatura em que a magnetização espontânea é interrompida) (Galego, 2008).

### **3.5 – Processo HDDR**

Um método muito eficaz, para a produção de pós magnéticos, é o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), desenvolvido por Nakayama e Takeshita (1989).

Este processo constituiu-se basicamente de quatro etapas: A primeira etapa é a hidrogenação, que ocorre partindo da temperatura ambiente, na qual há difusão do hidrogênio pelas estruturas cristalinas, que reage com as fases formadoras de hidretos através de uma reação exotérmica. Assim, a liga se torna friável. A segunda etapa é a desproporção, quando ocorre a quebra das estruturas cristalinas devido a formação de novos compostos e expansão da célula unitária em temperaturas, aproximadamente, a 800°C. A terceira etapa é a

dessorção, que após o aquecimento sobre o mesmo sistema, o hidrogênio é retirado, e conseqüentemente há ocorrência da quarta etapa de recombinação das fases formando o composto original, porém com grãos do tamanho do monodomínio da fase matriz  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (300 nm). A hidrogenação realiza duas funções: facilita o processo de moagem da liga, criando-se um pó, e simultaneamente protege o pó no sistema, evitando a oxidação e a deterioração das características iniciais do material (Bulyk et al., 2001, Silva, 2007, Galego, 2008).

Os grãos obtidos no processamento HDDR foram magneticamente isotrópicos. Vários trabalhos foram realizados com a finalidade de obtenção de pós anisotrópicos, alterando as etapas de processamento, como temperatura, pressão de  $\text{H}_2$  e também a composição da liga inicial (Pan et al., 1996, Ragg et al., 1997, Kim e Jeung, 1997).

A obtenção de pós magnéticos à base de Pr-Fe-B utilizando o processo HDDR foi realizado por vários autores.

Kim e Jeung (1998) estudaram o comportamento da absorção e dessorção do hidrogênio da liga a base de Pr-Fe-B com adição de Co, Ga e Zr focando na reação das etapas de desproporção e recombinação do processo HDDR. Verificaram que, para liga  $\text{Pr}_{13}\text{B}_6\text{Fe}_{\text{bal}}$ , a segunda reação de absorção de hidrogênio, que corresponde à reação de desproporção ocorre aproximadamente a  $620\text{ }^\circ\text{C}$  e não foi observada a reação de recombinação abaixo de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Com adição de Co (12 at%) a etapa de recombinação ocorreu a  $955\text{ }^\circ\text{C}$ . Com adição de Ga na liga houve também a redução da temperatura da etapa de recombinação e não houve significativa influência na etapa de desproporção. Com adição de Zr, causa efeito na reação da desproporção, causando uma reação lenta, assim dificulta a etapa de recombinação. Os pós magnéticos HDDR da liga a base de Pr-Fe-B apresentaram valores de remanência de 980 mT e coercividade de 4,8 kOe.

Faria et al. (1999) estudaram o efeito do processo HDDR na liga a base de  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{24}\text{B}_6\text{Ga}_1\text{Zr}_{0,1}$ . Os pós HDDR apresentaram valores de remanência  $\sim 1\text{T}$  e coercividade de 4,8 kOe; assim foi possível produzir o material HDDR com alta anisotropia. Foi verificado que a liga a base de Nd, processada nas mesmas condições, apresentou valor menor do grau de alinhamento dos pós HDDR que a liga a base de Pr.

Faria et al. (2000a) verificaram o efeito da adição de Co, Zr, Nb, Ga e Dy na liga a base de Pr-Fe-B preparados por meio do processo HDDR, observando que houve melhoria nas propriedades magnéticas dos ímãs HDDR. Com adição de Nb e Zr mostram ser necessários para um desenvolvimento ideal. O máximo valor de remanência de 1032 mT e fator de quadratura de 0,51 foram obtidos com a composição de  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ . A combinação da adição de Zr e Nb melhora a remanência e a adição de Dy e Ga resultou na redução da coercividade.

Faria et al. (2000b) verificaram o efeito do tratamento térmico nas ligas  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$  e  $\text{Nd}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  para obtenção de ímãs HDDR com alta anisotropia, observando que após o tratamento térmico (1100 °C por 20 horas) ocorreu a remoção quase completa da fase FeCo e crescimento do grão.

Barbosa et al. (2004a) estudaram o efeito do nióbio na liga a base de Pr-Fe-B-Co realizado por meio do processo HDDR, apresentando efeitos significativos na anisotropia e nas propriedades magnéticas (melhora a coercividade indutiva) destes materiais processados por hidrogênio.

Barbosa et al. (2004b) verificaram a influência do Pr (12-14 at%) na microestrutura e nas propriedades magnéticas pela liga  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{77,9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , preparados por meio do processo HDDR. Os pós HDDR da liga homogeneizada  $\text{Pr}_{13,5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  foram os que apresentaram melhores valores de remanência (1020 mT), fator de quadratura (0,45) e coercividade indutiva (8,8kOe).

Barbosa et al. (2004c) estudaram o efeito do cobalto na liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9-x}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  realizados por meio do processo HDDR, observando que com o aumento da quantidade de cobalto na liga, apresentou efeitos significativos na microestrutura, aumentando-se o tamanho de grão da fase matriz.

Barbosa et al. (2005) verificaram o efeito do boro (4-8 at%) na microestrutura e nas propriedades magnéticas da liga Pr-Fe-Co-B-Nb, preparados através do processo HDDR, apresentaram grandes efeitos na microestrutura da liga, e boas propriedades magnéticas foram obtidas nos ímãs da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{63,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  tratada termicamente (remanência = 830 mT e coercividade intrínseca = 9,4 kOe).

Li et al. (2008) estudaram a mudança da microestrutura dos pós da liga  $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_8\text{B}_{6,5}$  no processo HDDR durante as etapas de dessorção e

recombinação (DR), para compreender o mecanismo de evolução da coercividade nestas etapas (DR). Observaram a formação de uma camada uniforme da fase rica de Nd ao longo dos contornos de grãos, quando a coercividade começa a aumentar no processo DR. A razão disso pode ser pelo aumento da coercividade. Foram, também, encontradas altas concentrações de elementos ferromagnéticos nos contornos de grãos.

Silva et al. (2008a) estudaram a influência da temperatura das etapas de dessorção e recombinação do processamento HDDR, no ímã permanente obtido com o pó da liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ , observando que o tamanho do cristalito é influenciado por essa temperatura.

Silva et al., (2008b), verificaram o efeito do Co na temperatura das etapas de dessorção e recombinação do processo HDDR na liga  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_x\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$ , observando que para 16at.% de Co a temperatura que apresentou melhor valor de remanência (860 mT) foi a 840 °C.

Recentemente, estudou-se a influência da pressão de  $\text{H}_2$  inserida no sistema HDDR utilizando a liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$  (Santos et al., 2010).

### **3.6 – Moagem de alta energia com adição de surfactante**

A moagem de alta energia/velocidade é uma técnica para a preparação de partículas. Este processo é influenciado por um grande número de variáveis (tempo, velocidade, quantidade e tamanho das esferas e quantidade de amostra), que influenciam nas características dos pós resultantes.

Na moagem de alta energia, se utilizar grandes proporções de quantidade de esfera com relação ao peso da amostra (20:1, 40:1), apresenta tendência em produzir grandes agregados, quando comparados para pequenas proporções (10:1), evitando estes grandes agregados (Zeng et al., 1999).

O tipo e a quantidade de surfactante e o tipo do material podem influenciar no tamanho, formato e pureza das partículas obtidas (Suryanarayana, 2001).

Quando o surfactante é adicionado em contato com uma superfície sólida, ocorre a adsorção do surfactante na superfície, formando uma camada protetora. Assim, a adição de surfactante pode reduzir energias interfaciais para promover a formação de partículas com menores tamanhos durante a moagem (Myers, 2006).

De acordo com Zeng et al. (1999) a utilização de surfactante (ácido esteárico) na moagem de alta energia para liga a base de  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Mo})_{12}\text{N}_x$ , preveniu a aglomeração das partículas, porém não melhorou as propriedades magnéticas, em relação aos experimentos sem adição de surfactante, por ter ocorrido a uma segregação da fase magnética mole Fe- $\alpha$ .

Um estudo relacionado à adição de surfactantes na moagem de alta energia utilizou metanol como meio de moagem e o ácido oleico como surfactante, para obtenção de nanopartículas à base de Fe e  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . A quantidade de surfactante utilizado foi de 10% em peso em relação ao material de partida e o tempo de moagem variou entre 1-12 horas. Foi realizado tratamento térmico dos pós magnéticos (após a moagem) a 650 °C por 30 minutos para remover o surfactante. O tamanho médio da partícula (do pó a base de Nd-Fe-B) obtido, com tempo de 4 horas de moagem, foi de 10-13 nm. As propriedades magnéticas obtidas foram: coercividade <100 Oe e textura ( $M_r/M_s$ ) <0.1 (Cha et al., 2007).

Nanoestruturas magnéticas de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e  $\text{SmCo}_5$  foram produzidas, utilizando a adição de surfactantes na moagem de bolas de alta energia. Ácido oleico (99,8% de pureza) e amina oleíca (98%) foram utilizados como surfactantes durante a moagem e heptano (99,8%) foi utilizado como solvente com quantidade de 55% do peso inicial da amostra. Foi obtido tamanho médio de 6 nm do pó à base de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . A coercividade magnética obtida foi de 170 Oe (Wang et al., 2007).

Outro estudo relacionado à adição de surfactantes na moagem de alta energia, utilizou heptano como meio de moagem e o ácido oleico como surfactante, para obtenção de nanopartículas à base de  $\text{PrCo}_5$ . A quantidade de surfactante utilizado foi de 10-12% em peso em relação ao material de partida. O tamanho médio das nanopartículas obtido foi de 7 nm. A coercividade magnética, com 12 horas de moagem, obtida foi de 6,8 kOe (Kadogan et al., 2009).

Saravanan et al. (2009) obtiveram em pós magnéticos da liga a base de  $\text{SmCo}_5$ , valores de remanência (466 mT), coercividade intrínseca (16 kOe). Esse material foi processado por 2 a 10 horas em moagem de alta energia com velocidade de 200 rpm, utilizando como meio de moagem o heptano e como surfactante o ácido oléico. Porém para introduzir campo magnético no processo, foram fixados blocos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ao redor do pote de moagem para criar um

campo magnético radial no interior do frasco (0,1 T), com objetivo de sintetizar pós anisotrópicos durante a moagem. Verificaram que com a adição de surfactante ocorreu uma diminuição dos aglomerados das partículas e com o aumento da moagem ocorreu a diminuição do tamanho destas.

Simeonidis et al. (2011), fabricaram nanopartículas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  por moagem de alta energia com adição de ácido oleico/amina oléica (quantidade de 12% do peso inicial da amostra), como surfactantes, e heptano (quantidade de 55% do peso inicial da amostra), como meio de moagem. Variaram de 5-100 horas o tempo de moagem, verificando que com o aumento do tempo de moagem, ocorreu tendência em amorfizar as estruturas do material, a melhor coercividade obtida foi para o tempo de 10 horas (4,4 kOe) e a partir de 20 horas obteve-se nanopartículas com tamanho de 15 nm.

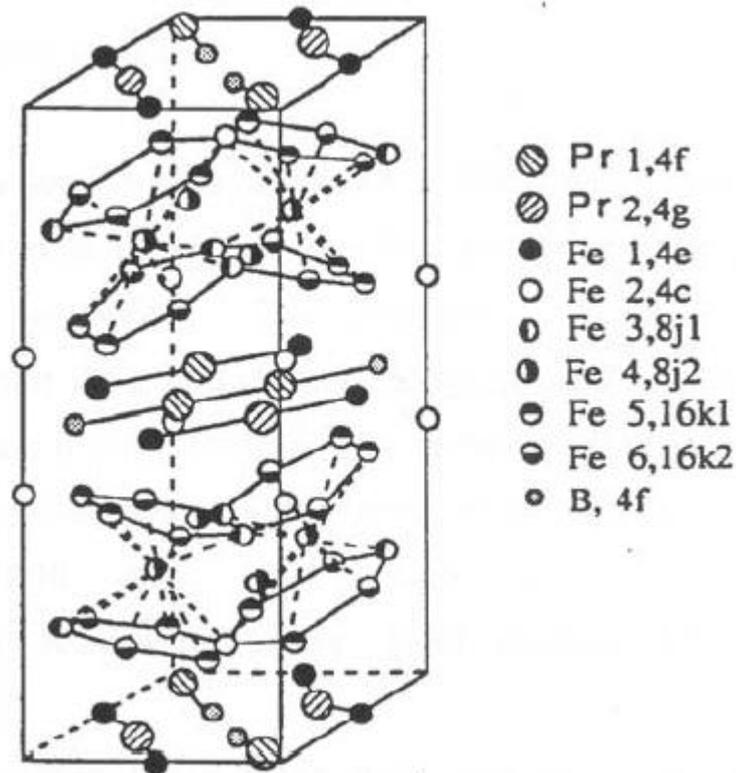
Zheng et al. (2010) utilizaram ácido octanóico como surfactante na moagem de alta energia da liga  $\text{SmCo}_5$ , e verificou que formaram nanoflocos de 20 a 200 nm, sem presença de nanopartículas, e com o aumento do tempo de processamento diminuía a espessura dos nanoflocos. E, por meio dos difratogramas de raios-X verificou que, o surfactante preveniu a oxidação dos nanoflocos, pois não apresentou a presença de óxido no DRX.

Zheng et al. (2011) estudaram o efeito da quantidade e de diferentes tipos de surfactantes (amina oleica, trioctylamina e ácido oléico) na moagem de alta energia da liga  $\text{SmCo}_5$ , e verificaram que amina oleica e ácido oleico apresentam resultados similares na formação de nanoflocos com coercividade de 20,1 kOe após 5 horas de moagem com 2% de surfactante do peso inicial da amostra. Utilizando trioctylamina, foram necessários maiores quantidades desta (30-100 % de surfactante do peso inicial da amostra), para formação de nanoflocos.

### **3.7 – Microestrutura**

Os ímãs a base de Pr-Fe-B são formadas pela fase tetragonal  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Assim, devido a fase de composição  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , os ímãs são magneticamente duros devido à. A fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  apresenta os seguintes parâmetros: Parâmetro de rede  $a_0 = 0,882$  nm e  $c_0 = 1,225$  nm; Densidade  $d = 7,47$  g/cm<sup>3</sup>; Magnetização de saturação  $J_s = 1,43$  T; Momento magnético por unidade de fórmula  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   $M = 29,3$  us/F.U.; e temperatura de Curie  $T_c = 564$  K (Sagawa, 1984b).

Na Fig. 3 é ilustrada a estrutura cristalina da fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . A célula unitária é tetragonal e contém oito átomos de praseodímio, cinquenta e seis átomos de ferro e quatro átomos de boro.



**Figura 3** – Estrutura cristalina do  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (Faria, 1993)

Um ímã ideal é constituído por duas fases: a fase ferromagnética ( $\phi$ ), que quando magnetizada produz o campo magnético externo, e a fase não magnética (rica em Terras Raras) que promove o isolamento dos grãos da fase  $\phi$  pela formação de uma fina camada (Faria e Lima, 2005).

A fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  é uma fase ferromagnética ( $\phi$ ) sendo responsável pelas propriedades magnéticas apresentadas pelos ímãs. A fase  $\text{Pr}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ , rica em boro, é paramagnética à temperatura ambiente e está presente na microestrutura dos ímãs. É normalmente denominada como fase  $\eta$ . A fase rica em praseodímio é uma fase não magnética que está distribuída ao redor dos contornos de grão e esta fase irá promover um isolamento dos grãos da fase matriz ( $\phi$ ) contribuindo para o aumento da coercividade (Faria e Lima, 2005).

### **3.8 – Tratamento térmico**

Em um material magnético, o objetivo do tratamento térmico é principalmente controlar a relação entre as fases presentes na microestrutura com efeitos diretos nas propriedades magnéticas, assim as fases que afetam a melhora das propriedades podem ser removidas, porém utilizando temperaturas adequadas para cada tipo de material (Faria et al., 1991).

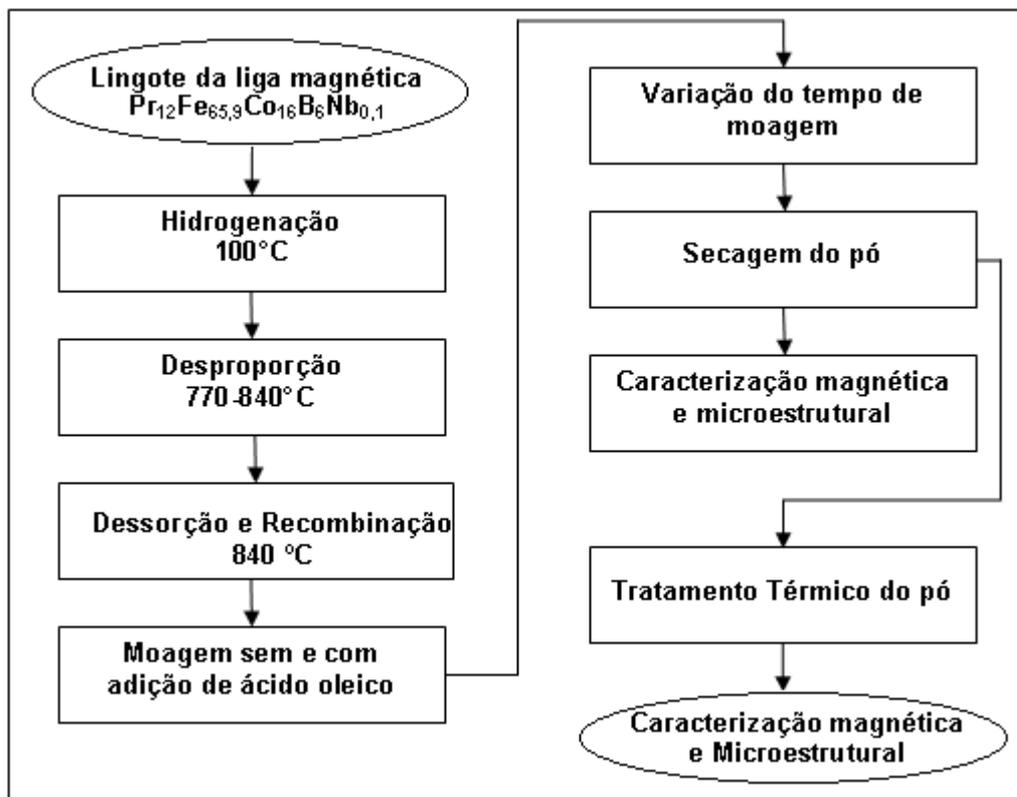
O tratamento térmico é acompanhado por mudanças estruturais e formação de interfaces planas e suaves, essenciais para obter alta coercividade (Fusco, 2006).

A finalidade da etapa de tratamento térmico, em um material processado após moagem de alta energia com adição de surfactante, tem como objetivo em remover o surfactante do pó magnético, alterar a morfologia do formato das partículas e melhorar a remanência, pois transforma o material amorfo em material cristalino (Cha et al., 2007).

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram produzidos pós magnéticos, obtidos a partir da liga Pr-Fe-Co-B-Nb, através da moagem de alta energia/velocidade sem e com adição de surfactante.

Na Fig. 4 é ilustrada o fluxograma para obtenção dos pós magnéticos, via moagem de alta energia/velocidade.



**Figura 4** - Fluxograma para obtenção dos pós magnéticos.

## 4.1 – Equipamentos utilizados

### 4.1.1 – Sistema HDDR

O sistema HDDR constitui em: (1) Cilindro de hidrogênio; (2) Bomba de vácuo; (3) Controlador de temperatura; (4) Retorta; (5) Forno resistivo.



**Figura 5** – Sistema HDDR

### 4.1.2 – Moinho

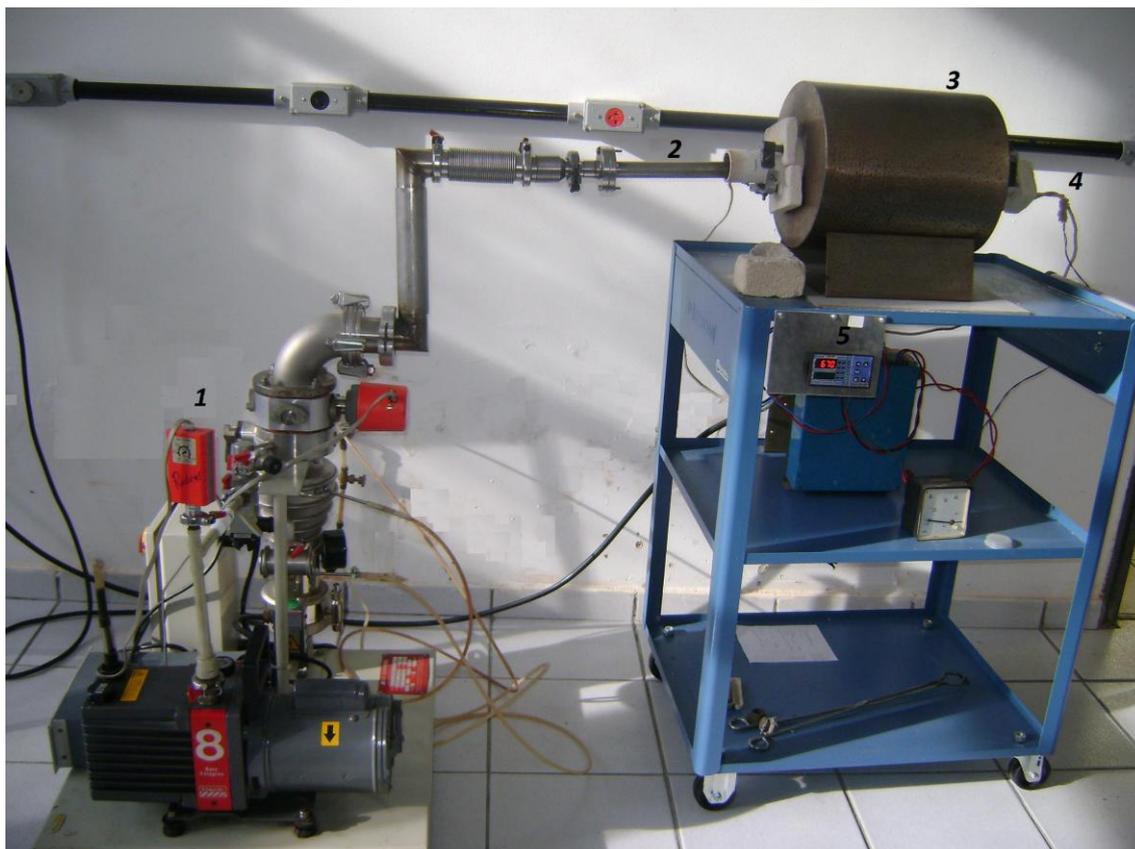
O moinho de alta energia (moinho Fritsch, modelo Pulverisette linha *premium 7*), ilustrado na Fig. 6, possui velocidade máxima de 1100 rpm e chega a acelerações centrífugas de até 95 vezes da força da gravidade, tornando a aplicação de energia de aproximadamente 150% maior que a dos moinhos convencionais. Em um pote de moagem, o material sofre impacto e é moído por bolas. O pote de moagem e o suporte do pote giram em sentidos opostos para que as forças centrífuga atuam alternadamente na mesma direção e na direção oposta (Fritsch, 2007).



