

Glécilla Colombelli de Souza Nunes

Influência dos parâmetros da moagem de alta energia na (micro)estrutura e nas propriedades magnéticas e hiperfinas do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B com e sem adição de ferro Influência dos parâmetros da moagem de alta energia na (micro)estrutura e nas propriedades magnéticas e hiperfinas do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B com e sem adição de ferro

> Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora.

Orientador: Andrea Paesano Jr.

Maringá-PR 2019

## Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

N972i	Nunes, Glécilla Colombelli de Souza Influência dos parâmetros da moagem de alta energia na (micro)estrutura e nas propriedades magnéticas e hiperfinas do composto Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B com e sem adição de ferro / Glécilla Colombelli de Souza Nunes Maringá, 2019. 130 f. : il. (algumas color.)
	Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.
	<ol> <li>Imãs permanentes. 2. Moagem de alta energia.</li> <li>Raios X - Difração. 4. Magnetização. 5.</li> <li>Espectroscopia Mössbauer. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.</li> </ol>
	CDD 23.ed. 530.412

Síntique Raquel de C. Eleuterio - CRB 9/1641

## Glécilla Colombelli de Souza Nunes

## Influência dos parâmetros da moagem de alta energia na (micro)estrutura e nas propriedades magnéticas e hiperfinas do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B com e sem adição de ferro

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora.

Aprovado em: Maringá, 09 de maio 2019.

#### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Antonio Marcos Helgueira de Andrade Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mariella Alzamora Camarena Universidade Federal do Rio de Janeiro – Duque de Caxias

> Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. José Roberto Dias Pereira Universidade Estadual de Maringá

#### Agradecimentos

Há tantas pessoas que contribuíram para o bom andamento desta pesquisa e que tiveram um impacto significativo na minha vida que seria simplesmente impossível agradecer a todas aqui.

Agradeço ao meu companheiro de vida, Marcos Vinicius, pela paciência e pelas palavras de conforto durante esta trajetória. Obrigada por apoiar-me na decisão de fazer um doutorado sanduiche, mesmo sabendo que isso acarretaria em meses sem estarmos fisicamente um ao lado do outro.

À Maria que mesmo no meu ventre me dá força e coragem para enfrentar este e os próximos desafios que virão.

À toda minha família, em especial, aos meus pais – Angelo e Gleris - e minhas irmãs - Priscilla e Glerian - por serem minha base. Aos meus padrinhos Elenice e Franco pelo suporte durante essa caminhada.

Ao Andrea Paesano, meu orientador de tese. Ao Olivier Isnard que me acolheu no Institut Néel e compartilhou comigo seu conhecimento. Ao Hidetoshi (IPEN) por sempre disponibilizar tempo para troca de conhecimento, experiência e medidas. À Sabrina Nicolodi (UFRGS) pela disposição em nos ajudar a realizar medidas de magnetização no VSM. E a todos do laboratório MATESP.

#### RESUMO

Nesta tese caracterizamos amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>B e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + 10 %  $\alpha$ -Fe, sendo que neste último caso duas misturas foram utilizadas, cada qual com um "tipo" de ferro (Fe1 e Fe2). O Fe1, que é o ferro como recebido da indústria, apresentou tamanho médio de cristalito de 128 nm e o Fe2, ferro pré-moído com alta energia no laboratório MATESP, 40 nm. O composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B foi produzido por fusão a arco, seguido de tratamento térmico de 950 °C / 72 h, ambos sob atmosfera inerte (Ar). Na sequência, esse composto foi submetido a moagens em diferentes meios (úmido e seco) em um moinho do tipo planetário. Para a moagem úmida, utilizamos como solventes o ciclohexano e o heptano. As demais condições de moagens aplicadas foram: 350 rpm / RMPB 30:1 / 3, 6, 12 e 24 horas e 500 e 600 rpm / RMPB 10:1 / 6 horas. As amostras foram caracterizadas estruturalmente e morfologicamente por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, e quanto às propriedades magnéticas e hiperfinas, via técnicas de magnetometria e espectroscopia Mössbauer em 57Fe, respectivamente. Na difração de raios X da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão, isto é, sem moagem, foram identificados os planos característicos da fase principal desses materiais, isto é, a fase 2:14:1 (estrutura tetragonal e grupo espacial:  $P4_2/mnm$ ) e uma quantidade mínima de ferro residual (grupo espacial: Im-3m). Para as amostras submetidas à moagem úmida e seca verificou-se um alargamento dos picos devido à uma possível redução do tamanho de grão e amorfização da fase 2:14:1. Nas micrografias obtidas para as amostras moídas a seco e em meio úmido observou-se uma diminuição do tamanho das partículas, conforme o aumento do tempo de moagem. A análise via espectroscopia Mössbauer foi importante na identificação de fases tipo Fe-B presentes nas amostras submetidas ao processo de moagem, e que não haviam sido identificadas pela técnica de difração de raios X. As técnicas de magnetometria tiveram como objetivo medir os valores das magnetizações de saturação e remanente e de campo coercivo, através de curvas de magnetização por campo aplicado. Estas curvas revelaram que com o aumento do tempo de processamento há uma diminuição no valor da magnetização de saturação, para ambos os meios de moagem, e que os maiores valores obtidos para  $H_c$  e  $M_r$  foram para a amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão moída com o ferro.