**Figura 6** – Moinho de alta energia/velocidade (Fritsch, modelo P7)

#### **4.1.3 – Sistema de Tratamento Térmico**

O sistema de tratamento térmico constitui em: (1) Bomba de vácuo Mecânica e Difusora (sistema alto vácuo,  $10^{-6}$ mbar); (2) Retorta; (3) Forno resistivo; (4) Termopar; (5) Display da temperatura.



**Figura 7 – Sistema de Tratamento Térmico**

Para a realização do tratamento térmico dos pós, o sistema foi submetido a vácuo à, aproximadamente,  $10^{-6}$  mbar, com temperaturas a 700 °C e 800 °C e tempo de tratamento térmico dos pós de 30 minutos. Os pós foram resfriados dentro da retorta até atingir a temperatura ambiente.

#### **4.1.4 – Magnetômetro de Amostra Vibrante**

Neste aparelho, a amostra é posta a vibrar em um campo magnético, e assim pode-se determinar as propriedades magnéticas do material. Solenóides sensores são colocados próximos à amostra de tal maneira que seja captado qualquer campo produzido por ela, este campo induzido se manifesta como uma tensão alternada nos terminais dos solenóides sensores e esta tensão é proporcional à magnetização do material. O campo magnético aplicado à amostra deve variar, desde zero até o valor correspondente à saturação do material, e, também, deve ser uniforme. O tempo de medição é relativamente longo e o peso

da amostra deve ser conhecido com precisão, necessitando-se, portanto, de uma balança analítica. A precisão é melhor que 2% (Faria e Lima, 2005).



*Figura 8 – Magnetômetro de amostra vibrante*

#### **4.2 – Preparação dos pós magnéticos**

Para a realização deste trabalho, foi utilizada a liga bruta de fusão  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , comercializada pela empresa Less Common Metals (LCM).

Para obtenção dos pós magnéticos, foi realizado o processo HDDR da liga com, aproximadamente, 9,35 gramas de material (quantidade otimizada para esse sistema) e com tamanho de partícula de, aproximadamente, 5 mm. O sistema foi submetido a vácuo à, aproximadamente,  $10^{-1}$  mbar, seguido da adição de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), a pressão de 930 mbar.

Este sistema foi aquecido a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$  até atingir  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , onde a liga foi submetida ao estágio de hidrogenação, com patamar de 23 minutos. Após a hidrogenação da liga, o sistema foi aquecido a uma taxa de  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , até ocorrer a etapa de desproporção a  $770\text{ }^\circ\text{C}$  (com patamar de 2

minutos), em seguida, foi aquecido a uma taxa de 4 °C/min., até atingir 840 °C, mantendo um patamar de 15 minutos. Em seguida, ocorreram as etapas de dessorção e recombinação da liga na mesma temperatura, a 840 °C e sob vácuo (até atingir  $10^{-1}$  mbar), com tempo de 330 segundos. Em seguida, a retorta foi retirada do forno e resfriada rapidamente, utilizando uma bobina de cobre refrigerada com água corrente por 50 minutos.

Os pós HDDR foram submetidos à moagem de alta energia (moinho Fritsch, modelo P7) a 900 rpm, utilizando pote e esferas de aço inox, com adição de 15 ml de ciclohexano (125% do peso inicial da amostra) e sem adição de ácido oleico por 60 e 120 minutos e, com adição de 6,6 ml de ciclohexano (55% do peso inicial da amostra), com variação de 0,01 ml a 0,05 ml (com passo de 0,01 ml) de ácido oleico e para cada processo variou-se o tempo de moagem, com a finalidade de verificar o comportamento dos pós magnéticos quando submetidos ao aumento do tempo de moagem. A variação da quantidade de ciclohexano teve como finalidade em verificar o efeito desta variação na moagem. Foram, também, realizados experimentos com 6,6 ml de ciclohexano e sem adição de ácido oleico na moagem, para poder obter comparações com os experimentos que foram adicionados o ácido oleico. Após o processo de moagem, foi realizada a secagem do pó a vácuo por 60 minutos em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

Após a moagem, foi realizado tratamento térmico dos pós a 700 °C e 800°C com tempo de 30 minutos, com a finalidade de cristalização do pó.

A Tab. 2 apresenta os procedimentos realizados neste trabalho com variação na quantidade de ciclohexano, surfactante e no tempo de moagem.

**Tabela 2 – Procedimentos realizados**

Ciclohexano	Tempo de moagem	Surfactante
15 ml	60 minutos	Não
	120 minutos	Não
6,6 ml	60 minutos	Não
		0,01 ml
	120 minutos	Não
		0,01 ml
	180 minutos	Não
		0,01 ml
	240 minutos	Não
		0,01 ml
		0,02 ml
	300 minutos	0,02 ml
0,03 ml		
360 minutos	0,03 ml	
	0,04 ml	
	0,05 ml	

### 4.3 – Caracterização da liga e dos pós magnéticos

A liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  foi caracterizada o formato das partículas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL 30). A preparação das amostras foi realizada através da técnica metalográfica (embutimento, lixamento, polimento). As fases presentes na liga foram determinadas utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Os pós magnéticos, obtidos após o processo HDDR, moagem de alta energia e tratamento térmico, foram caracterizados magneticamente utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), MEV-FEG e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Também, foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X, para determinar as fases presentes. O comprimento de onda utilizado, na técnica de difração de raios-X foi  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$  (radiação de  $\text{CuK}\alpha$ ). Os espectros de difração foram medidos na faixa de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$ , e com taxa de  $1^\circ/\text{minuto}$ . Os difratogramas foram analisados por meio do programa Search-Match para o tratamento dos dados e a identificação de fases por meio da comparação com os padrões de difração do banco de dados ICDD-PDF2.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do alargamento do pico de difração através da equação de Scherrer (Cullity, 1959):

$$\tau = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad 4.1$$

onde: T é o tamanho médio dos cristalitos;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação;  $\beta$  é o alargamento do pico de difração da amostra corrigido e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

A eficiência de moagem (em %) foi calculada a partir da quantidade de pós obtidos após o processo de moagem ( $Q_f$ ) com relação da quantidade de pós inicial (9,35 g):

$$Efic. = \frac{Q_f}{9,35} \cdot 100 \quad 4.2$$

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

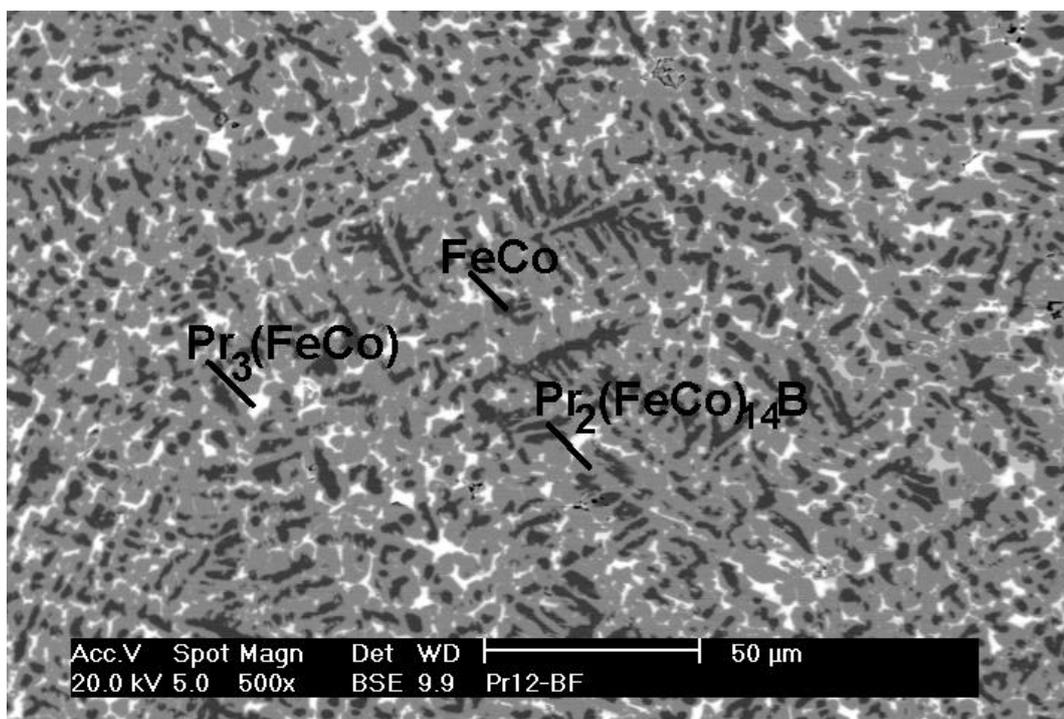
### 5.1 – Caracterização da liga $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$

Na Tab. 3 é apresentada a composição química da liga bruta de fusão  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , fornecida pelo fabricante (LCM), obtidas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES - “Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry”).

Na Fig. 9 é ilustrada a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga bruta de fusão  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ .

**Tabela 3** – Composição química da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$  (erro:  $\pm 1$  %).

	Análise (% peso)	Pr	B	Fe	Al	Nb	Co
$Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$	especificado	26,47	1,02	57,61	--	0,15	14,76
	resultado	<b>26,18</b>	<b>0,98</b>	<b>Bal</b>	<b>0,083</b>	<b>0,17</b>	<b>14,78</b>



**Figura 9** – Micrografia da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$  bruta de fusão, obtida por MEV com aumento de 500X.

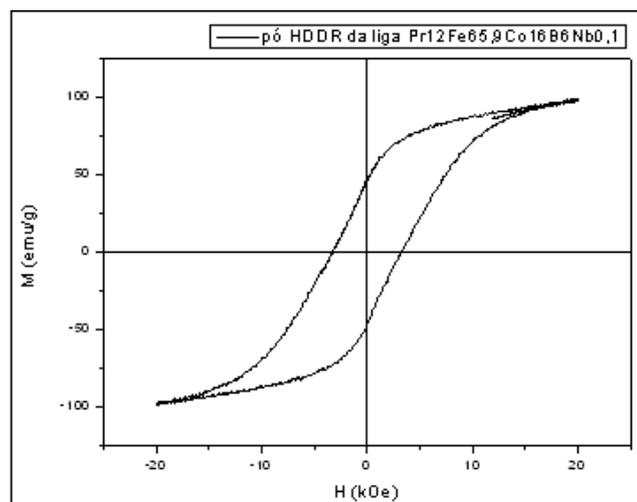
Foram identificadas na Fig. 9, as seguintes fases: a fase matriz  $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$  (cinza claro), a fase  $\text{Pr}_3(\text{FeCo})$ , rica em praseodímio (branca) e a fase FeCo (escura) em grandes quantidades. Estas fases também foram identificadas por Barbosa et al. (2004b), que verificaram que o tratamento térmico da liga a 1100 °C por 20 horas, proporciona a homogeneização da mesma, eliminando-se a fase FeCo.

Na Tab. 4 podem ser verificadas as composições químicas das fases presentes na liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Na Fig. 10 ilustra-se a curva de histerese do pó produzido pelo processo HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , obtida por MAV.

**Tabela 4** – Composição química das fases determinadas por EDS, sem considerar o teor de Boro, da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  sem tratamento térmico.

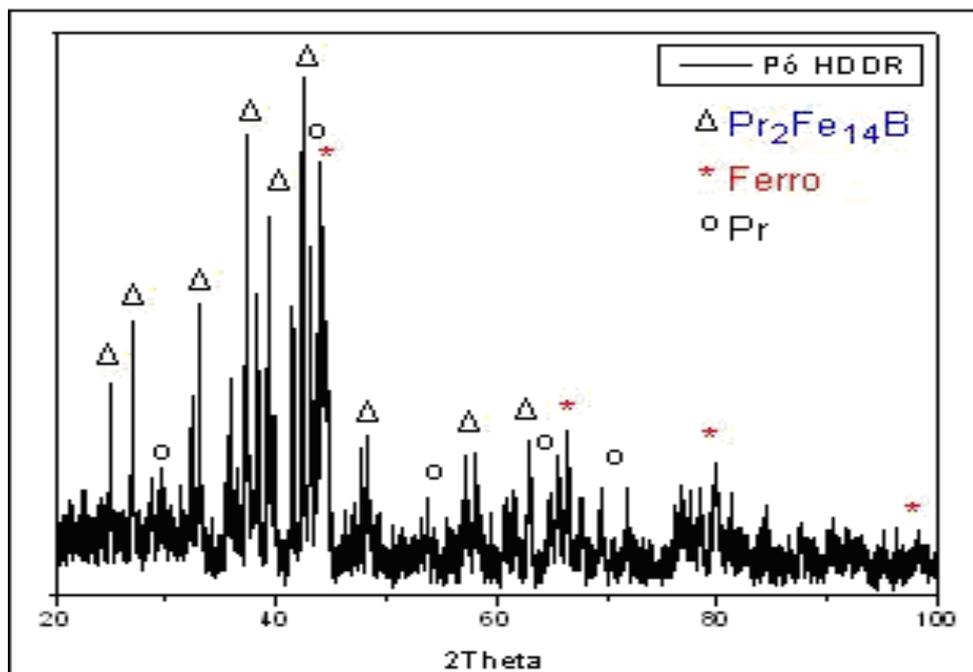
Fases	Pr (% at.)	Fe (% at.)	Co (% at.)	Pr : (Fe;Co) (razão)
$\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$	12,84 ± 1,4	69,39 ± 0,7	17,77 ± 1,6	2 : (10,81; 2,77)
$\text{Pr}_3(\text{FeCo})$	64,79 ± 0,8	6,57 ± 1,8	25,64 ± 1,7	3 : (0,30; 1,18)
FeCo	<1	85,81 ± 0,5	12,78 ± 1,7	-



**Figura 10** – Curva de histerese do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .

Observa-se na Fig. 10 que o momento magnético ( $\sigma$ ) foi de 53,67 emu/g ( $B_r = 500$  mT) e coercividade intrínseca ( $iH_c$ ) de 3,24 kOe. Barbosa et al. (2004b) obtiveram valor de  $B_r = 700$  mT e de  $iH_c = 4,29$  kOe para ímãs moldados com polímeros obtidos com pós HDDR sem TT.

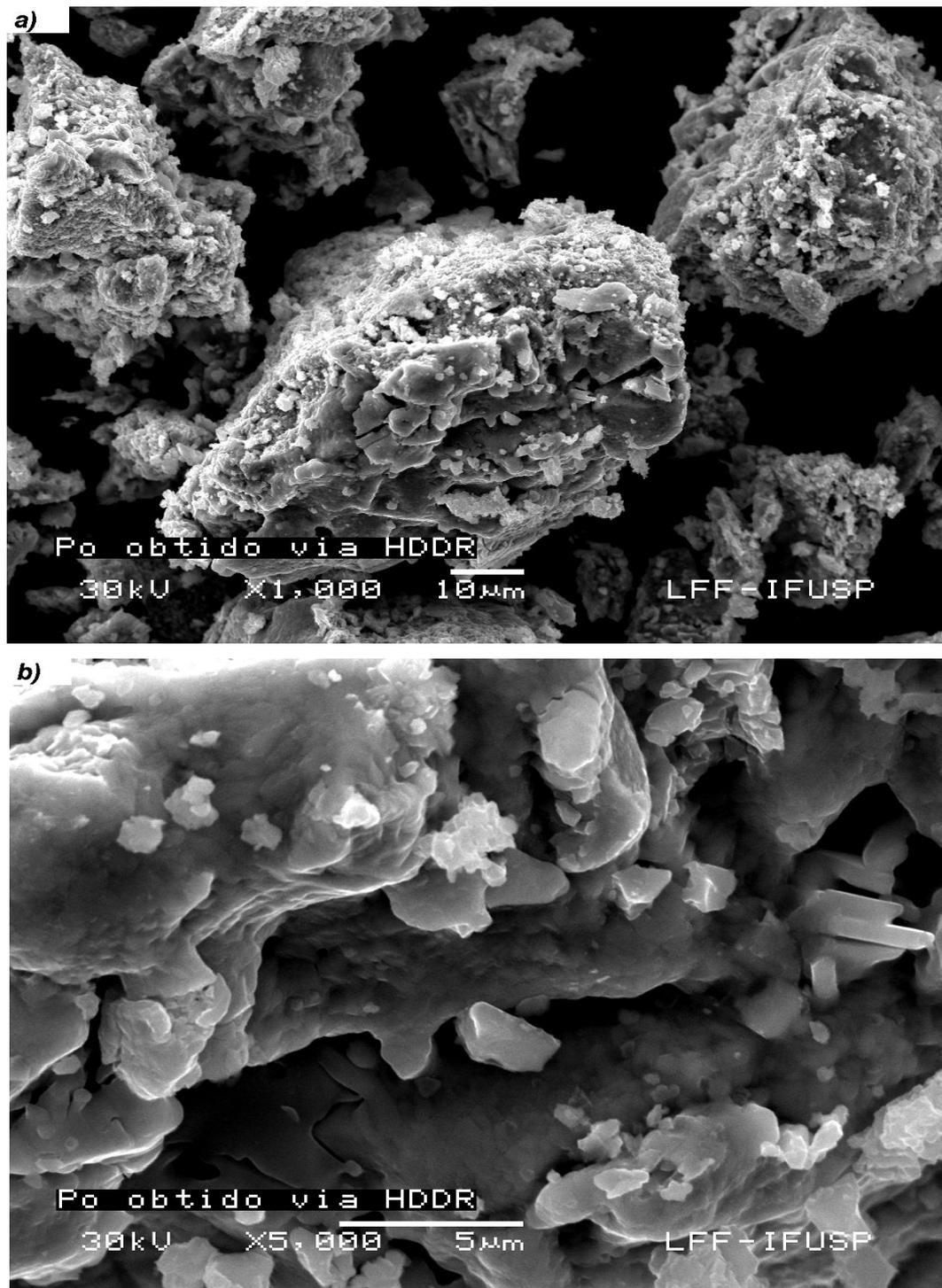
Na Fig. 11 é ilustrado o difratograma de raios X do pó obtido via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .



**Figura 11** – Difratograma de raios-X do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .

Foram identificadas, na Fig. 11, as seguintes fases: Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica),  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (simetria tetragonal) e Pr (fase com simetria cúbica). Pode-se observar que, após o processo HDDR os pós magnéticos permanecem com a fase Fe- $\alpha$ , verificado também por Silva et al. (2010). Foi observado que o tamanho do cristalito obtido do pó HDDR (calculado por meio da equação de Scherrer) foi de 55 nm ( $\pm 20\%$ ) para a fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e de 35 nm ( $\pm 20\%$ ) para a fase Fe- $\alpha$ . O tamanho de cristalito obtido por Silva et al. (2010) foi de 60 nm (determinado para a fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) do pó HDDR da liga após tratamento térmico.

Na Fig. 12 ilustram-se as micrografias obtidas com do MEV, do pó HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .



**Figura 12** – Micrografia do pó obtido via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ : a) aumento de 1.000X e b) 5.000X.

Foi observado, nas Fig. 12 a e b, que o pó HDDR apresentou grandes aglomerados, tamanho de partículas de vários diâmetros, desde menores de 5 µm e maiores de 10 µm e formatos não esféricos.

## 5.2 – Propriedades Magnéticas dos pós HDDR após a moagem

### 5.2.1 – Variação do teor de ciclohexano, sem adição de surfactante.

#### 5.2.1.1 – 6,6 ml de ciclohexano (55% do peso da amostra)

Na Tab. 5 são apresentadas as propriedades magnéticas obtidas por MAV dos pós obtidos via HDDR após a moagem, sem adição de ácido oleico (AO), com variação do tempo de moagem e velocidade de 900 rpm da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ .

Observa-se que, após a moagem com tempos acima de 180 min., ocorre a soldagem dos pós magnéticos no pote, não sendo possível a determinação dos valores de propriedades magnéticas para o tempo de 240 min..

**Tabela 5** – Propriedades magnéticas dos pós HDDR com variação do tempo de moagem, sem adição de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.

Tempo de Moagem (min)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
60	16,53	191
120	17,08	192
180	13,41	177
240	-	-

Na Tab. 6 são apresentadas as propriedades magnéticas (MAV) dos pós obtidos via HDDR após tratamento térmico a 700 °C por 30 minutos.

**Tabela 6** – Propriedades magnéticas dos pós com tratamento térmico a 700 °C por 30 minutos, após a moagem a 900 rpm, sem adição de ácido oleico, obtidas por MAV.

Tempo de Moagem (min)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
60	13,83	147
120	10,27	82
180	13,27	125
240	-	-

Comparando os resultados mostrados nas Tab. 5 e 6, pode-se verificar que as propriedades magnéticas diminuíram após o tratamento térmico.

### 5.2.1.2 – 15 ml de ciclohexano (125% do peso da amostra)

Na Tab. 7 são apresentadas as propriedades magnéticas (MAV) dos pós obtidos via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após a moagem, com 15 ml de ciclohexano, sem adição de ácido oleico (AO), a 900 rpm em função do tempo de moagem.

**Tabela 7** – Propriedades magnéticas dos pós HDDR, com 15 ml de ciclohexano, velocidade de 900 rpm e variação do tempo de moagem.

15 ml de Ciclohexano		
Tempo de moagem (min)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
60	17,95	210
120	13,83	158
180	-	-

Após a moagem de 120 min. com 15 ml de ciclohexano, ocorre a soldagem do pó no pote de moagem, não sendo possível a determinação dos valores de propriedades magnéticas para o tempo de 180 min.. Pode-se verificar que a quantidade de ciclohexano utilizado como meio de moagem influencia nos valores das propriedades magnéticas e na eficiência de moagem, verificando que com a quantidade de 15 ml de ciclohexano diminui a eficiência de moagem para menores tempos. Observa-se que com o aumento do tempo de moagem houve uma diminuição nos valores das propriedades magnéticas comparado com resultados obtidos com 6,6 ml de ciclohexano (Tab. 4).

## 5.2.2 – Adição do surfactante (ácido oleico) na moagem

### 5.2.2.1 – Quantidade de 0,01 ml de ácido oleico (0,1 % do peso da amostra)

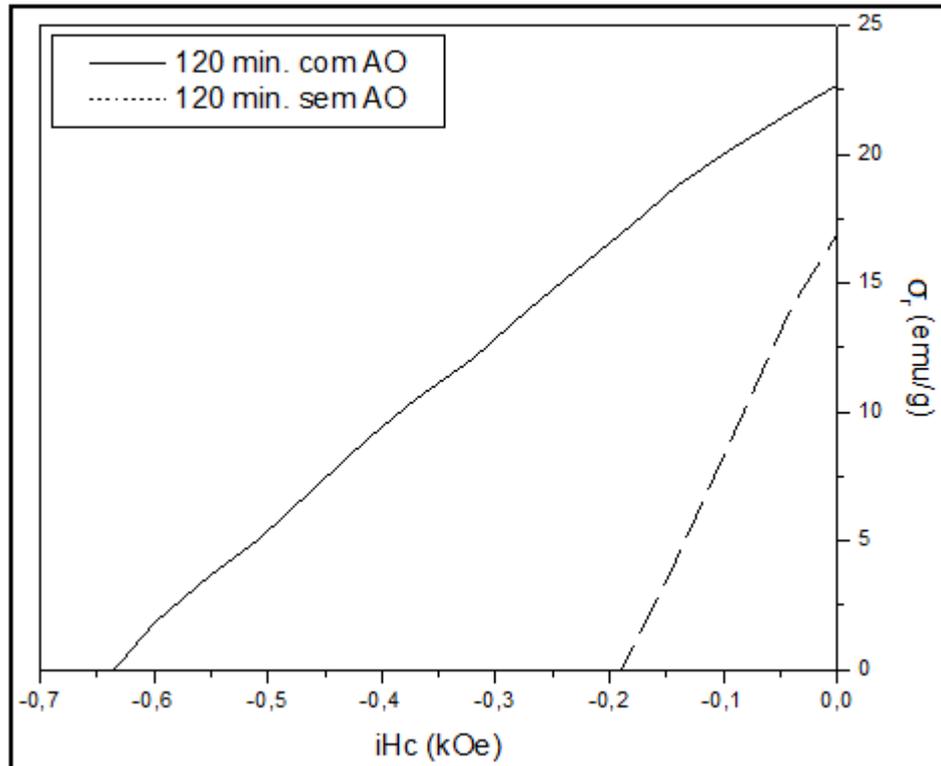
Na Tab. 8 são apresentadas as propriedades magnéticas (MAV) dos pós obtidos via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após a moagem com adição de 0,01ml de ácido oleico (AO) e com 6,6 ml de ciclohexano, com variação do tempo de moagem e velocidade de 900 rpm.

**Tabela 8** – Propriedades magnéticas dos pós HDDR com variação do tempo de moagem, com adição de 0,01ml de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.

Tempo de Moagem (min)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
60	26,01	384
120	22,58	641
180	13,02	169
240	11,64	134

Verifica-se que a adição de ácido oleico proporcionou melhores valores de momento magnético ( $\sigma$ ) e coercividade intrínseca ( $iH_c$ ) comparado com os pós obtidos sem adição do surfactante (Tab. 5), mostrando que o efeito deste é benéfico na etapa de moagem. Já, com altos tempos (180 e 240 minutos), ocorre a soldagem dos pós magnéticos no pote, causando diminuição da eficiência de moagem e uma diminuição nas propriedades magnéticas, provavelmente, devido ao pó apresentar tendência a escala nano.

Na Fig. 13 é ilustrada a curva de desmagnetização do pó magnético dos experimentos com tempo de moagem de 120 min. sem e com adição de ácido oleico a 900 rpm, verificando que, com a adição do ácido oleico há um aumento nas propriedades magnéticas.



**Figura 13** – Curva de desmagnetização dos pós HDDR obtidos após moagem de 120 min. com e sem ácido oleico (AO).

Na Tab. 9 são apresentadas as propriedades magnéticas (MAV) dos pós com tratamento térmico a 700°C por 30 min., após a moagem à 900rpm, com adição de 0,01ml de ácido oléico e com 6,6 ml de ciclohexano.

**Tabela 9** – Propriedades magnéticas dos pós HDDR com tratamento térmico a 700°C por 30 min., após a moagem à 900rpm, com adição 0,01ml de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.

Tempo de Moagem (min)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
60	11,54	121
120	15,65	147
180	14,0	165
240	9,24	80

Após o tratamento térmico, pode-se verificar que as propriedades magnéticas diminuíram (Tab. 8 e 9).

Na Tab. 10 são apresentadas as propriedades magnéticas (MAV) dos pós com tratamento térmico a 700°C e 800°C por 30 min., após moagem à 900 rpm por 240 min. com 6,6 ml de ciclohexano e com adição de 0,01ml de ácido oleico.

**Tabela 10** – Propriedades magnéticas dos pós HDDR com tratamento térmico a 700°C e 800°C por 30 min., após moagem à 900rpm por 240 min., com adição de 0,01ml de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.

Tratamento térmico a 700°C 30 min.			Tratamento térmico a 800°C 30 min.		
Tempo de Moagem (min.)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )	Tempo de Moagem (min.)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
240	9,24	80	240	13,72	123

Pode-se verificar que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico causa uma melhora nas propriedades magnéticas, assim, há uma probabilidade de ter ocorrido uma melhora na cristalização dos pós.

### 5.2.2.2 – Variação na quantidade de ácido oleico, com altos tempos de moagem

Na Tab. 11 são apresentadas as propriedades magnéticas (MAV) dos pós obtidos via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  após a moagem à 900 rpm com 6,6 ml de ciclohexano, com variação do ácido oleico (AO) e do tempo de moagem.

**Tabela 11** – Propriedades magnéticas e a eficiência de moagem dos pós HDDR, com variação na adição de ácido oleico (AO) e do tempo de moagem, obtidas por MAV.

Tempo de Moagem (min)	Ácido oleico (ml)	Eficiência de moagem (%)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
240	0,02	>95	12,94	166
300	0,02	67	9,84	131
300	0,03	91	12,14	111
360	0,03	62	6,23	86
360	0,04	77	12,26	110
360	0,05	90	11,95	103

Verifica-se que o aumento do ácido oleico para 0,02 ml (0,2 % em peso da amostra inicial) e do tempo de moagem para 240 min., há uma melhora no momento magnético ( $\sigma = 12,94$  emu/g) e coercividade intrínseca ( $iH_c = 166$  Oe) comparado com o resultado obtido para 0,01 ml de AO com tempo de moagem de 240 min. ( $\sigma = 11,64$  emu/g e  $iH_c = 134$  Oe), devido ao aumento da eficiência de moagem.

Com a adição de 0,02 ml de AO e tempo de moagem de 240 min. não ocorreu a soldagem do pó magnético no pote de moagem. Já, para o tempo de moagem de 300 min. ocorre a soldagem do pó HDDR no pote de moagem (perda de 33% do pó após moagem).

O pó obtido com tempo de moagem de 300 min. com adição de 0,03ml (0,3% em peso da amostra inicial) de AO não ocorre a soldagem do pó no pote, resultando em 91% de eficiência na moagem. Este pó apresentou melhor valor de momento magnético ( $\sigma = 12,14$  emu/g) comparado com o resultado obtido para 0,02 ml de AO com tempo de moagem de 300 min. ( $\sigma = 9,84$  emu/g).

Os pós obtidos com tempo de moagem de 360 min. com adição de 0,03ml (0,3% em peso da amostra inicial) e 0,04ml (0,4% em peso da amostra inicial) de AO ocorre a soldagem dos pós magnéticos no pote de moagem, causando diminuição na eficiência da moagem. Já, com adição de 0,05 ml (0,5% em peso da amostra inicial) de AO não ocorre a soldagem do pó magnético no pote de moagem (tempo de 360 min.), resultando em 90% de eficiência na moagem. Este pó apresentou melhor valor de momento magnético ( $\sigma = 11,95$  emu/g) e coercividade intrínseca ( $iH_c = 103$  Oe) comparado com os resultados obtidos para 0,03 ml de AO com tempo de moagem de 360 min. ( $\sigma = 6,23$  emu/g e  $iH_c = 86$  Oe).

Na Tab. 12 são apresentadas as propriedades magnéticas (MAV) dos pós com tratamento térmico a 700°C por 30 min., após a moagem à 900 rpm com 6,6 ml de ciclohexano, com variação do ácido oleico.

**Tabela 12** – Propriedades magnéticas dos pós com tratamento térmico a 700°C por 30 minutos, após a moagem à 900rpm, com variação na adição de ácido oleico (AO), obtidas por MAV.

Tempo de Moagem (min)	Ácido oleico (ml)	$\sigma$ (emu/g) ( $\pm 2\%$ )	$iH_c$ (Oe) ( $\pm 2\%$ )
240	0,02	15,67	195
300	0,02	13,33	87
300	0,03	13,59	139
360	0,03	8,28	109
360	0,04	13,64	131
360	0,05	13,55	122

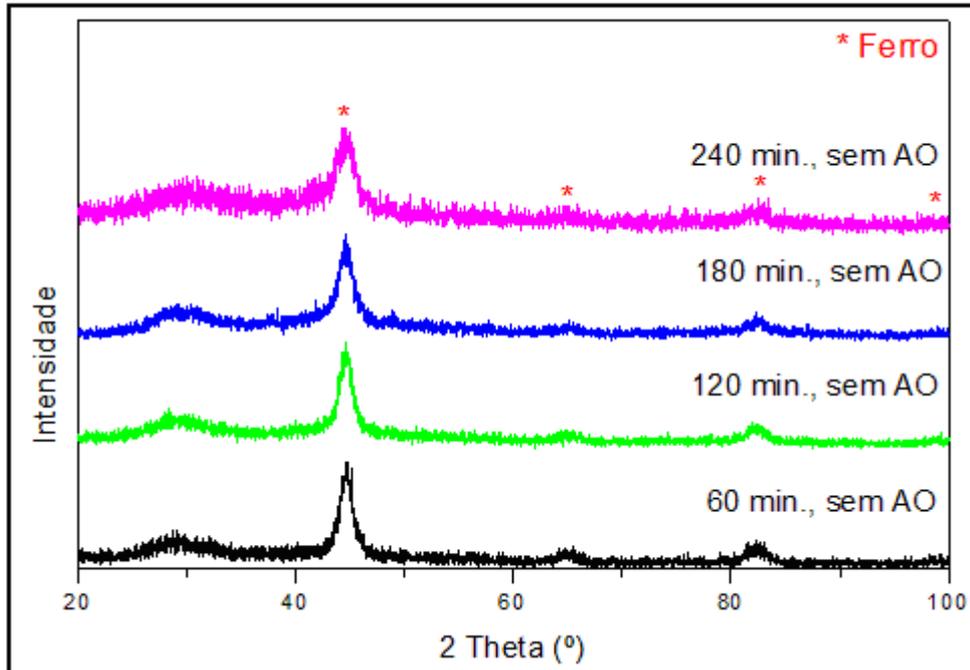
Os pós obtidos com o aumento na quantidade de ácido oleico e altos tempos de moagem após o tratamento térmico, apresentaram melhores valores de momento magnético ( $\sigma$ ) e coercividade intrínseca ( $iH_c$ ) (Tab. 11 e 12), exceto para o valor de coercividade intrínseca do experimento com tempo de moagem de 300 min. com 0,02 ml de ácido oleico.

### **5.3 – Caracterização dos pós por difração de raios-X**

#### **5.3.1 – Variação do teor de ciclohexano, sem adição de surfactante**

##### **5.3.1.1 – 6,6ml de ciclohexano (55% do peso da amostra)**

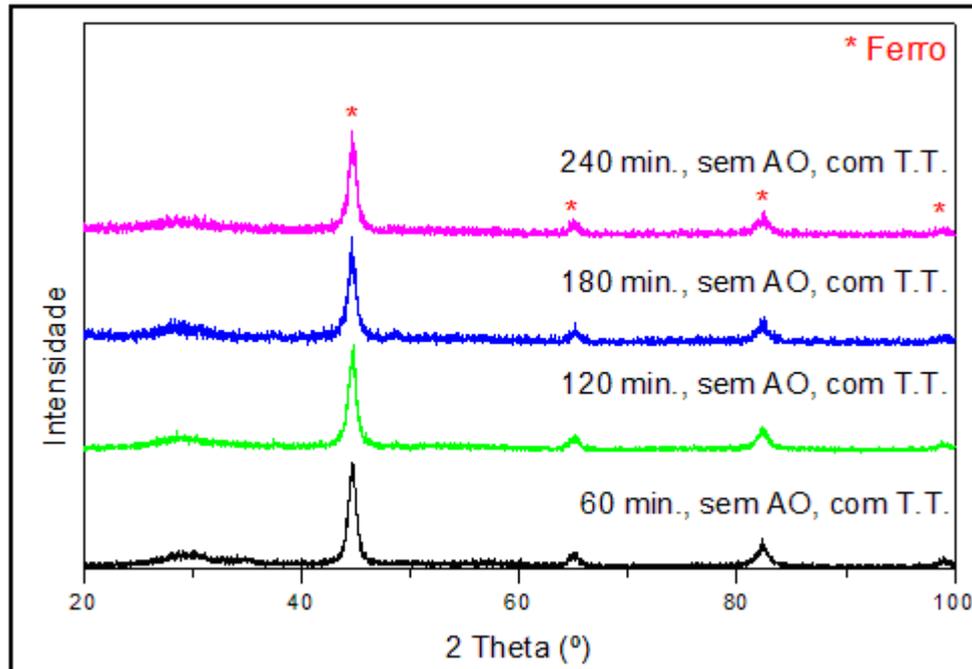
Na Fig. 14 ilustra-se o difratograma de raios-X dos pós obtidos via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após a etapa moagem, sem adição de ácido oleico (AO), com variação do tempo de moagem e velocidade de 900 rpm.



**Figura 14**– Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , sem adição de ácido oleico na moagem.

Verifica-se (na Fig. 14) que a fase identificada foi Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica), observando que, após o processo de moagem de alta energia, não ocorreu a eliminação da fase Fe- $\alpha$  e não obteve-se a presença da fase  $Pr_2Fe_{14}B$ . Com altos tempos de moagem ocorre alargamento dos picos, assim apresenta tendência em diminuir o tamanho do cristalito e/ou aumento na deformação na rede cristalina.

Na Fig. 15 ilustram-se os difratogramas de raios-X dos pós obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , após a moagem (com variação do tempo) e de tratamento térmico (T.T.) dos pós, a  $700^\circ\text{C}$  por 30 min..



**Figura 15** – Difratomogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , sem adição de ácido oleico na moagem e com tratamento térmico a  $700^{\circ}C$  por 30 min..

Na Tab. 13 é apresentada o tamanho de cristalitos ( $\pm 20\%$ ) determinados a partir do difratograma de raios-X dos pós HDDR, sem adição de ácido oleico na moagem (Fig. 14) e com tratamento térmico a  $700^{\circ}C$  por 30 min. (Fig. 15).

**Tabela 13** - Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, sem adição de ácido oleico na moagem.

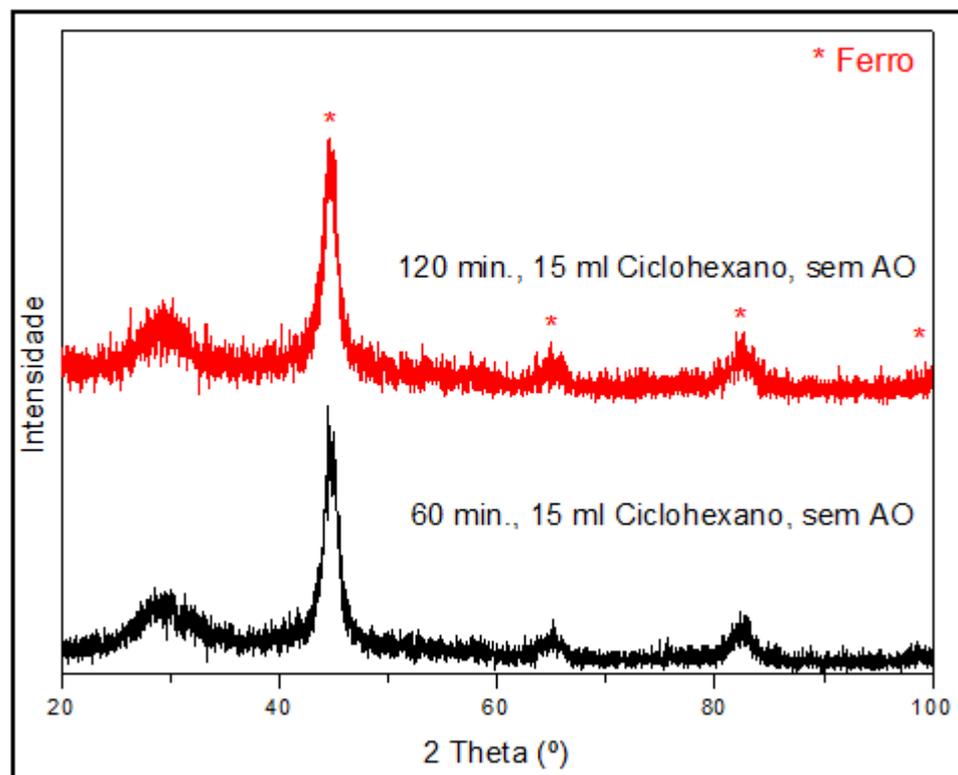
Tempo Moagem (min.)	Sem Tratamento térmico			Com Tratamento térmico		
	$\beta$	$2\theta$	Tamanho Cristalito (nm)	B	$2\theta$	Tamanho Cristalito (nm)
60	1,13971	44,69	8	0,78531	44,68	11
120	1,19825	44,65	8	0,78824	44,68	11
180	1,35833	44,63	7	0,82477	44,65	11
240	1,50097	44,60	6	0,80348	44,70	11

Verifica-se na Fig. 15 que a fase identificada, para os pós obtidos sem adição de ácido oleico e com tratamento térmico, foi também Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica). Observa-se que após a realização do tratamento térmico ocorreu

uma cristalização da fase Fe- $\alpha$ , devido à diminuição do alargamento dos picos desta fase (comparado com a Fig. 14) e também o aumento do tamanho de cristalito. Contudo, mesmo com tratamento térmico dos pós, não foi identificada a fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , resultando na diminuição das propriedades magnéticas (Tab. 5 e 6).

### 5.3.1.2 – 15ml de ciclohexano (125% do peso da amostra)

Na Fig. 16 são ilustrados os difratogramas de raios-X dos pós obtidos via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após a moagem (com variação do tempo).



**Figura 16** – Difratogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , com variação do tempo de moagem, sem adição de ácido oleico (AO) e com 15 ml de ciclohexano.

Verifica-se na Fig. 16 que a fase identificada, para os pós obtidos com 15ml de ciclohexano foi Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica). Por meio dos difratogramas de raios-X apresentados nas Fig. 14 e 16 pode-se observar que,

com o aumento do ciclohexano e do tempo de moagem a fase Fe- $\alpha$  apresenta uma diminuição do grau de cristalinidade, devido ao seu alargamento.

Na Tab. 14 é apresentado o tamanho de cristalitos ( $\pm 20\%$ ) determinados a partir do difratograma de raios-X dos pós HDDR, sem adição de ácido oleico na moagem e com 15 ml de ciclohexano (Fig. 16). Comparando os resultados obtidos do tamanho de cristalito variando o meio de moagem (ciclohexano) verificou-se que eles são próximos, mas que com 15 ml não foi possível a obtenção de pós com tempo superior a 180 min..

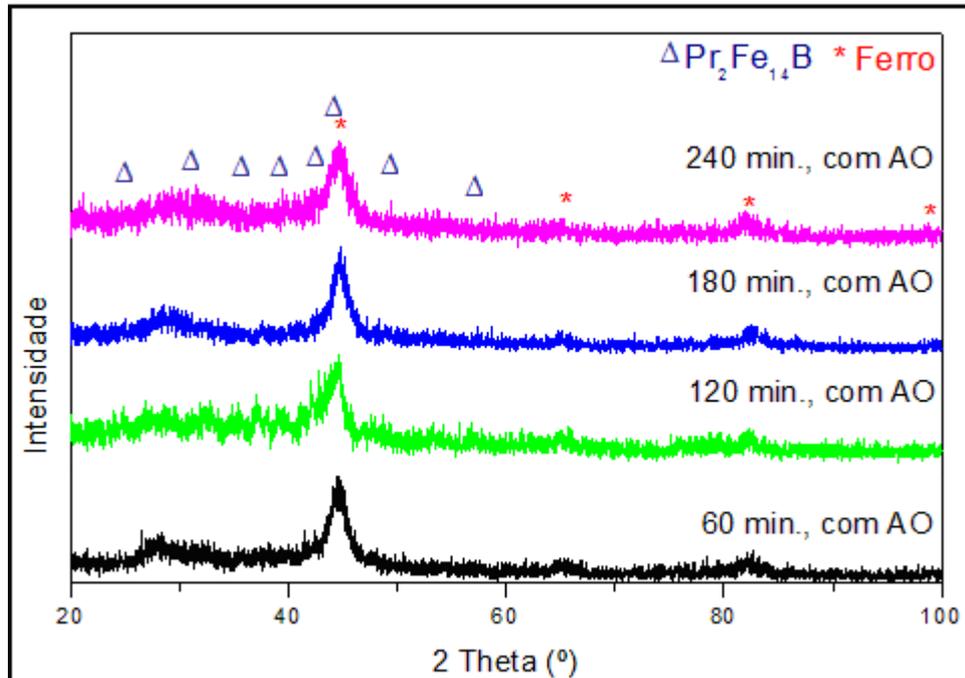
**Tabela 14** - Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, sem adição de ácido oleico na moagem e com 15 ml de ciclohexano.

Tempo Moagem (min.)	Sem Tratamento térmico		
	B	2 $\theta$	Tamanho Cristalito (nm)
60	1,24941	44,74	7
120	1,30096	44,67	7
180	-	-	-

### 5.3.2 – Adição do surfactante (ácido oleico) na moagem

#### 5.3.2.1 – Quantidade de 0,01 ml de ácido oleico (0,1 % em peso da amostra)

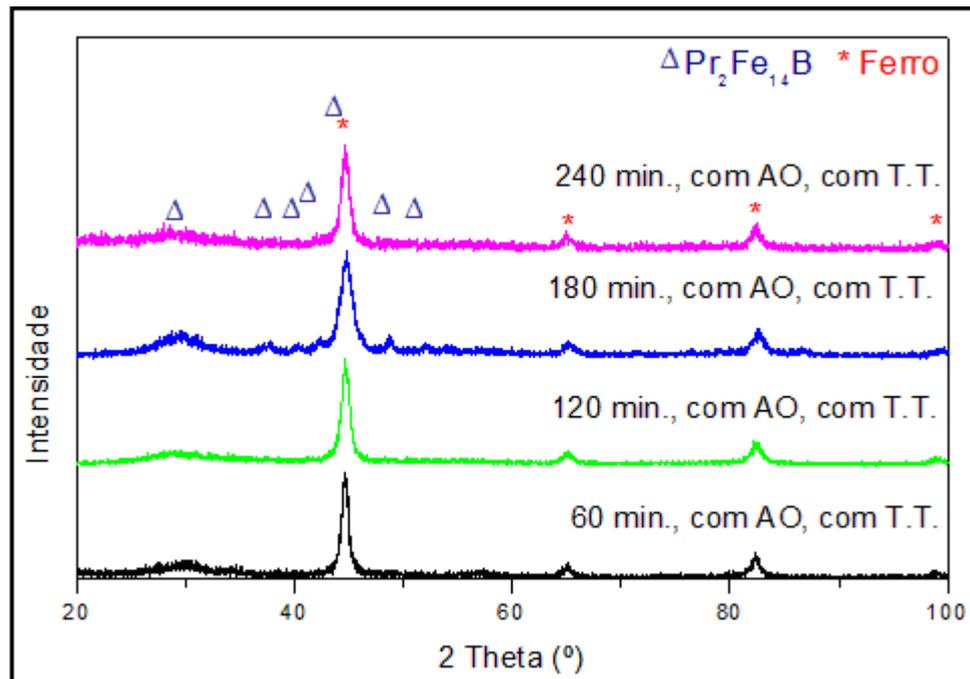
Na Fig. 17 ilustram-se os difratogramas de raios-X dos pós obtidos via HDDR da liga Pr<sub>12</sub>Fe<sub>65,9</sub>Co<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>0,1</sub>, após a etapa de moagem à 900 rpm, com adição de 0,01ml de ácido oleico (AO) e com variação do tempo de moagem.