**Palavras-chave:** Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, moagem de alta energia, difração de raios X, magnetização e espectroscopia Mössbauer.

#### ABSTRACT

In this work, we have characterized samples of  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $Nd_2Fe_{16}B$  and  $Nd_2Fe_{14}B + 10$ % wt.  $\alpha$ -Fe, and in the latter case, two mixtures were used, each one with a "type" of iron (Fe1 and Fe2). The Fe1, which is iron as received from industry, had a crystallite mean size of 128 nm and Fe2, high energy milled iron in the MATESP laboratory, 40 nm. The Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B intermetallic compound was prepared by arc-melting, followed by heat treatment at 950 °C / 72 h, both of them under inert atmosphere (Ar). Subsequently, this mixture was high-energy milled in a planetary type mill. For wet milling, we use cyclohexane and heptane as solvents. The other milling conditions applied were 350 rpm / RMPB 30: 1/3, 6, 12 and 24 hours and 500 and 600 rpm / RMPB 10: 1 / 6 hours. The samples were structurally characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, as well as magnetic and hyperfine properties, using magnetometer techniques and Mössbauer spectroscopy in <sup>57</sup>Fe, respectively. In the diffractogram of the standard Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sample, the main phase characteristic plans (tetragonal structure and special group:  $P4_2/mnm$ ) and a minimal amount of residual iron (spacial group: Im-3m) were found. For the samples subjected to the wet-milling and dry-milling it was detected an enlargement of the peaks due to a possible grain size reduction and amorphization of the 2:14:1 phase. In the micrographs obtained for the dry-milled and wet-milled samples, a decrease in particle size was observed as the milling time increased. The analysis by Mössbauer spectroscopy was important in the identification of the phases present in the samples submitted to the milling process, and these phases were not identified by X-ray diffraction. The aim of the magnetometry techniques was to measure the values of the saturation and residual magnetization and the coercive field using the magnetization versus applied magnetic field curves. These curves showed that when the processing time increases, the saturation magnetization values decrease for both the wet and dry-milling conditions, and that the highest values of H<sub>c</sub> and M<sub>r</sub> were obtained from the standard sample milled with iron.

**Keywords:** Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, high-energy ball milling, X-ray diffraction, magnetization and Mössbauer spectroscopy.

# Sumário

CA	PÍTULO 1	. 10
Int	rodução	. 10
CA	PÍTULO 2	. 15
Rev	visão bibliográfica	. 15
2	.1 Exchange-spring em nanocompósitos magnéticos	. 15
2	.2 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	. 21
	2.2.1 Estrutura cristalina	21
	2.2.2 Diagrama de fase	24
	2.2.3 Propriedades hiperfinas	27
2	.3 Desenvolvimento histórico dos sistemas Nd-Fe-B	. 32
2	.4 Moagem de alta energia	. 38
	2.4.1 Nomenclatura	38
	2.4.2 Tipos de Moinhos e o processo de moagem	39
	2.4.3 Meios de moagem	40
CA	PÍTULO 3	. 43
Mé	todos experimentais e técnicas de caracterização	. 43
3	.1 Preparação do composto Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	. 43
	3.1.1 Grupo 1	44
	3.1.2 Grupo 2	45
	3.1.3 Grupo 3	47
3	.2 Técnicas de caracterização	. 48
	3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)	48
	3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
	3.2.3 Magnetização via extração axial e por amostra vibrante	49
	3.2.4 Balança termomagnética do tipo Faraday	50
	3.2.5 Espectroscopia Mössbauer	51
CA	PÍTULO 4	. 54
Res	sultados e discussão	. 54
4	.1 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B padrão	. 54
4 s	.2 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B padrão: efeitos da velocidade de rotação e do tempo de moagem em mei eco	<b>0</b> . 60
4	.3 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B padrão: efeitos do tempo e do meio de moagem	. 73
	Conclusões parciais do Grupo 1	. 88
	.4 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B + Fe1: moagens secas	. 89
4	.5 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B + Fe <sup>2</sup> : moagens secas	. 98
	$\sim$	