**Figura 17** – Difratomogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65.9}Co_{16}B_6Nb_{0.1}$ , com adição de 0,01 ml de ácido oleico na moagem.

Verifica-se na Fig. 17 que as fases identificadas (em relação a  $2\theta$ ) para os pós obtidos com adição de 0,01ml de ácido oleico foram: Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica) e  $Pr_2Fe_{14}B$  (fase com simetria tetragonal). Observa-se que, com o aumento do tempo de moagem, há uma tendência em amorfização das fases, em diminuir o tamanho do cristalito e/ou aumento na deformação na rede cristalina, devido o alargamento dos picos da fase Fe- $\alpha$ . A diminuição do grau de cristalinidade da fase  $Pr_2Fe_{14}B$  está relacionada com a diminuição das propriedades magnéticas (Tab. 8).

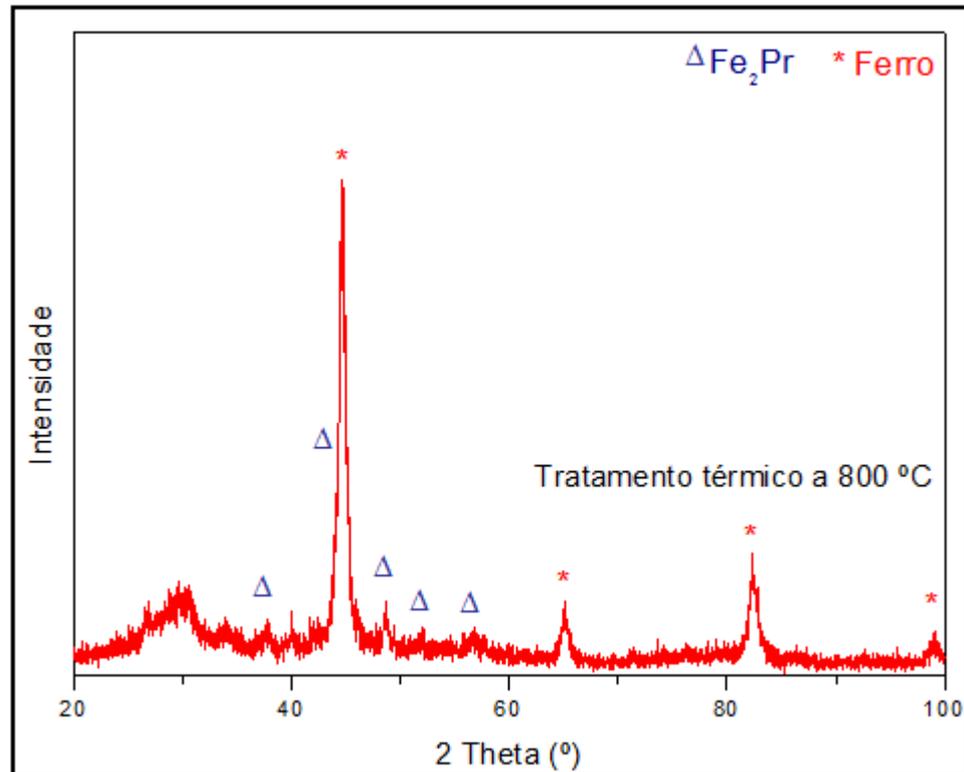
Na Fig. 18 ilustram-se os difratogramas de raios-X dos pós obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65.9}Co_{16}B_6Nb_{0.1}$ , após a etapa de moagem (com variação do tempo) e de tratamento térmico dos pós, a  $700^\circ\text{C}$  por 30 min..



**Figura 18** – Difrátogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , com adição de 0,01ml de ácido oleico na moagem e com tratamento térmico a 700°C por 30 min..

Para os pós obtidos com adição de ácido oleico e com tratamento térmico, verifica-se que a fase identificada foi Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica). Observa-se que após a realização do tratamento térmico ocorreu uma cristalização da fase Fe- $\alpha$ , devido à diminuição do alargamento dos picos desta fase. Contudo, mesmo com tratamento térmico dos pós, não foi identificada a fase  $Pr_2Fe_{14}B$ , resultando na diminuição das propriedades magnéticas (Tab. 8 e 9), exceto para o pó obtido com 180 min. de moagem que apresentou após o tratamento térmico, a fase  $Pr_2Fe_{14}B$  (com baixa intensidade) e um aumento na remanência.

Para o pó HDDR obtido com adição de 0,01ml de ácido oleico (AO) e tempo de 240 min. de moagem foi realizado tratamento térmico a 800°C por 30 min.. Na Fig. 19 ilustra-se o difratograma de raios-X deste pó após tratamento térmico.



**Figura 19** – Difratograma de raios-X do pó magnético obtido via HDDR, da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , com tempo de 240 min. de moagem, com adição de 0,01ml de AO e tratamento térmico a 800°C por 30 min..

Verifica-se que as fases identificadas (Fig. 19) foram: Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica) e  $Fe_2Pr$  (fase com simetria cúbica). Através dos difratogramas de raios-X apresentados nas Fig. 18 e 19, pode-se observar que o aumento da temperatura de tratamento térmico a fase Fe- $\alpha$  apresenta tendência em se cristalizar, observado pela diminuição do alargamento do pico desta fase.

Na Tab. 15 é apresentada o tamanho de cristalitos ( $\pm 20\%$ ) determinados a partir do difratograma de raios-X dos pós HDDR, com adição de 0,01 ml de AO na moagem (Fig.17), com tratamento térmico a 700 °C por 30 min. (Fig. 18) e com tratamento térmico a 800 °C por 30 min. (Fig. 19).

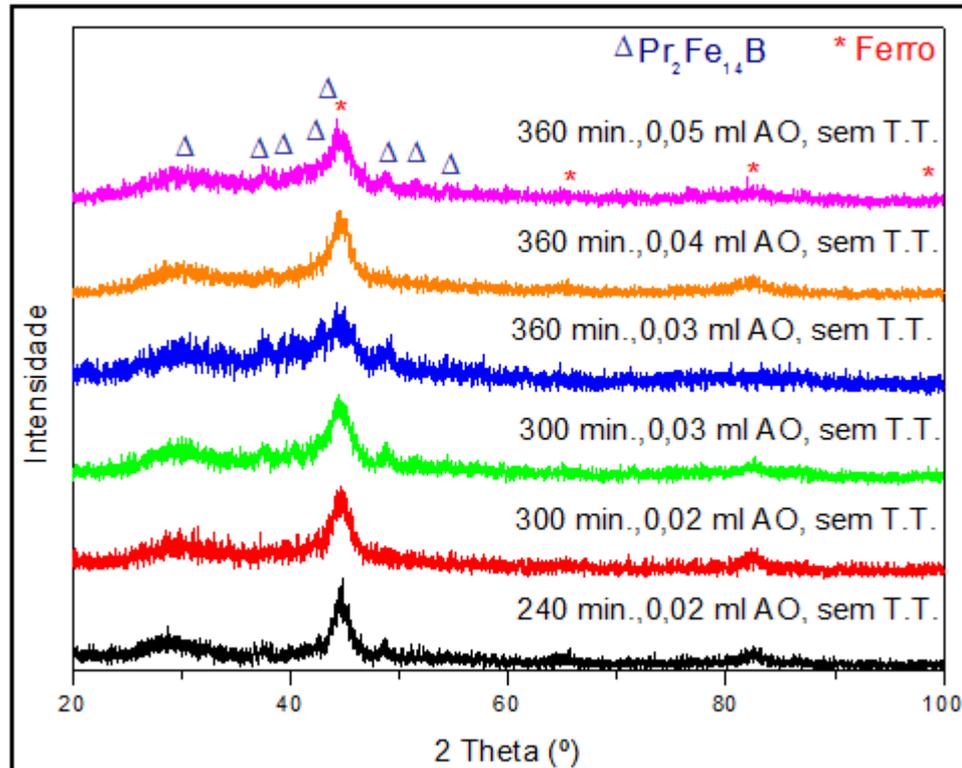
**Tabela 15** - Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, com adição de 0,01ml de ácido oleico na moagem (TT 700 e 800 °C).

Tempo Moagem (min.)	Sem Tratamento térmico			Com Tratamento térmico		
	$\beta$	$2\theta$	Tamanho Cristalito (nm)	$\beta$	$2\theta$	Tamanho Cristalito (nm)
60	1,47274	44,59	6	0,66927	44,66	13
120	1,35558	44,36	7	0,78276	44,71	12
180	1,48978	44,71	6	1,08195	44,78	8
240	1,57582	44,54	6	0,7906	44,67	11
240 (800 °C)				0,5965	44,70	15

Verificou-se que a temperatura de tratamento térmico aumenta o tamanho de cristalito e que há uma cristalização dos pós (observado pelo estreitamento dos picos) e melhora nas propriedades magnéticas, porém, com a temperatura de 800 °C há um aumento no cristalito de aproximadamente 40%.

### 5.3.2.2 – Variação na quantidade de ácido oleico, com altos tempos de moagem

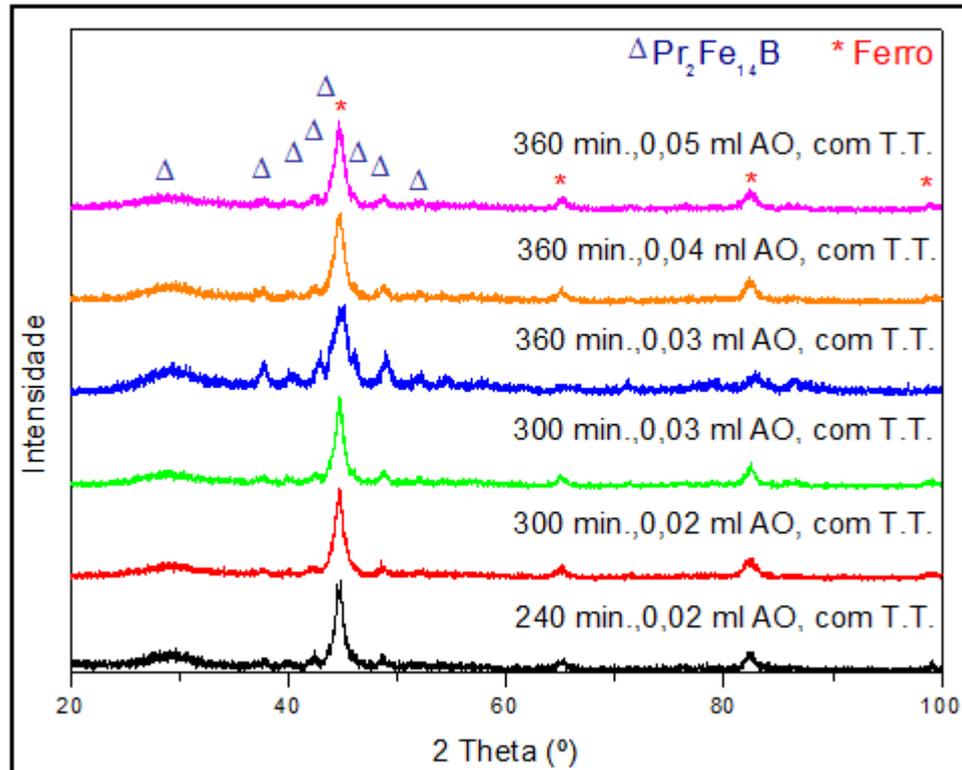
Na Fig. 20 é ilustrado o difratograma de raios-X dos pós obtidos via HDDR da liga  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ , após a etapa de moagem à 900 rpm, com variação na quantidade de adição de ácido oleico (AO) e no tempo de moagem.



**Figura 20** – Difratomogramas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , com variação na quantidade de adição de ácido oleico na moagem e sem tratamento térmico.

Verifica-se que as fases identificadas na Fig. 20 foram Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica) e  $Pr_2Fe_{14}B$  (fase com simetria tetragonal) dos pós após o processo de moagem.

Na Fig. 21 é ilustrada o difratograma de raios-X dos pós obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , após as etapas de moagem (com variação na quantidade de adição de ácido oleico e do tempo de moagem), e de tratamento térmico dos pós, a 700°C por 30 min..



**Figura 21** – Difratoformas de raios-X dos pós magnéticos obtidos via HDDR da liga  $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ , com variação na quantidade de adição de ácido oleico na moagem e com tratamento térmico a  $700^{\circ}C$  por 30 min..

Verifica-se que as fases identificadas (Fig. 21) foram: Fe- $\alpha$  (fase com simetria cúbica) e  $Pr_2Fe_{14}B$  (fase com simetria tetragonal). Observa-se que após a realização do tratamento térmico ocorreu uma tendência de cristalização das fases Fe- $\alpha$  e  $Pr_2Fe_{14}B$ , pela diminuição do alargamento dos picos das fases identificadas. Contudo, após o tratamento térmico dos pós, resultou no aumento das propriedades magnéticas (Tab. 11 e 12), devido a cristalização da fase  $Pr_2Fe_{14}B$ .

Na Tab. 16 é apresentada o tamanho de cristalitos ( $\pm 20\%$ ) determinados a partir do difratograma de raios-X dos pós HDDR, com variação na adição de ácido oleico na moagem (Fig. 20), com tratamento térmico a  $700^{\circ}C$  por 30 min. (Fig. 21).

**Tabela 16** - Tamanho médio de cristalito dos pós HDDR, com variação na adição de ácido oleico na moagem.

Tempo Moagem (min.)	AO (ml)	Sem Tratamento térmico		Com Tratamento térmico	
		$\beta$ 2 $\theta$	Tamanho Cristalito (nm)	$\beta$ 2 $\theta$	Tamanho Cristalito (nm)
240	0,02	1,3379 44,62	7	0,8633 44,69	10
300	0,02	1,50308 44,59	6	0,94214 44,68	10
300	0,03	1,68242 44,52	5	0,8063 44,69	11
360	0,03	2,278 44,36	4	1,31474 44,82	7
360	0,04	1,69889 44,57	5	0,92363 44,69	10
360	0,05	1,91228 44,43	5	0,96037 44,68	10

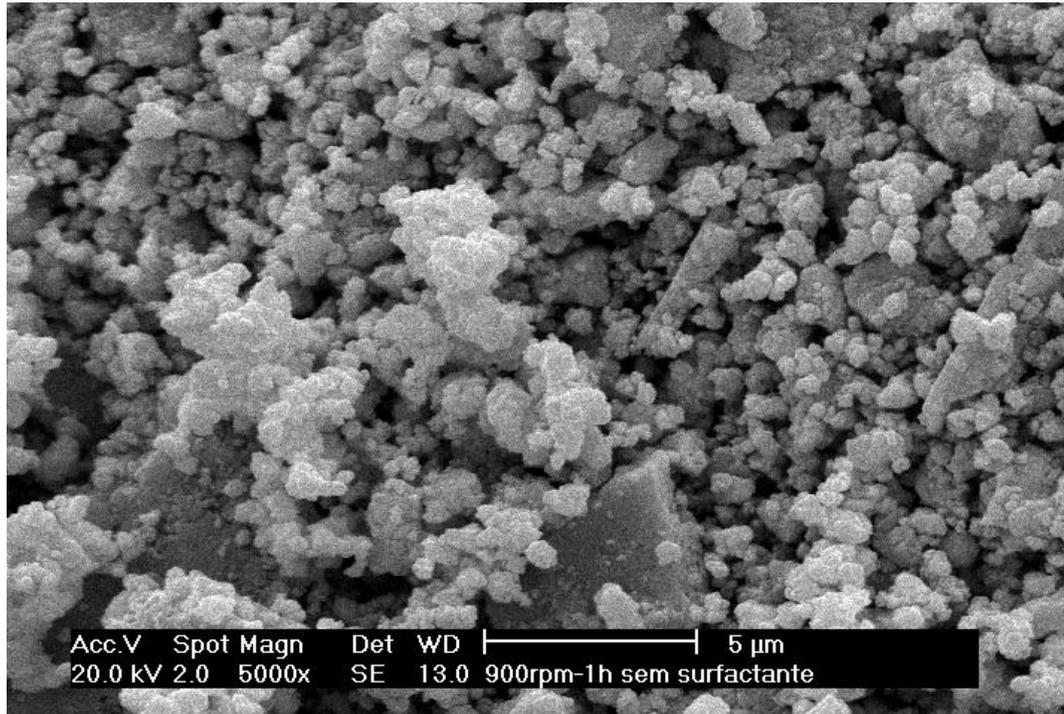
Verificou-se que com o aumento do surfactante (AO) e do tempo de moagem, o tamanho de cristalito diminui, porém mantendo a eficiência de moagem (Tab. 11), mantendo a fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e as propriedades magnéticas (ao contrário que ocorre para a quantidade de 0,01 ml de AO). Provavelmente, nestes casos o ácido oleico atuou como protetor superficial evitando a oxidação dos pós magnéticos, visto que manteve a fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e as propriedades magnéticas para altos tempos de moagem. O tratamento térmico realizado aumentou o tamanho de cristalito, seguida da cristalização dos pós (observado pela diminuição do alargamento dos picos) e melhorando as propriedades magnéticas (Tab. 11 e 12).

## ***5.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV-FEG e MET***

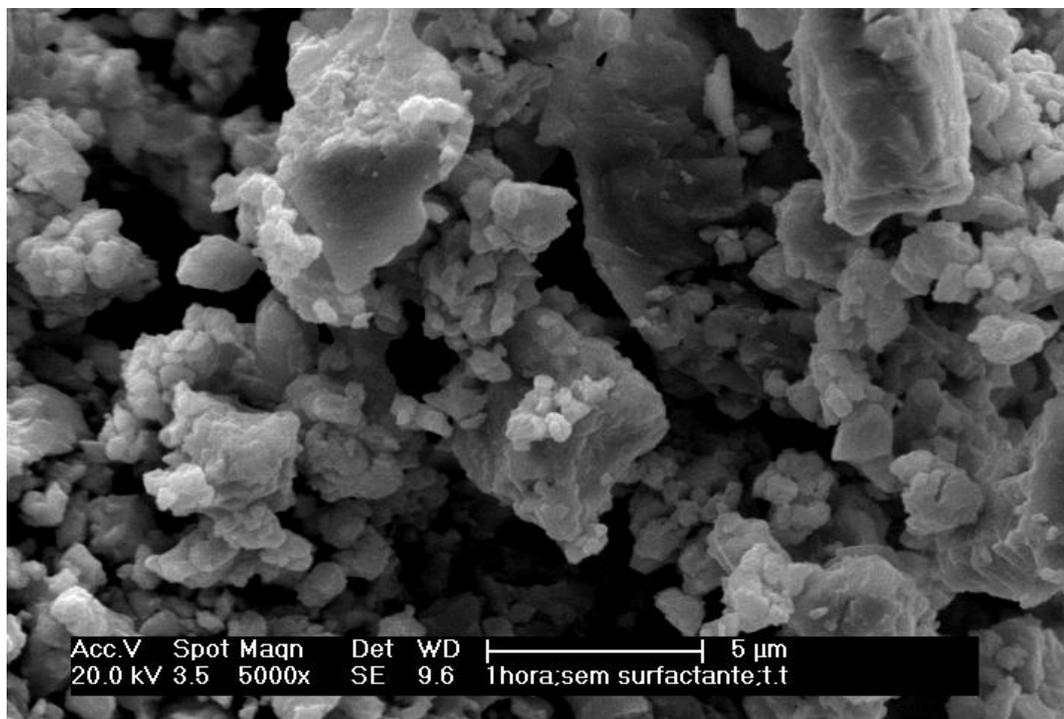
### ***5.4.1 – Variação do teor de ciclohexano, sem adição de surfactante***

#### ***5.4.1.1 – 6,6ml de ciclohexano (55% do peso da amostra)***

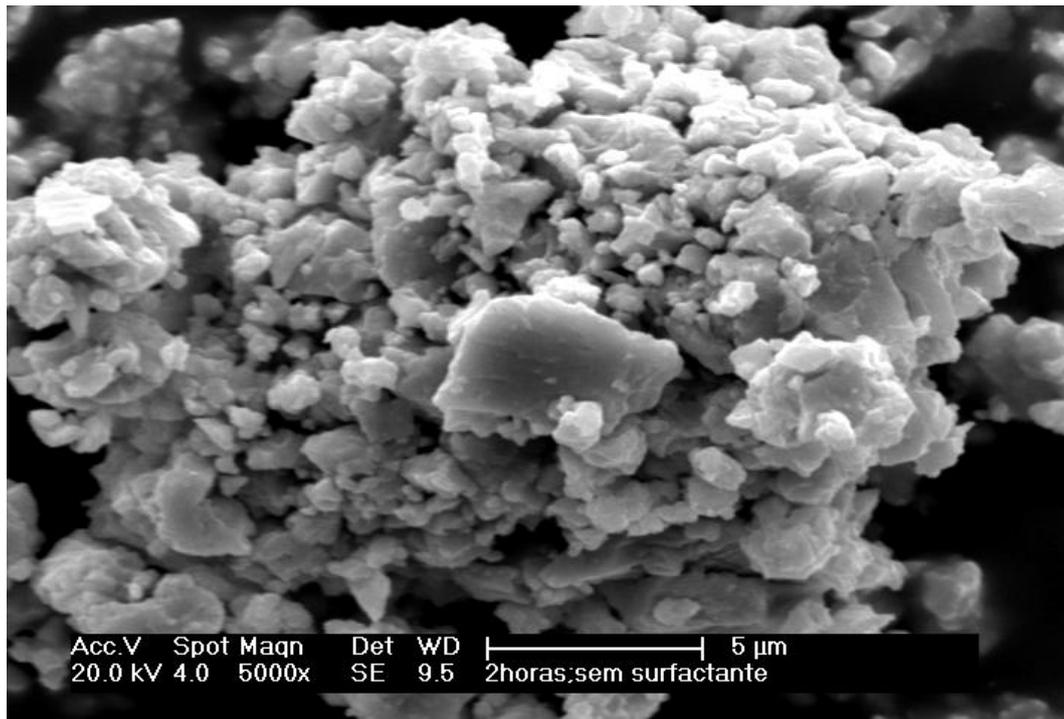
Nas Fig. 22-29 são ilustradas as micrografias (MEV) dos pós magnéticos, obtidos após o processo de moagem à 900 rpm, sem adição de ácido oleico, com o tempo de moagem de 60, 120, 180 e 240 min. sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



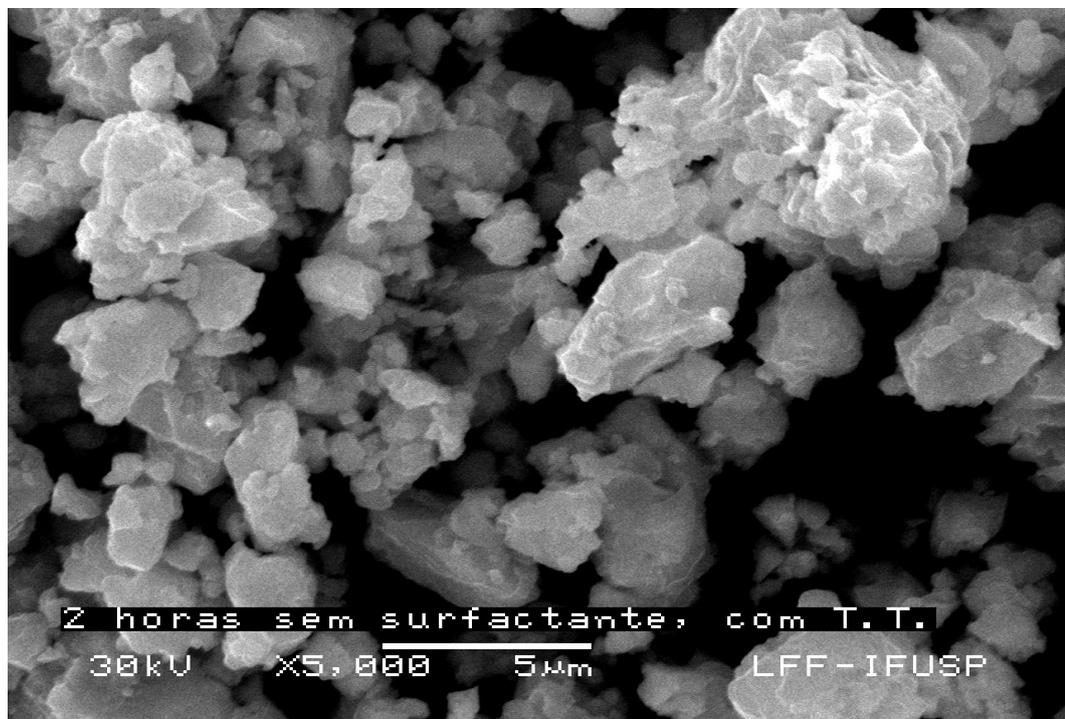
**Figura 22** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos.



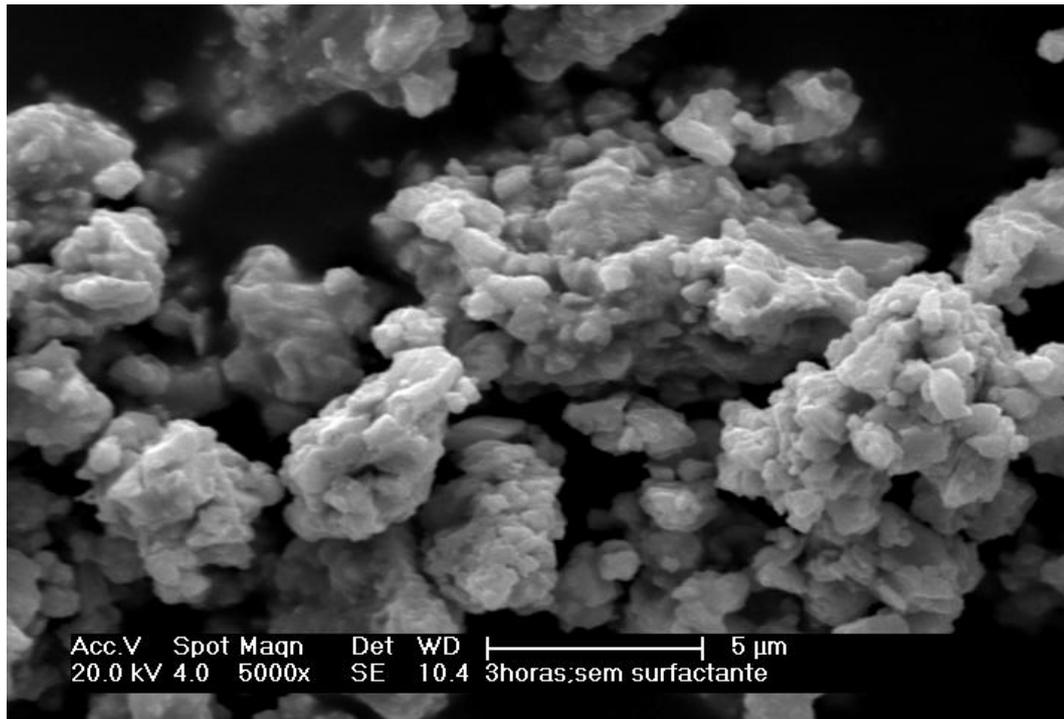
**Figura 23** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min..



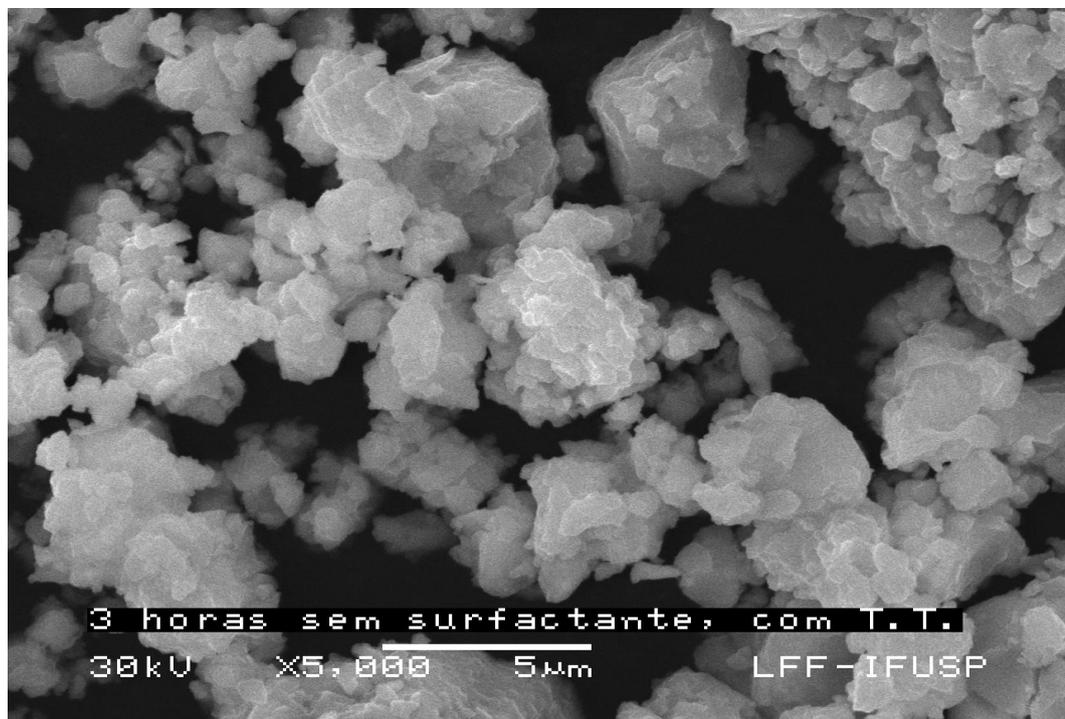
**Figura 24** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos.



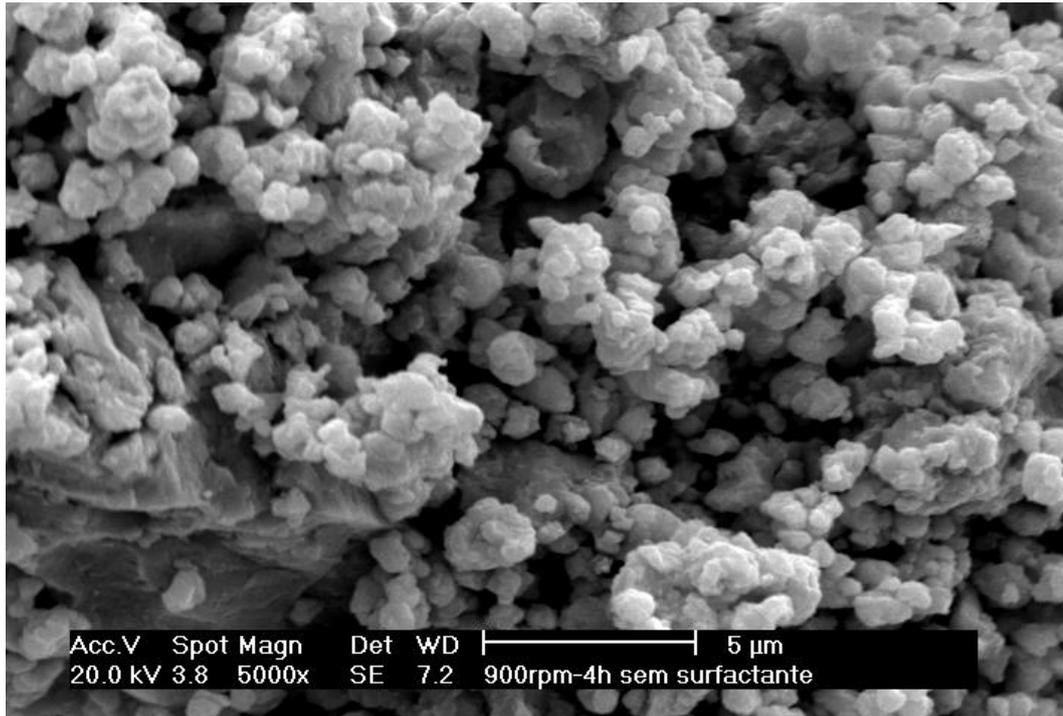
**Figura 25** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min..



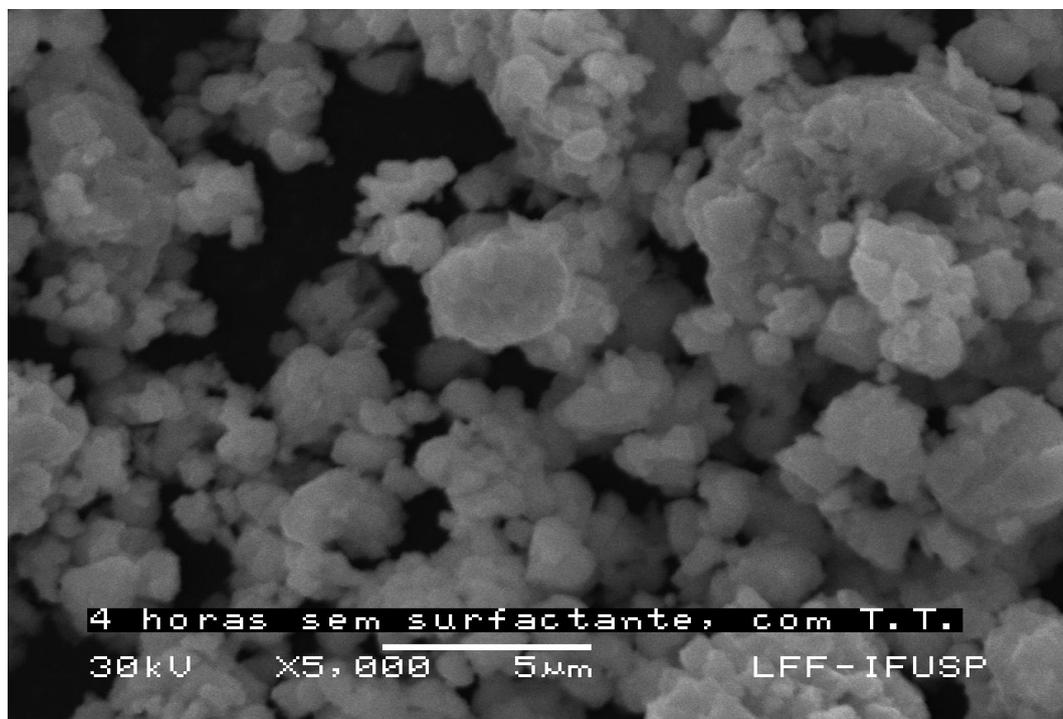
**Figura 26** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos.



**Figura 27** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min..



**Figura 28** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos.

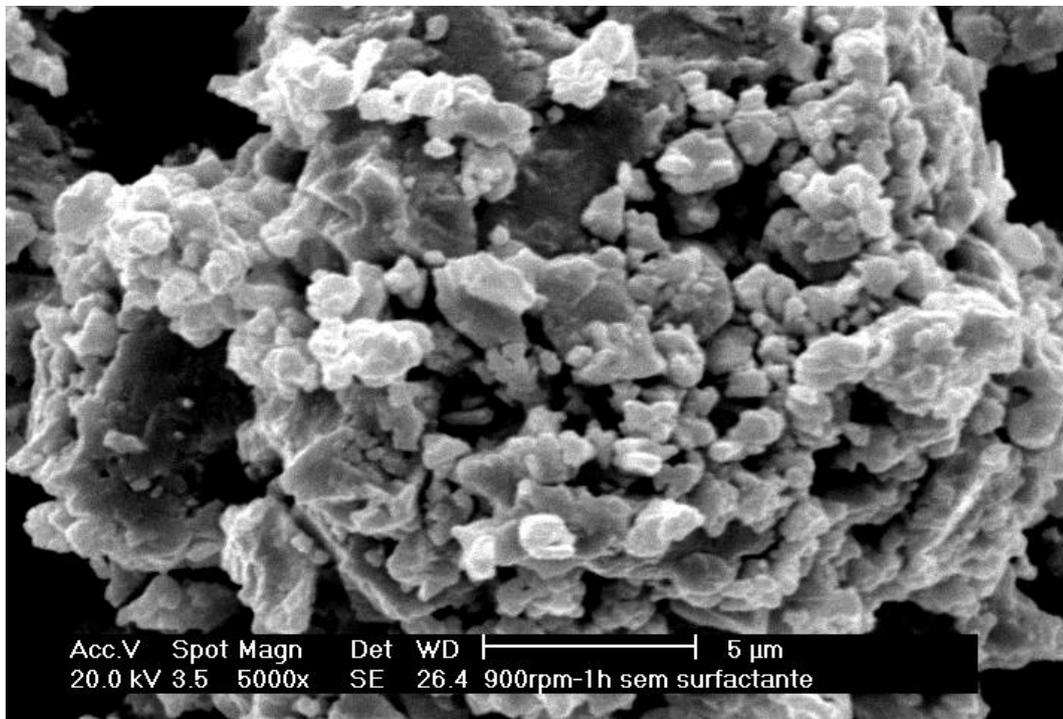


**Figura 29** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos e com tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 min..

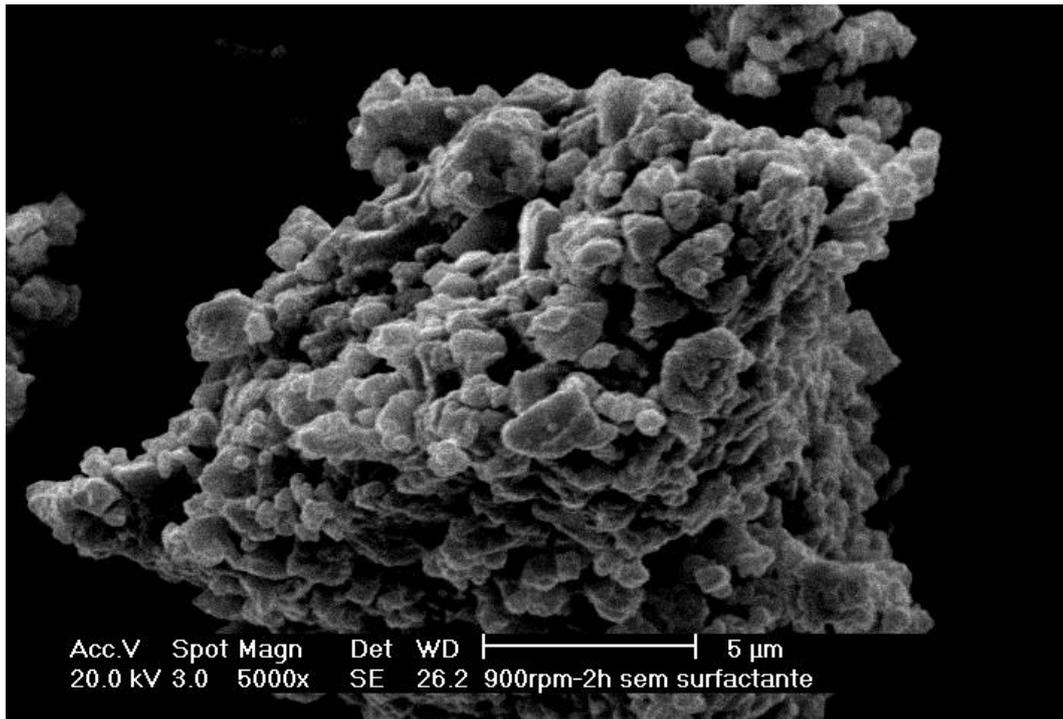
Verifica-se (Fig. 22–29) que ocorre uma diminuição do tamanho das partículas com o aumento do tempo de moagem após (comparados com o pó HDDR na Fig. 12). Porém, as partículas estão aglomeradas, impedindo a identificação do tamanho médio das partículas.

#### **5.4.1.2 – 15 ml de ciclohexano (125% do peso da amostra)**

Nas Fig. 30 e 31 ilustram-se as micrografias (MEV) dos pós magnéticos obtidos após o processo de moagem sem adição de ácido oleico, 15ml de ciclohexano, à 900 rpm, com os seguintes tempos de moagem: 60 e 120 minutos.



**Figura 30** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos.



**Figura 31** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos.

Observa-se também nas Fig. 30 e 31 a aglomeração das partículas, impedindo sua identificação.

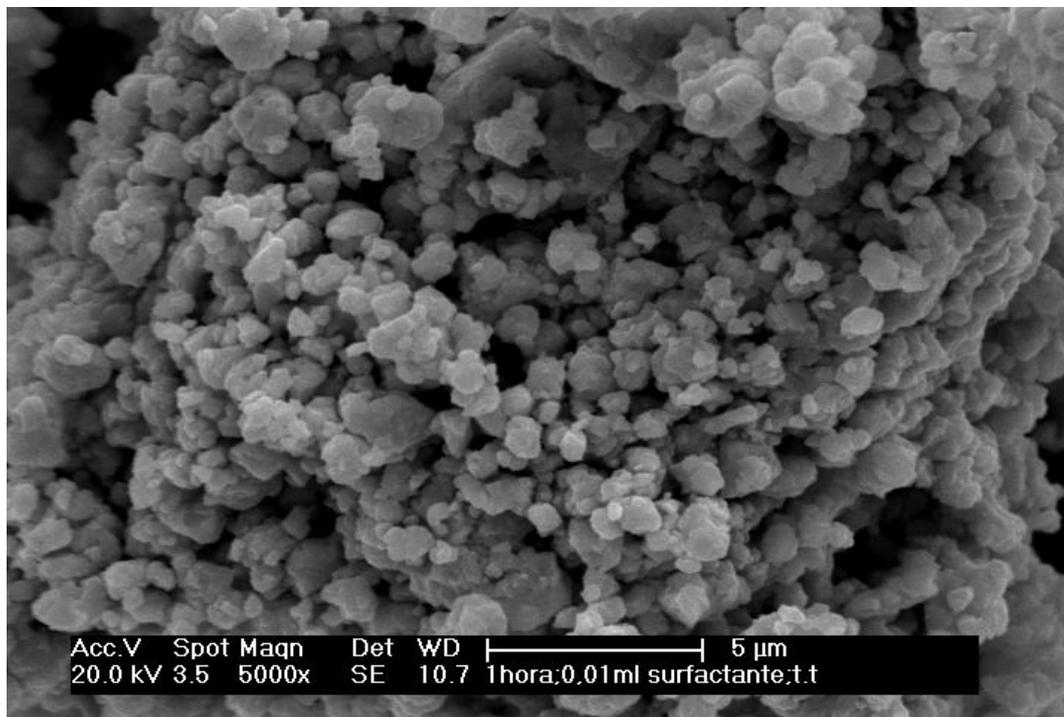
#### **5.4.2 – Adição do surfactante (ácido oleico) na moagem**

##### **5.4.2.1 – Quantidade de 0,01ml de ácido oleico (0,1 % em peso da amostra)**

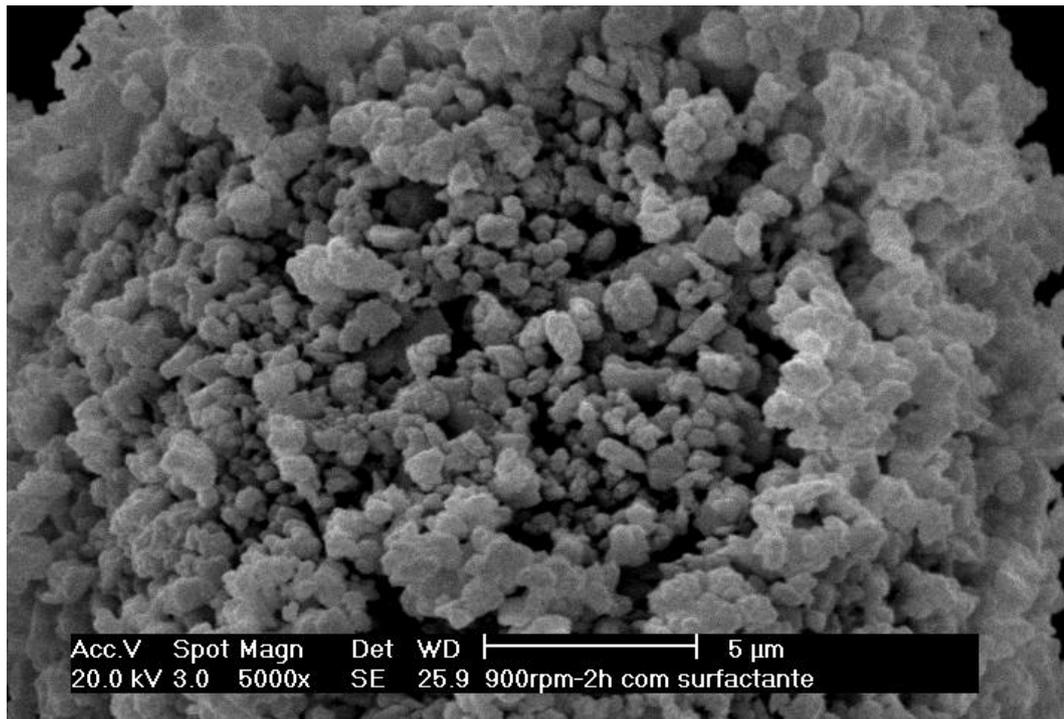
Nas Fig. 32-39 são ilustradas as micrografias (MEV) do pós magnéticos, obtidos após o processo de moagem à 900 rpm, com quantidade de 6,6ml de ciclohexano, com os seguintes tempos de moagem: 60, 120, 180 e 240 min. sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



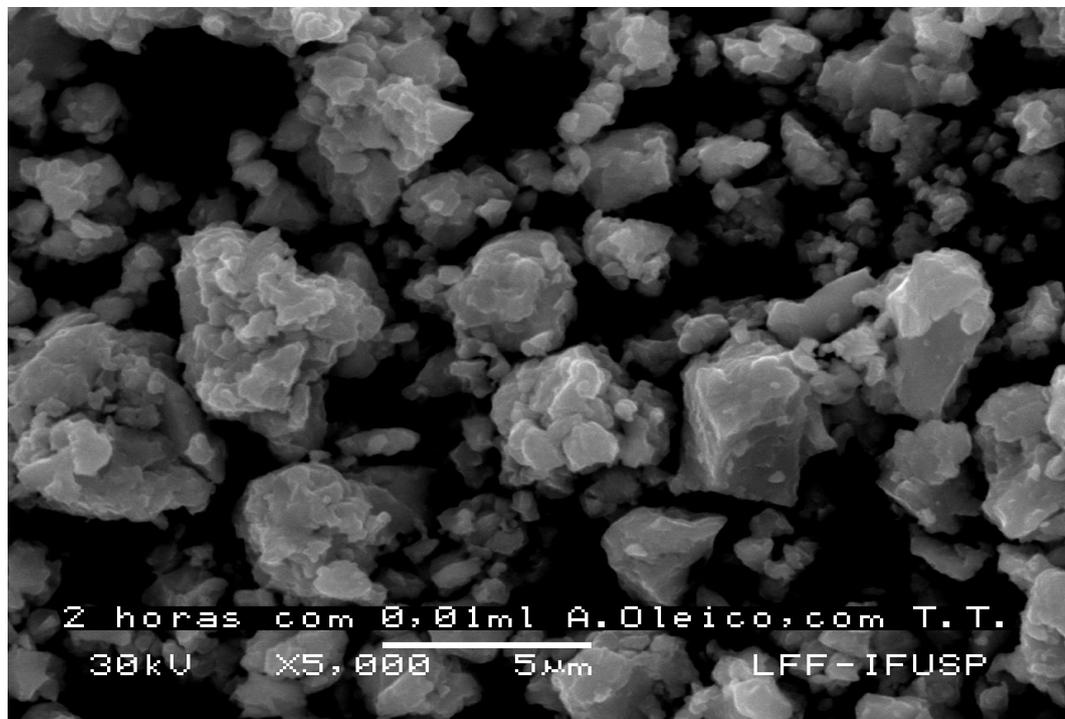
**Figura 32** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos.