4.6 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B + Fe1:2 - moagem com ciclohexano	105
Conclusões parciais do Grupo 2	108
4.7 (Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B + Fe) <sub>FT</sub> : moagens secas	109
Conclusões parciais do Grupo 3	119
Conclusões Gerais	121
Apêndice	123
Referências	128

## Introdução

Ímãs permanentes são ligas ou compostos conformados em peças rijas, de maneira a produzir um intenso e estável fluxo de campo magnético em determinado volume do espaço, sem a necessidade da passagem de uma corrente elétrica em um solenoide para manter o campo magnético. Eles são aplicados em um grande número de equipamentos, como tubos de micro-ondas, memória de computadores e aplicações na área médica, como nas imagens de ressonância magnética [1]. A tecnologia de fabricação de ímãs está em constante desenvolvimento e, de acordo com o relatório de análise de crescimento da Global Market Insights, Inc. [2], o mercado de ímãs permanentes deve gerar uma receita de mais de US\$ 19 bilhões até 2024, com uma taxa de crescimento anual de mais de 9 %.

O desempenho de um ímã permanente depende do material magnético utilizado – cerâmico ou metálico; em geral, ferromagnético – e do processo de conformação dos corpos imantados. A figura de mérito dos ímãs permanentes é chamada de produto energético máximo – (BH)<sub>max</sub> - que é definido como o retângulo de maior área inscrito no segundo quadrante da curva de histerese em um gráfico de fluxo magnético (B), em função da intensidade de campo magnético aplicado (H). Esta grandeza é considerada a principal figura de mérito de um ímã permanente [1]. Aliás, através do (BH)<sub>max</sub> podemos observar o desenvolvimento histórico dos ímãs permanente, ver figura 1 [3]. Nessa figura, observa-se que os primeiros ímãs de terras raras foram desenvolvidos na década de 60 (ímãs de Sm-Co) e que, com a chegada desses novos materiais, ocorreu um avanço no processo de miniaturização de dispositivos em geral. Aliás, ímãs fabricados com elementos terras raras são também chamados de "ímãs de alto desempenho", por possuírem altos valores de (BH)<sub>max</sub> são os de Nd-Fe-B (~ 480 kJ/m<sup>3</sup>) e também são os mais estudados pela comunidade científica.



Figura 1: Desenvolvimento histórico dos ímãs permanentes em função do (BH)<sub>max</sub> [3]

Os ímãs de Nd-Fe-B podem ser classificados em três tipos de acordo com a quantidade de neodímio (Nd) [4, 5]:

- I. Ímãs com alto teor de Nd (por exemplo: Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>), nos quais o alto teor do elemento terra rara separa os cristalitos por uma fina camada de uma fase paramagnética rica em Nd;
- II. Ímãs estequiométricos, isto é, ímãs com a composição Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, em que não há uma segunda fase entre os cristalitos, como ocorre nos ímãs ricos em Nd;
- III. Ímãs com "baixo" teor de Nd, nos quais existe uma mistura de duas fases, uma magneticamente dura (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) e outra magneticamente macia (α-Fe, FeCo ou Fe<sub>3</sub>B).

Essa última categoria de ímãs de Nd-Fe-B é também conhecida por ímãs *exchange-spring*, em que as duas fases magnéticas existentes se acoplam via interação de troca, podendo apresentar alta remanência e alto valor de campo coercivo [1, 5]. Entretanto, a produção dos ímãs *exchange-spring* ainda proporciona à ciência grandes desafios, pois, para que ocorra uma interação de troca efetiva entre as fases magnéticas dura e macia, algumas condições microestruturais de difícil obtenção devem ser contempladas. Por exemplo, as duas fases devem estar uniformemente distribuídas entre si e serem

nanoestruturadas, com tamanhos de grão da fase macia da ordem de 10 nm. Essas condições definem fortemente as boas propriedades magnéticas desta categoria de ímãs [5, 6].

O investimento em pesquisas sobre materiais magnéticos baseados em terras raras justifica-se no fato de que ímãs permanentes de alto desempenho são componentes cruciais em muitos dos dispositivos atuais, desde limpadores de para-brisas e *smartphones* a motores elétricos para indústrias automobilísticas e geradores eólicos [7]. Nos dois últimos casos, em especial, a utilização de ímãs permanentes de Nd-Fe-B tem aumentado e tende a crescer ainda mais nas próximas décadas. Estima-se que em 2040 os veículos elétricos representem 1/3 da frota mundial. Portanto, ao considerar que, em média, 1 kg de ímãs permanentes de Nd-Fe-B são utilizados nos motores, a demanda será de 150 mil toneladas desses materiais só para a aplicação em 2050 [8].