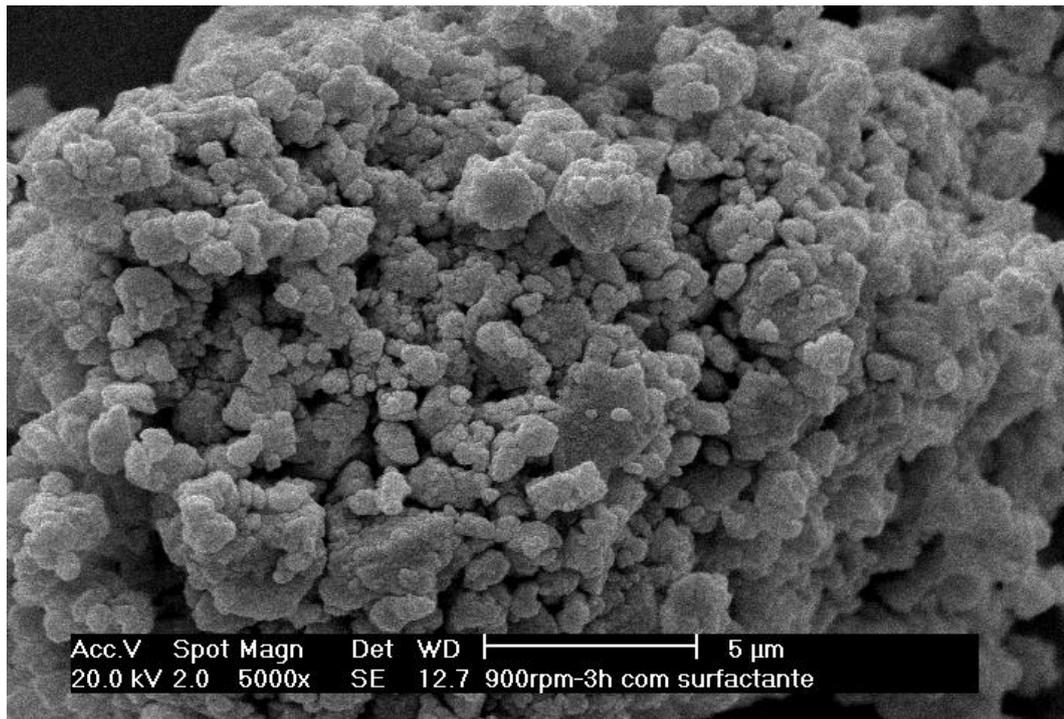
**Figura 33** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 60 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos.



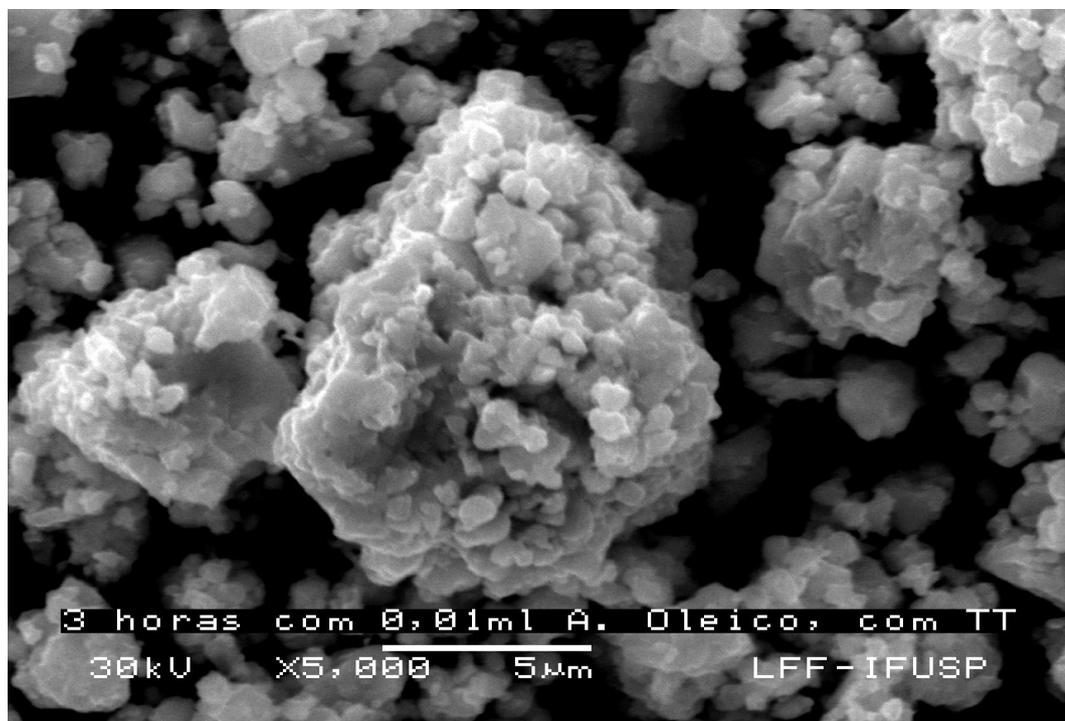
**Figura 34** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos.



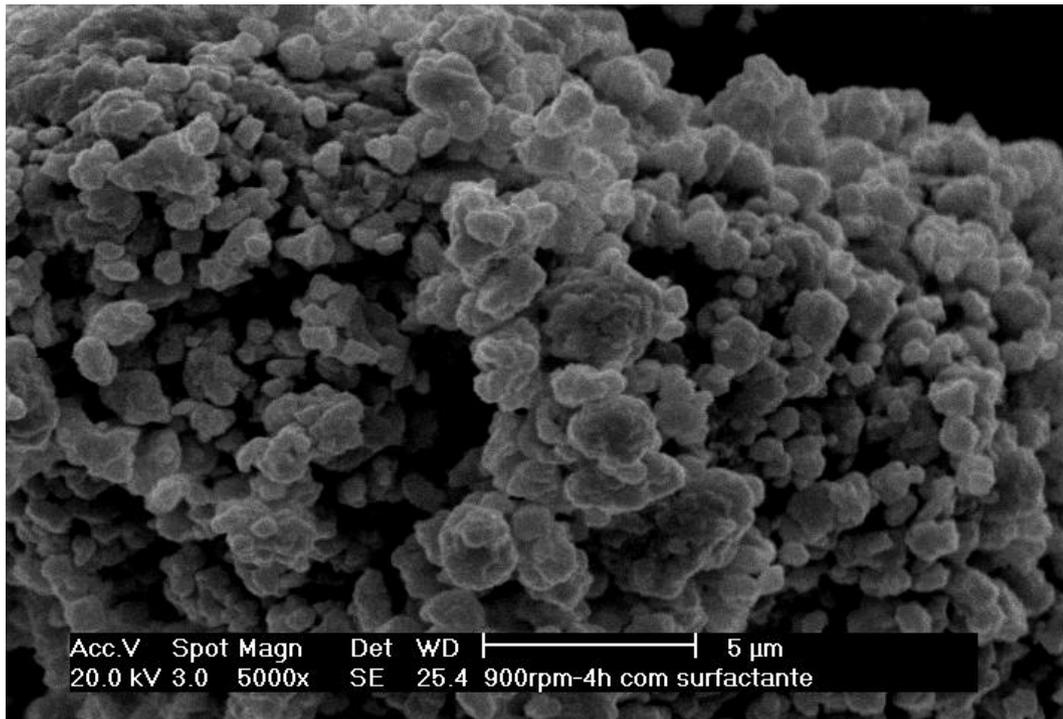
**Figura 35** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos.



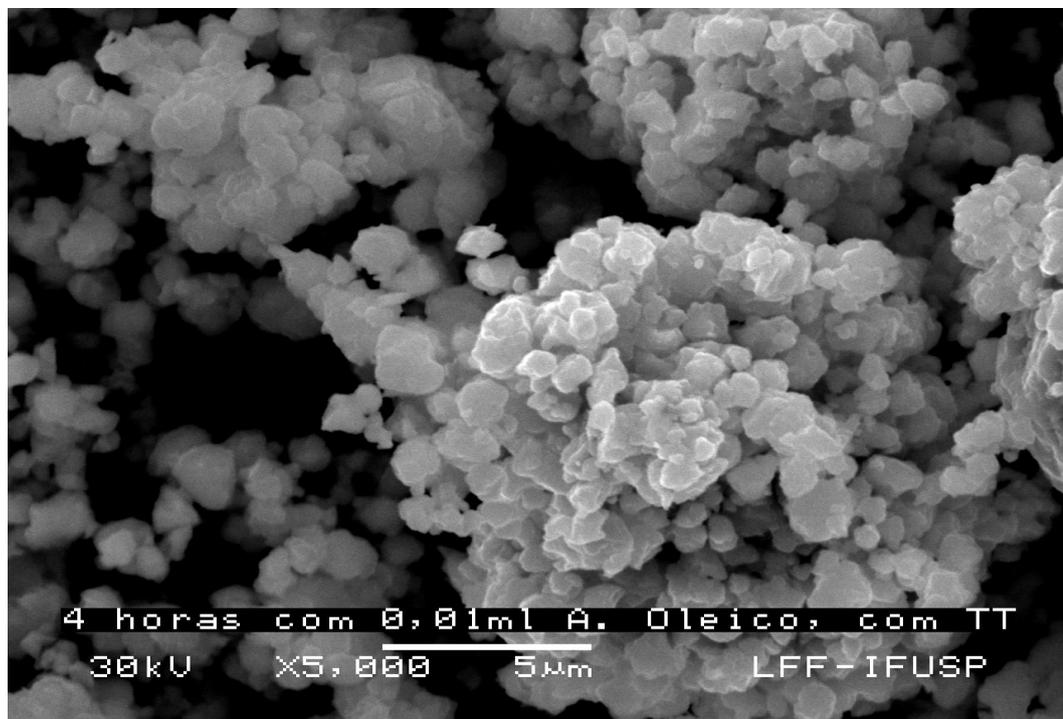
**Figura 36** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos.



**Figura 37** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos.



**Figura 38** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos.

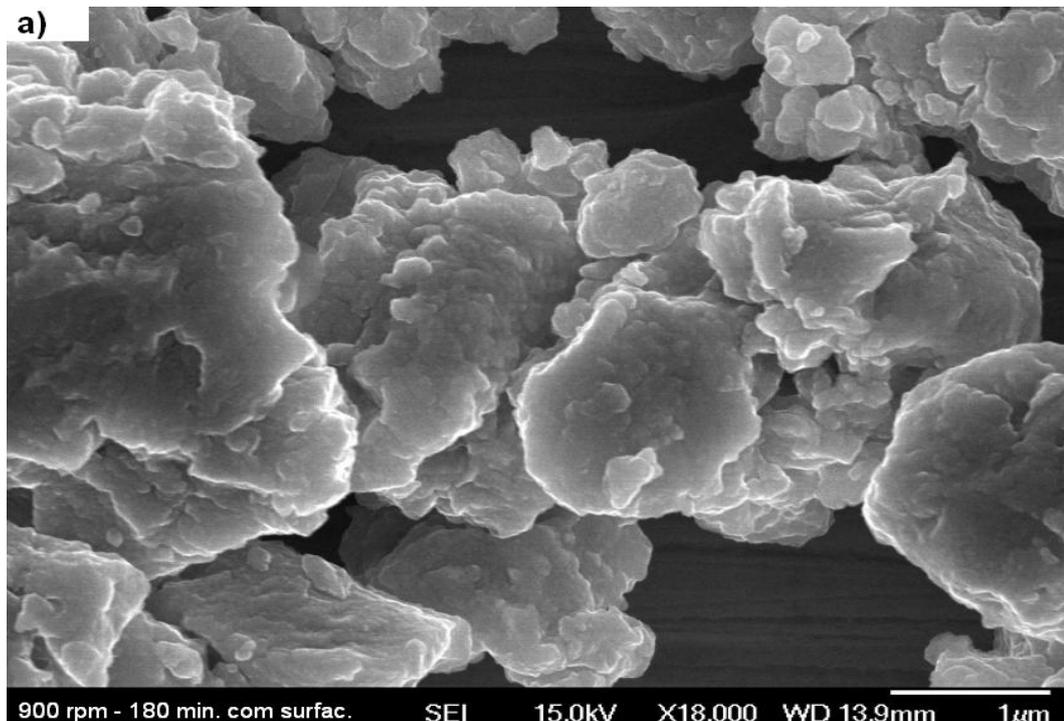


**Figura 39** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos e tratamento térmico (após moagem) a 700°C por 30 minutos.

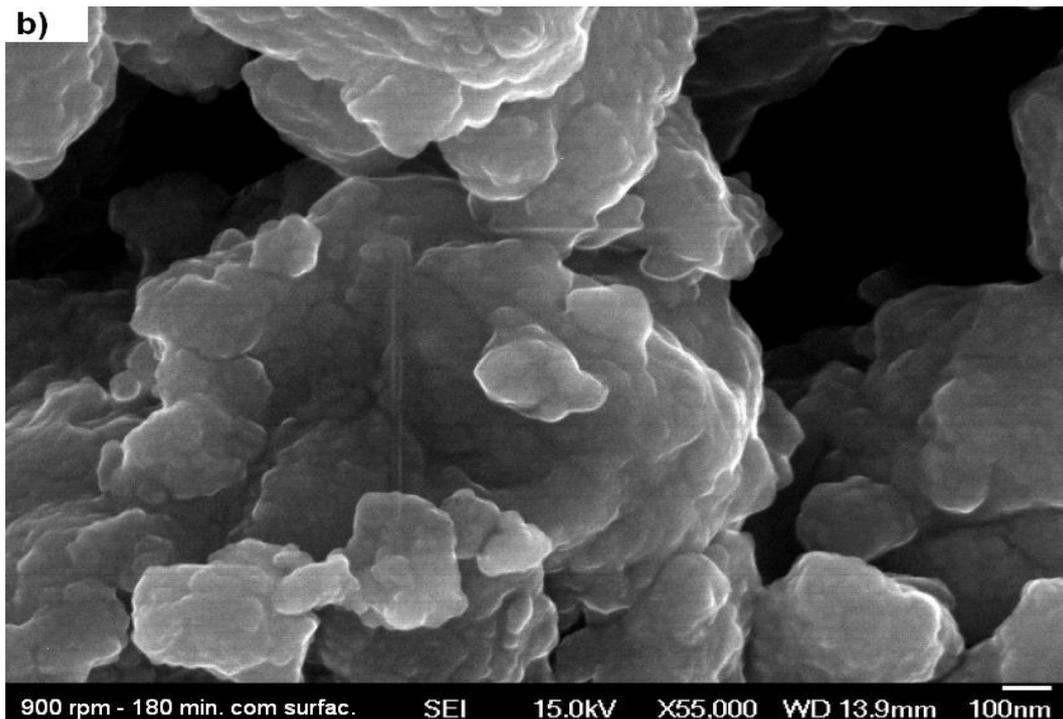
Observa-se (Fig. 32–39) que, com o aumento do tempo de moagem houve redução do tamanho de partículas dos pós magnéticos. Porém, as partículas estão aglomeradas, impedindo sua identificação.

Por meio de comparações das figuras pode-se observar que, os pós obtidos sem adição de surfactante na moagem apresentaram aglomerados do tamanho até 7  $\mu\text{m}$  e os pós obtidos com adição de surfactante na moagem apresentaram aglomerados do tamanho até 2,5  $\mu\text{m}$ . Isto indica que, com a adição de surfactante melhora a eficiência de moagem.

Na Fig. 40 são ilustrada as micrografias obtidas por MEV-FEG do pó magnético com tempo de moagem de 180 min. à 900 rpm, com quantidade de 6,6 ml de ciclohexano, com adição de 0,01 ml de ácido oleico.



**Figura 40. a** – Micrografia obtida por MEV-FEG do pó magnético com 180 min. de moagem à 900rpm, com adição de 0,01ml de ácido oleico e com 6,6ml de ciclohexano com aumento de 18.000X.



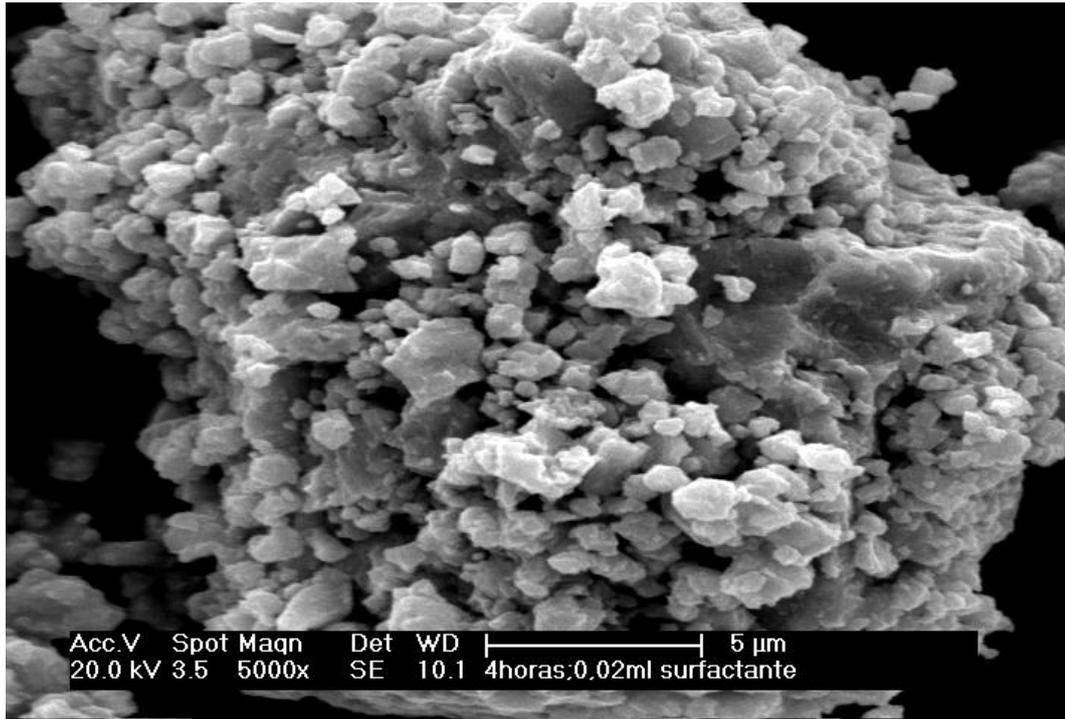
**Figura 40. b** – Micrografia obtida por MEV-FEG do pó magnético com 180 min. de moagem à 900rpm, com adição de 0,01ml de ácido oleico e com 6,6ml de ciclohexano com aumento de 55.000X.

Pode-se observar na Fig. 40 que as partículas estão aglomeradas, com aumento de 18.000X foram identificadas partículas menores que 1  $\mu\text{m}$ .

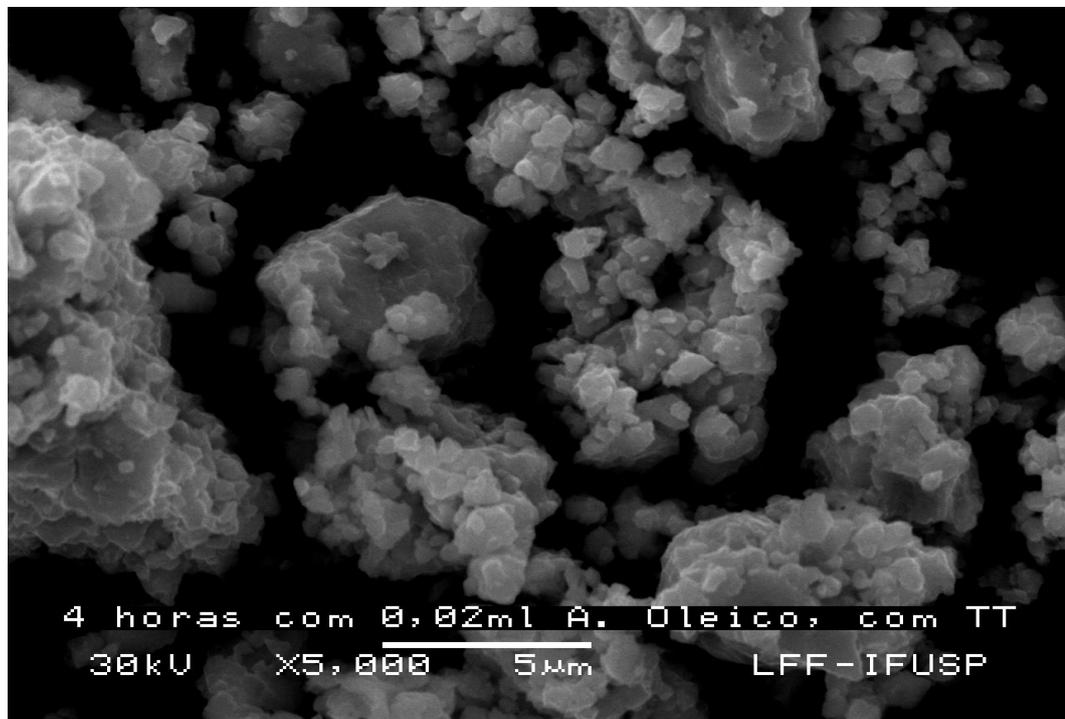
#### **5.4.2.2 – Variação na quantidade de ácido oleico, com altos tempos de moagem**

Nas Fig. 41 e 42 são ilustradas as micrografias (MEV) dos pós magnéticos, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,02 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 240 min., e com tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem, respectivamente.

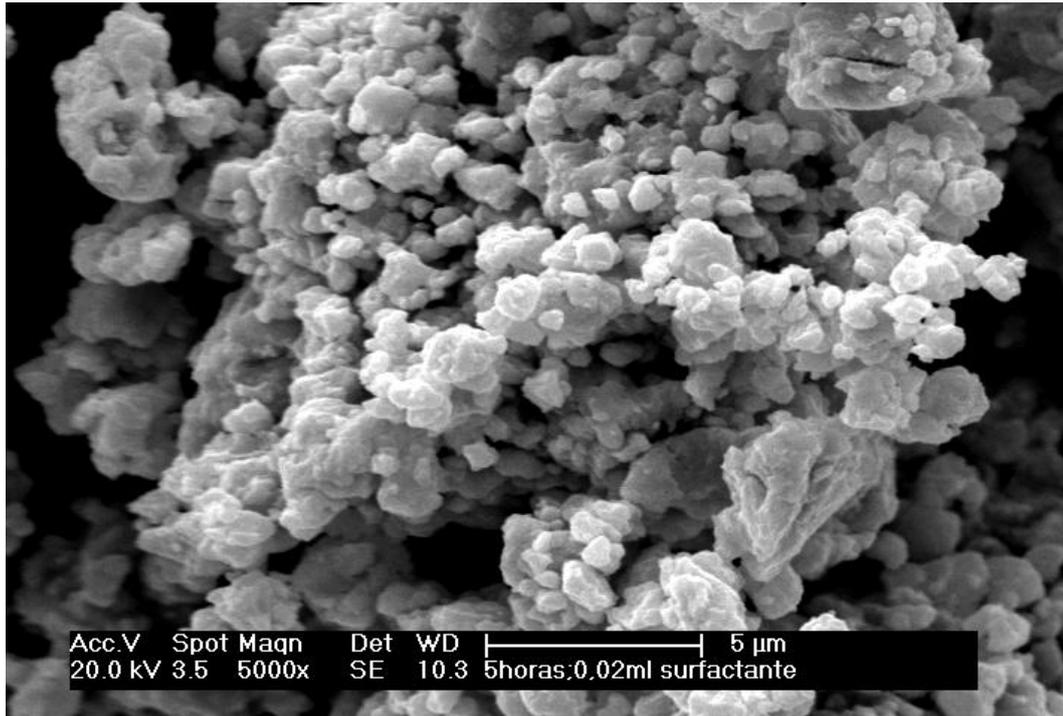
Nas Fig. 43-46 ilustram-se as micrografia (MEV) dos pós magnéticos, obtidos após o processo de moagem, com tempo de moagem de 300 min. e com adição de 0,02 ml e 0,03 ml de ácido oleico sem e com tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



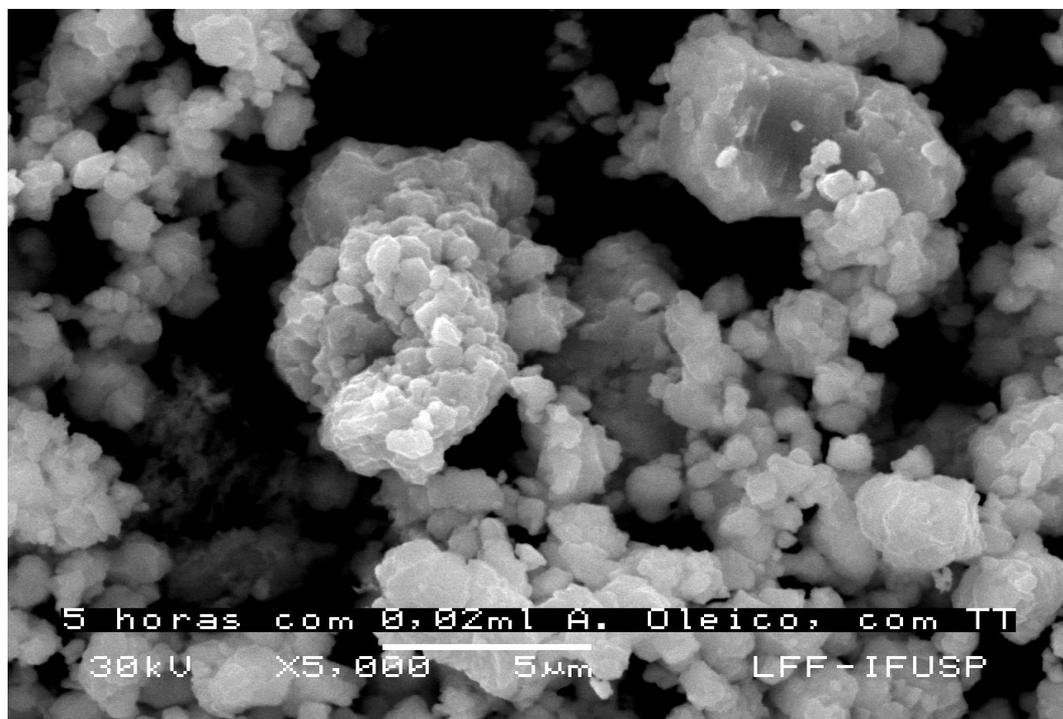
**Figura 41** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,02 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 240 minutos.



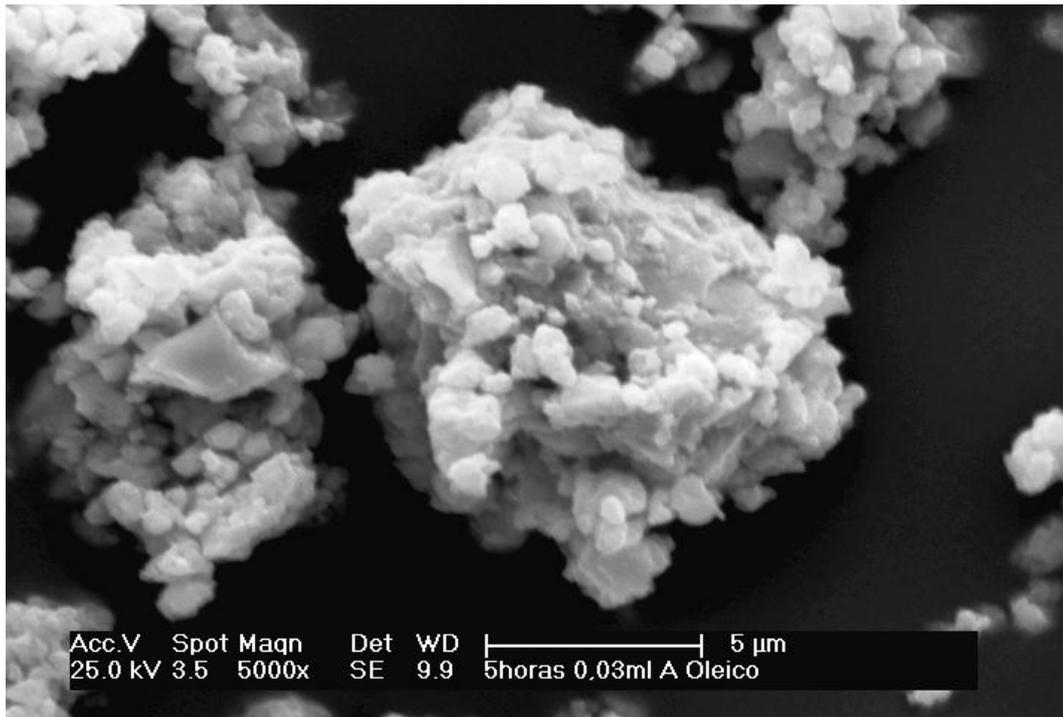
**Figura 42** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos, com adição de 0,02 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



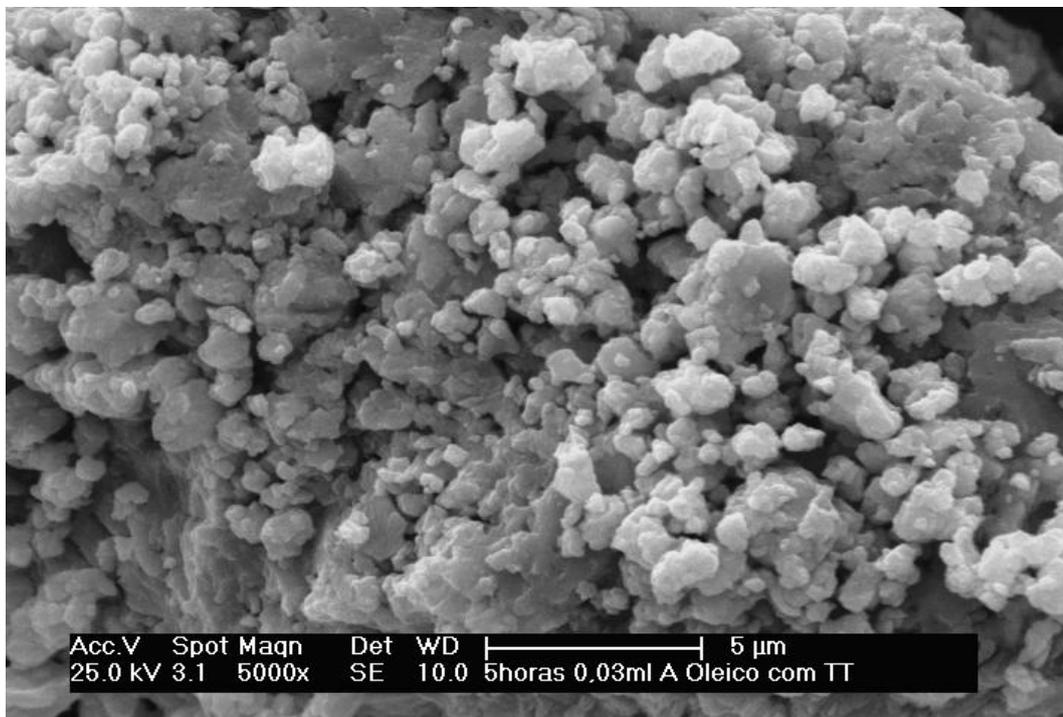
**Figura 43** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,02 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 300 minutos.



**Figura 44** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 300 minutos, com adição de 0,02 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



**Figura 45** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,03 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 300 minutos.

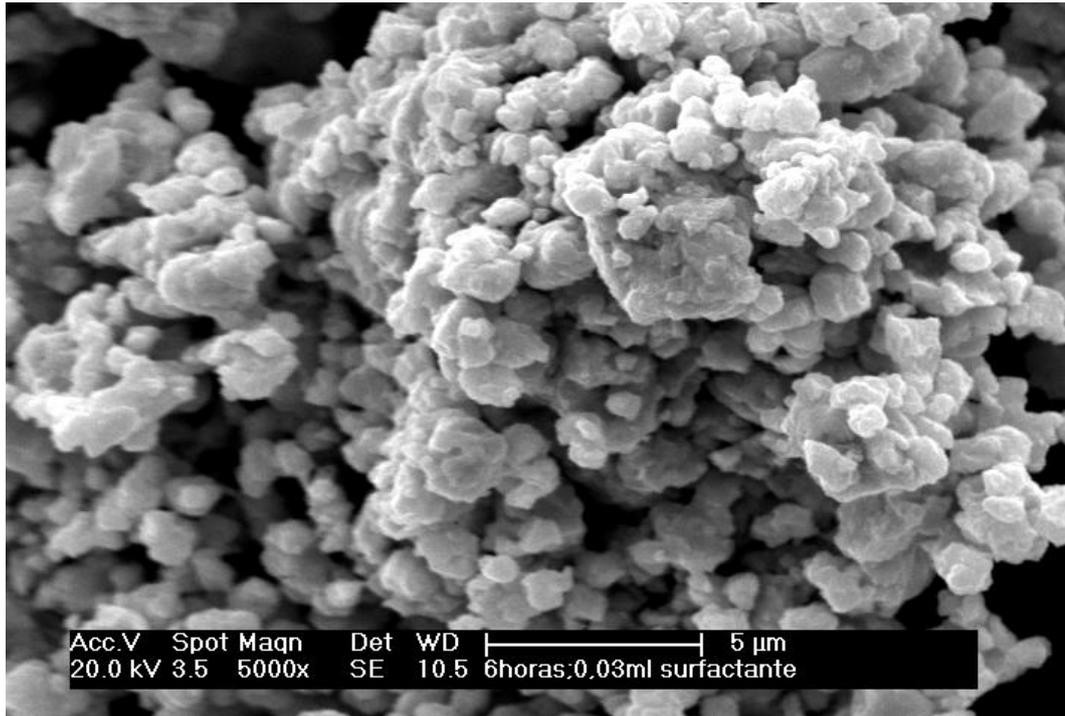


**Figura 46** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 300 minutos, com adição de 0,03 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.

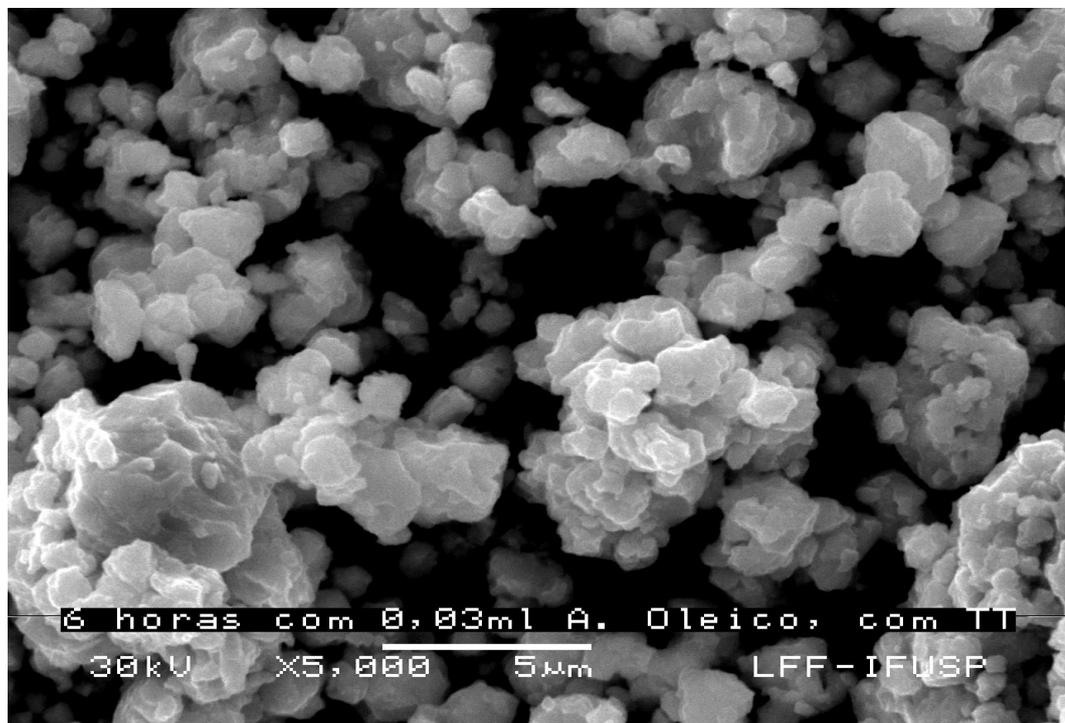
Nas Fig. 47-52 são ilustradas as micrografia (MEV) dos pós magnéticos, obtidos após o processo de moagem, com tempo de moagem de 360 minutos e com adição de 0,03 ml, 0,04 ml e 0,05 ml de ácido oleico sem e com tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.

Na Fig. 53 é ilustrada a micrografia (MET) do pó magnético, obtido após o processo de moagem, com tempo de moagem de 360 min. e com adição de 0,05 ml de ácido oleico sem tratamento térmico.

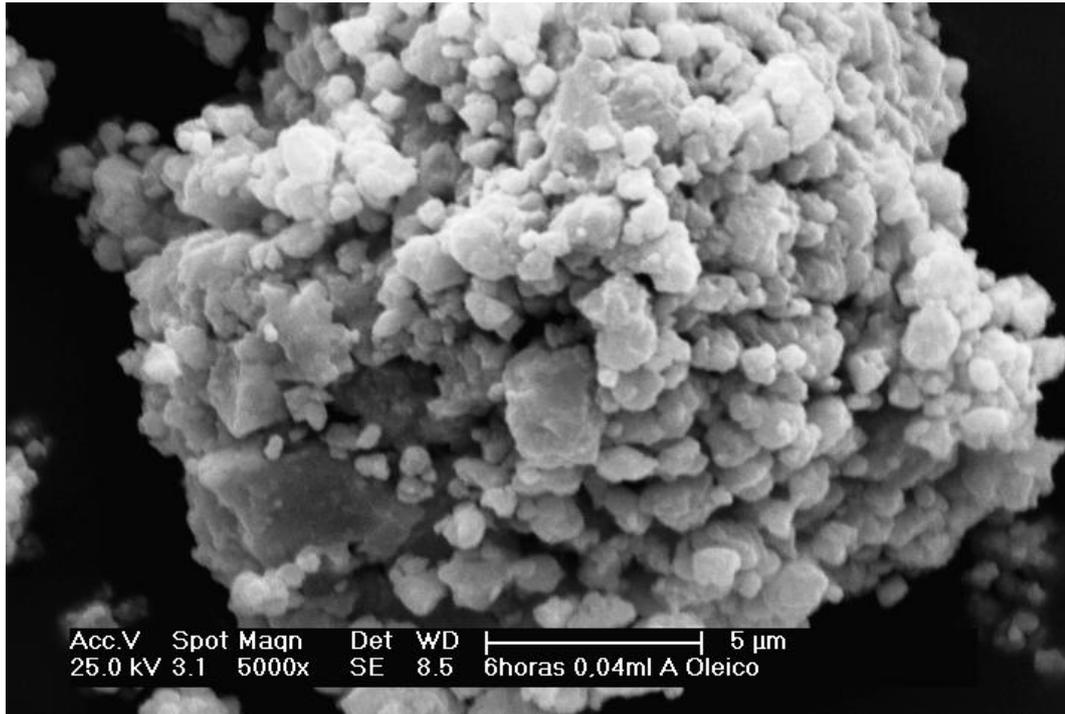
Na Fig. 54 é ilustrada a micrografia (MET) do pó magnético, obtido após o processo de moagem, com tempo de moagem de 360 min. e com adição de 0,05 ml de ácido oleico com tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



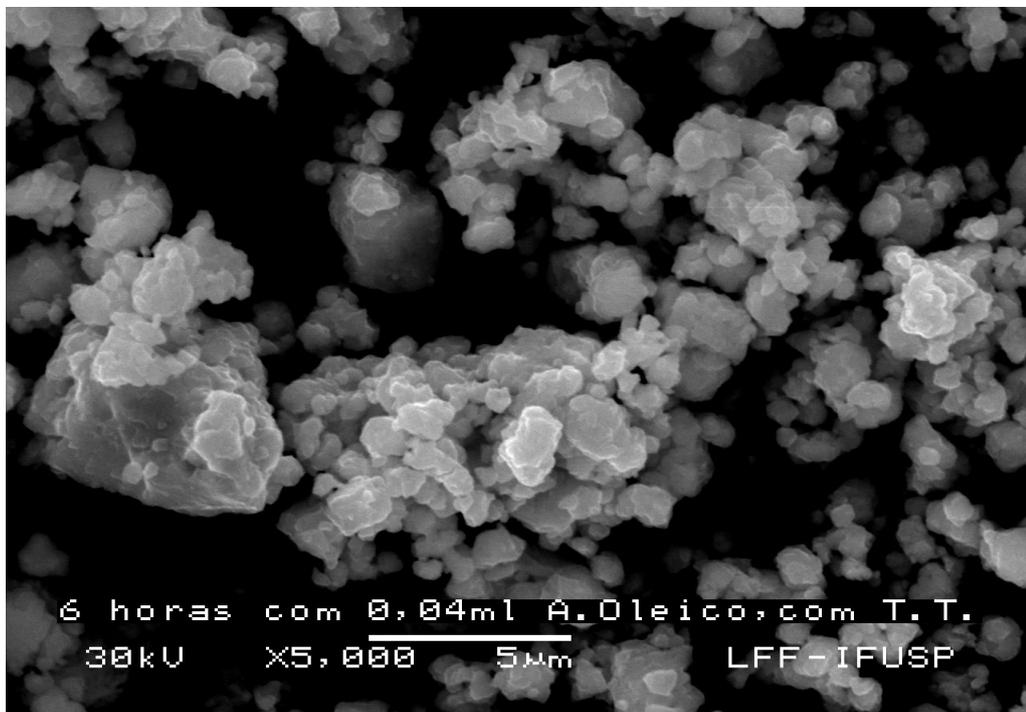
**Figura 47** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,03 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos.



**Figura 48** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,03 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



**Figura 49** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,04 ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos.



**Figura 50** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,04 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.



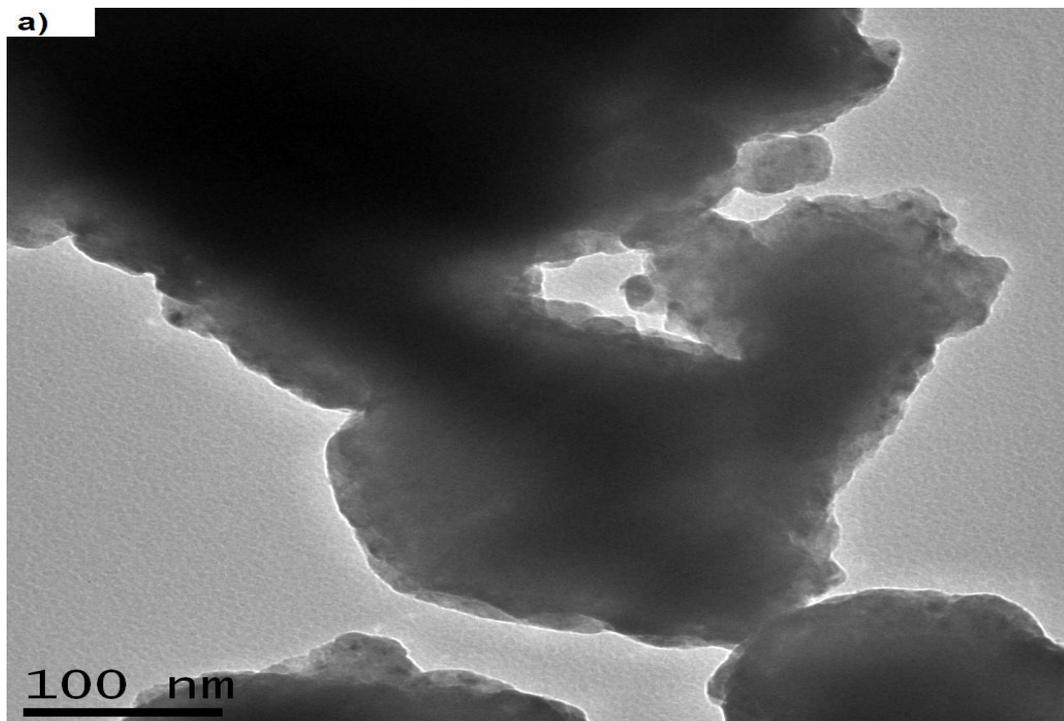
**Figura 51** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético, obtidos após o processo de moagem, com adição de 0,05ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos.



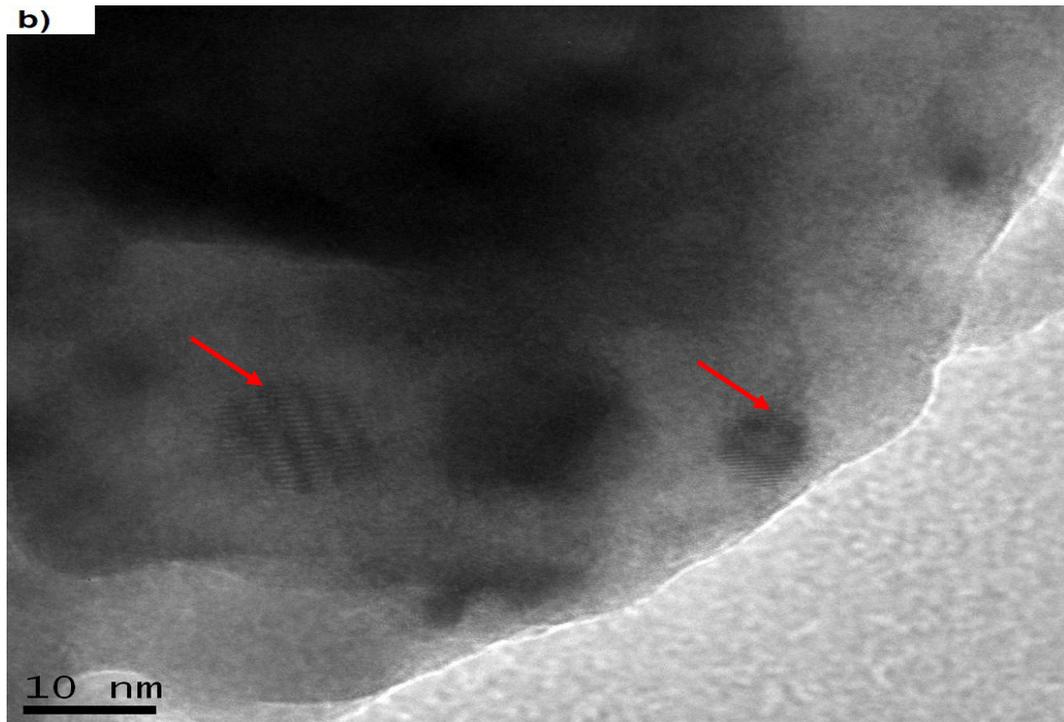
**Figura 52** – Micrografia obtida por MEV (5000X) do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,05 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem.

Através das Fig. 41–52 pode-se observar que, com o aumento do tempo de moagem houve redução do tamanho de partículas dos pós magnéticos. O aumento da quantidade de surfactante na moagem teve efeito na eficiência de moagem, evitando a soldagem dos pós magnéticos no pote de moagem. Contudo, as partículas estão aglomeradas, impedindo a identificação do seu tamanho.

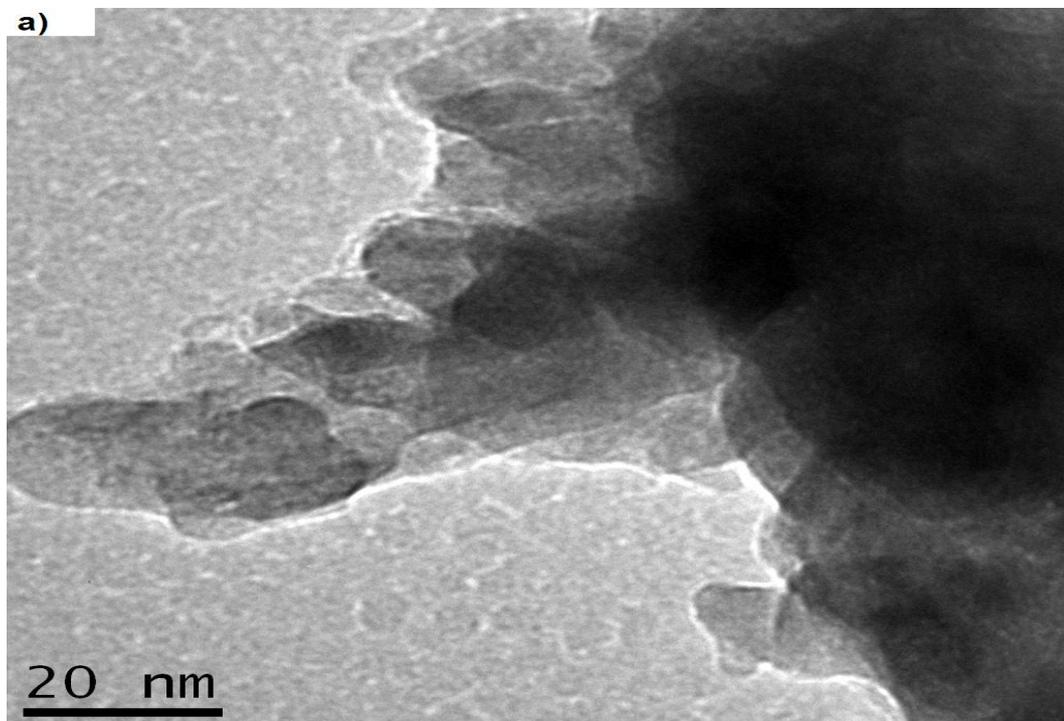
Pode-se observar que, nos pós obtidos com acima de 90% de eficiência de moagem (sem tratamento térmico) não se alteram os valores de remanência (Tab. 11), porém quando se aumenta o tempo de moagem ocorre a diminuição do tamanho das partículas e do tamanho do cristalito (Tab. 16).



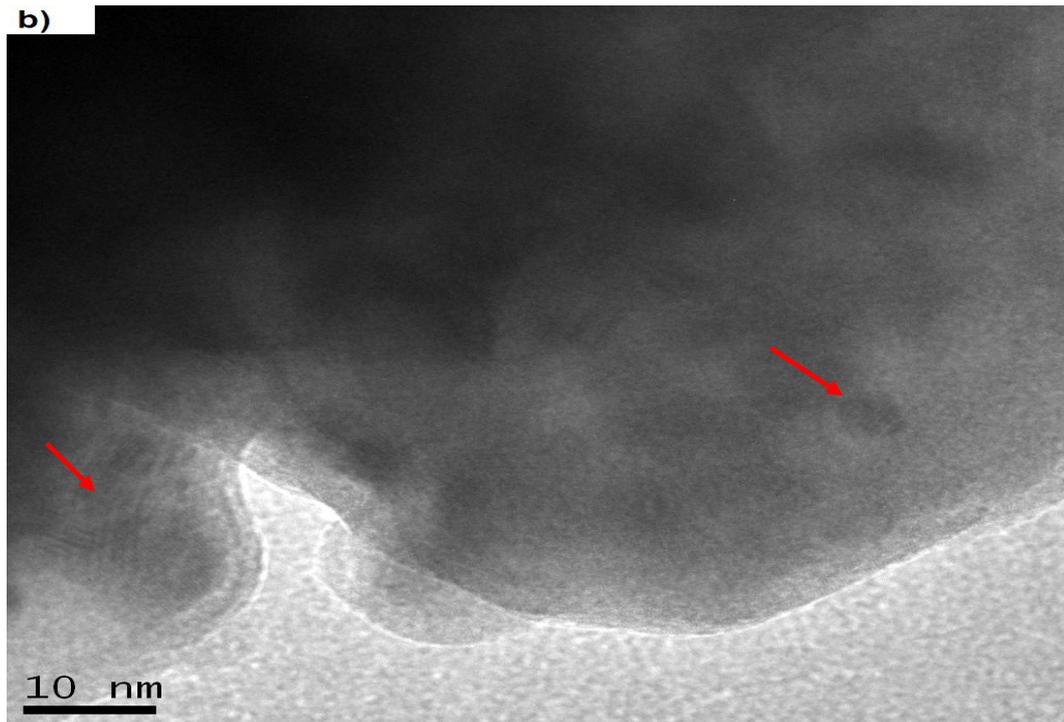
**Figura 53. a** – Micrografias obtidas por MET do pó magnético, obtido após o processo de moagem, com adição de 0,05ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos, na escala 100 nm.



**Figura 53. b** – Micrografias obtidas por MET do pó magnético, obtido após o processo de moagem, com adição de 0,05ml de ácido oleico, com tempo de moagem de 360 minutos, na escala 10 nm.



**Figura 54. a** – Micrografia obtida por MET do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,05 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem, na escala 20 nm.



**Figura 54. b** – Micrografia obtida por MET do pó magnético com tempo de moagem de 360 minutos, com adição de 0,05 ml de ácido oleico na moagem e tratamento térmico a 700°C por 30 min. após a moagem, na escala 10 nm.

Através das Fig. 53b e 54b obtidas por MET dos pós magnéticos pode-se observar aglomerados, e também partículas com tamanho aproximado de 10 nm (indicadas com setas nas figuras). Cha et al. (2007), produziram partículas (do pó de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) com tamanho de 10 a 13 nm através do Spex 8000M (moagem de 4 horas) com adição de 10% (em peso da amostra) de ácido oleico, porém a coercividade foi menor que 100 Oe.

## 6 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, “Efeitos da adição de surfactante e moagem de alta velocidade em pós magnéticos à base de Pr-Fe-B obtidos via HDDR”, pode-se concluir que:

- A adição do surfactante, ácido oleico, na moagem de alta energia melhora a eficiência nesta etapa e também melhora as propriedades magnéticas;

- Com aumento do tempo de moagem o tamanho do cristalito diminui, de 35 para aproximadamente 10 nm, para a fase Fe- $\alpha$ ;

- Com o aumento da quantidade do ácido oleico e o aumento do tempo de moagem, mantém em torno de 90% sua eficiência, diminui o tamanho de cristalito, evita a oxidação das partículas, mantém as fases Fe- $\alpha$  e Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e suas propriedades magnéticas (remanência);

- Após o tratamento térmico a 700°C por 30 min., dos pós produzidos com altas concentrações do surfactante, aumenta-se o tamanho de cristalito e as propriedades magnéticas, provavelmente, devido à menor oxidação das partículas;

- Pelos resultados obtidos por MEV dos pós magnéticos, observou-se que, com o aumento do tempo de moagem diminui o tamanho das partículas;

- Por MET foram identificadas partículas de 10 nm para tempo de moagem de 6 horas e com adição de 0,05 ml de ácido oleico.

- Este trabalho atingiu seu objetivo principal, mostrando que com a adição de surfactante na moagem de alta velocidade proporcionou efeitos significativos e é recomendável a sua utilização para obtenção de nanopartículas.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N.. The effect of niobium content on the magnetic properties and microstructures of PrFeCoBNb HDDR magnets and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.283, p.263-269, 2004a.

BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; FARIA, R.N.. The effect of praseodymium content on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 270, p. 291-297, 2004b.

BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; FARIA, R.N.. The effect of cobalt content on the microstructure of Pr-Fe-Co-B-Nb alloys and magnetic properties of HDDR magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 268, p. 132-139, 2004c.

BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N.. Effect of boron content on properties and microstructure of PrFeCoBNb HDDR permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.285, p.290-295, 2005.

BLUNDELL, Stephen J. *Magnetism in Condensed Matter*. New York: Oxford University Press, 2001.

BULYK, I.I.; DENYS, R.V.; PANASYUK, V.V.; PUTILOV, Y.H; TROSTYANCHYN, A.M.. HDDR process and hydrogen-absorption properties of didymium-aluminum-iron-boron ( $Dd_{12.3}Al_{1.2}Fe_{79.4}B_6$ ) alloy. *Materials Science*, vol.37, p. 544-550, 2001.

CALLISTER JUNIOR, William D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHA, H.G.; KIM, Y.H.; KIM, C.W.; KWON, H.W.; KANG, Y.S.. Characterization and magnetic behavior of Fe and Nd-Fe-B nanoparticles by surfactant-capped high-energy ball mill. ***Journal of Physical Chemistry C***, v. 111, p. 1219-1222, 2007.

CROAT, J.J.; HERBST, J.F.; LEE, R.W.; PINKERTON, F.E.. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high performance permanent magnets. ***Journal of Applied Physics***, v. 55, n. 6, p. 2078-2081, 1984.

CULLITY, B.D.; Elements of X-ray diffraction. New York, N.Y., Addison – Wesley Publishing Company, 1959.

FARIA, R.N.; ABELL, J.S.; HARRIS, I.R.. High coercivity sintered Pr-Fe-B-Cu magnets using the hydrogen decrepitation process. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 177, p. 311-320, 1991.

FARIA, Rubens N.; ***The structure and properties of Pr/Nd-FeB-(Cu) permanent magnets and alloys***. 1993. Tese (Doutorado) – School of Metallurgy and Materials Faculty of Engineering University of Birmingham, Reino Unido.

FARIA, R. N.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I.R.. High anisotropy in Pr-Fe-Co-B-Zr HDDR powders. ***Journal Alloys and Compounds***, v. 287, n.1, p. L10-L12, 1999.

FARIA, R.N.; BROWN, D.N.; HARRIS, I.R.. The influence of alloying additions and process parameters on the magnetic properties of PrFeB based bonded magnets. ***Journal Alloys and Compounds***, v. 296, p. 219-222, 2000a.

FARIA, R.N.; DAVIES, B.E.; BROWN, D.N.; HARRIS, I.R.. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys materials. ***Journal Alloys and Compounds***, v. 192, p. 223, 2000b.

FARIA, Rubens N.; LIMA, Luis F.C.P. ***Introdução ao Magnetismo dos Materiais***. São Paulo: ed. Livraria da Física, 2005.

FRITSCH. ***Planeten-Mikromühle Pulverisette 7 premium line Operating Manual***. Alemanha, 2007.

FUSCO, Alexandre G.; ***Estudo da influência do Zircônio e Gálio nas propriedades magnéticas e na microestrutura dos ímãs permanentes à base de Praseodímio***. 2006. Tese (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

GALEGO, Eguiberto. ***Estudo de ligas e ímãs preparados pelo processo hidrogenação, desproporção, dessorção e recominação (HDDR) à base de PR-Fe-B com adição de dopantes e elementos de liga***. 2008. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

HAE, W.K.; JUNG, H.K.. Effect of hydrogen pressure on anisotropy of HDDR-treated Nd-Fe-B-type powder. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v.304, p. 222-224, 2006.

JILES, D. ***Introduction to Magnetism and Magnetic Materials***. 3. ed. Inglaterra: Chapman e Hall, 1995.

KADOGAN, N.G.; HADJIPANAYIS, G.C.; SELLMYER, D.J.. Anisotropic PrCo<sub>5</sub> nanoparticles by surfactant-assisted ball milling. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v. 45, n. 10, p. 4417-4419, 2009.

KIM, Y.B.; JEUNG, W.Y.. The effects of additive elements and hydrogen pressure on the behaviour of hydrogen in Nd-Fe-B type alloys. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v. 33, n. 5, p. 3829-3831, 1997.

KIM, Y.B.; JEUNG, W.Y.. Hydrogen absorption and desorption behavior in Pr-Fe-B type alloys. ***Journal of Applied Physics***, v. 83, n. 11, p. 6405-6407, 1998.

KNELLER, E.F.; HAWIG, R.. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v.27, n.4, p.3588-3600, 1991.

LI, W. F.; OHKUBO, T.; HONO, K.; NISHIUCHI, T.; HIROSAWA, S.; Coercivity mechanism of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B based magnets. ***Applied Physics Letters***, v. 93, p. 052505 (1-3), 2008.

MAMALIS, A. G.. Recent advances in nanotechnology. ***Journal of Materials Processing Technology***, v. 181, p. 52-58, 2007.

McGUINNESS, P.J.; ZHANG, X.J.; YIN, X.J.; HARRIS, I.R.. Hydrogenation, Disproportionation and Desorption (HDD): an effective processing route for Nd-Fe-B-type magnets. ***Journal The Less-Common Metal***, v. 158, p. 359-365, 1990.

MURAKAMI, Regina K. ***Novos materiais magnéticos para ímãs de alta performance***. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Física – IF, São Paulo.

MYERS, Drew. ***Surfactant Science and Technology***. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

PAN, W.; CUI, L.Y.; WANG, P.; ZHOU, S.X.. Magnetic properties of HDDR processed  $(Pr_{1-x}Nd_x)_{13}Fe_{81}B_6$  powders. IN: 14<sup>TH</sup>INT. WORK. ON RARE EARTH MAGNETS AND THEIR APPL. Set 1-4, 1996, São Paulo, Brasil, p. 467-472.

RAGG, O.M.; KEEGAN, G.; NAGEL, H.; HARRIS, I.R.. The HD and HDDR process in the production of Nd-Fe-B permanent magnets. ***International Journal Hydrogen Energy***, v.22, n.2/3, p. 333-342, 1997.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. ***Journal of Applied Physics***, v. 55, n. 6, p. 2083-2087, 1984a.

SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y.. Permanent magnet materials based on the Rare earth-Iron-Boron tetragonal compounds. ***IEEE Transactions on Magnetism***, v. 20, n. 5, p. i584-i589, 1984b.

SANTOS, P.B.; SILVA, S.C.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.. Effect of variables the HDDR processing on magnetic properties and microstructure in permanent magnets based on Pr-Fe-B. ***Materials Science Forum***, v. 660, p. 302-307, 2010.

SARAVANAN, P.; GOPALAN, R.; RAO, N.V.R.; RAJA, M.M.; CHANDRASEKARAN, V.. SmCo<sub>5</sub>/Fe nanocomposite magnetic powders processed by magnetic Field-assisted ball milling with and without surfactant. ***Journal of Physics D: Applied Physics***, v. 40, p. 5021-5026, 2007.

SARAVANAN, P.; SHARMA, A.N.; CHANDRASEKARAN, V.. Highly anisotropic resin-bonded magnets processed with surfactant-coated SmCo<sub>5</sub> nanocrystalline powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.321, p. 3138–3143, 2009.

SILVA, Suelanny C. *Estudo da influência da temperatura nas propriedades magnéticas e na microestrutura nos ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B-Nb-Co obtidos com Hidrogênio*. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

SILVA, S.C.; DUVAIZEM, J.H.; MARTINEZ, L.G.; TAKIISHI, H.; FARIA, R.N.. X-Ray diffraction analysis and magnetic properties of Pr-Fe-B HDDR powder and magnets. *Materials Science Forum*, vols. 591-593, p. 42-47, 2008a.

SILVA, S.C.; FERREIRA, E.A.; TAKIISHI, H.; FARIA, R.N.. The effect of the processing temperature on the microstructures of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR magnets. *Materials Science Forum*, vols. 591-593, p. 108-113, 2008b.

SILVA, S.C.; DUVAIZEM, J.H.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.. Crystallite size and magnetic properties of HDDR powders obtained from PrFeCoBNb alloys. *Materials Science Forum*, vols. 660-661, p. 308-313, 2010.

SIMEONIDIS, K.; SARAFIDIS, C.; PAPASTERGIADIS, E.; ANGELAKERIS, M.; TSIAOUSSIS, I.; KALOGIROU, O.. Evolution of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling. *Intermetallics*, v.19, p. 589-595, 2011.

SURYANARAYANA, C.. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R., Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnetic powder produced by hydrogen treatment. In: 10<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE – EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, 1989, Kyoto, p. 551-557.

TAKIISHI, Hidetoshi. **Estudo da microestrutura e propriedades de ligas magnéticas e ímãs permanentes de terras raras-metals de transição-boro processados com hidrogênio**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

UENO, Paulo. **Física**. 1. ed. São Paulo: Ática, 2005.

WANG, Y.; LI, W.; RONG, C.; LIU, J.P.. Sm-Co hard magnetic nanoparticles prepared by surfactant-assisted ball milling. **Nanotechnology**, v. 18, p. 1-4, 2007.

ZENG,Q.; XIAO, Y.F.; DONG, S.Z.; LIU, X.B.; QIU, B.Q.; ZHANG, Z.Y.; WANG, R.. Influence of milling conditions on magnetic properties of Nd(Fe,Mo)<sub>12</sub>N<sub>x</sub> compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 321-324, 1999.

ZHENG, L.; CUI, B.; AKDOGAN, N.G.; LI, W.; HADJIPANAYIS, G.C.. Influence of octanoic acid on SmCo<sub>5</sub> nanoflakes prepared by surfactant-assisted high-energy ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, p.391–394. 2010.

ZHENG, L.; CUI, B.; HADJIPANAYIS, G.C.. Effect of different surfactants on the formation and morphology of SmCo<sub>5</sub> nanoflakes. **Acta Materialia**, v. 59, p. 6772-6782, 2011.

## 8 – TRABALHOS PUBLICADOS

SANTOS, P.B.; SILVA, S.C.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.. Effect of variables the HDDR processing on magnetic properties and microstructure in permanent magnets based on Pr-Fe-B. *Materials Science Forum*, v. 660, p. 302-307, 2010.

SANTOS, P.B.; SILVA, S.C.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H.. The effect of surfactant addition on high-energy milling upon the magnetic properties and microstructure of the Pr-Fe-B HDDR magnetic powders. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão, SP.