Vale ressaltar que o governo francês apresentou, em julho de 2017, um Plano Climático, no qual fixou o fim da venda de veículos que utilizam gasolina e diesel em 2040. O objetivo do governo é reduzir a poluição do ar, as mudanças climáticas e a dependência do petróleo [8]. Outros países como Holanda, Noruega e Reino Unido também caminham para a extinção dos veículos movidos a combustíveis fósseis, investindo, portanto, cada vez mais, em veículos elétricos. Outro exemplo de investimento nesse setor foi o surgimento, em 2003, da empresa Tesla, cuja frota de veículos é 100% elétrica e, somente no ano de 2017, produziu mais de 100 mil veículos. No Brasil, contudo, com base nos dados dos Registros Nacionais de Veículos Automotores, a venda de veículos elétricos ainda é muito pequena. A consultoria Accenture Strategy publicou um estudo para avaliar as oportunidades e os desafios da implementação dos veículos elétricos no Brasil e, de acordo com o levantamento, o mercado brasileiro tem potencial para vender 150 mil unidades de carros elétricos por ano. No entanto, para alcançar tal potencial, o Brasil precisa investir também na fabricação de motores elétricos, produção de baterias, inversores de potência e infraestrutura de recargas, além de ter, inicialmente, um incentivo governamental - como a redução de impostos sobre esses veículos [9].

Já a produção de geradores eólicos para aplicação em energia limpa tem aumentado a cada ano no Brasil. Vale ressaltar que, de acordo com o Boletim Anual de Geração Eólica 2017, no final de 2016, a participação das usinas eólicas no Brasil foi de 7,12 %. Em função desse crescimento, para atender ao crescimento da utilização da energia eólica, o Brasil conta com a presença, cada vez mais ativa, nos diferentes ramos que integram a cadeia de fornecimento de equipamentos para esse tipo de energia, por exemplo, fábricas de palas, turbinas, torres, controles eletrônicos, geradores, entre outras. Assim, devido à alta dependência da tecnologia atual em relação a ímãs permanentes de terras raras, diferentes metodologias têm sido estudadas e desenvolvidas, objetivando melhorar o desempenho ou reduzir o custo dos mesmos (normalmente alto, devido ao elemento terra rara).

Neste sentido, esse trabalho foi dirigido ao estudo e desenvolvimento de um material magnético à base de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B com a expectativa de preparar-se um ímã *exchange-spring* (tipo III, acima apontado). Para tal, optou-se pelo processo de moagem de alta energia como rota de síntese, pois ela induz a redução do tamanho de grãos (cominuição) nos materiais moídos, bem como o contato em nível atômico entre as fases da mistura. Em princípio, o processo produziria uma interação de troca efetiva entre a fase 2:14:1 e o  $\alpha$ -Fe (isto é, uma interação *exchange-spring*), refletindo-se em "altos" valores de campo coercivo e remanência.

#### Os objetivos do presente trabalho são:

1. Caracterizar as propriedades estruturais e magnéticas do composto  $Nd_2Fe_{14}B$ , da liga  $Nd_2Fe_{16}B$  (composição nominal) e da mistura de  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe, quando submetidos à moagem de alta energia.

2. Estudar o efeito da variação sistemática nas condições da moagem de alta energia (velocidade de rotação, tempo de moagem, razão massa pó / massa bola e o meio de moagem) e do "tipo" de ferro metálico utilizado na mistura da fase magnética dura + fase magnética macia, sobre as propriedades estruturais e magnéticas.

Para alcançar tais objetivos, as amostras são caracterizadas estruturalmente, por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, e quanto às propriedades magnéticas e hiperfinas, via técnicas de magnetização e espectroscopia Mössbauer, respectivamente. O objetivo da técnica de difração de raios X é identificar a presença da fase principal 2:14:1 e de demais fases que podem surgir devido à moagem. A microscopia eletrônica de varredura visa a caracterização morfológica desses materiais. A técnica de espectroscopia Mössbauer tem como objetivo auxiliar na identificação das fases presentes nas amostras submetidas ao processo de moagem. Neste trabalho, esta

técnica será extensivamente aplicada, por ser particularmente adequada à identificação de compostos contendo ferro, inclusive os nanoestruturados. Além disso, comporá um quadro de resultados originais, posto que no início desta tese eram poucos os espectros Mössbauer reportados, respectivos a amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sistematicamente moídas com alta energia. Por fim, a magnetometria tem como objetivo medir os valores das magnetizações de saturação e remanente e de campo coercivo, através de curvas de magnetizações por campo aplicado, nas amostras preparadas. Particularmente, será acompanhada a variação desses parâmetros magnéticos segundo cada condição de moagem de alta energia, cuja expectativa é de maximizar H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> dos pós resultantes. Embora (BH)<sub>max</sub> de um ímã permanente dependa do processo final de conformação, que pode envolver compactação, sinterização e orientação dos domínios magnéticos, esperase que altos valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> dos pós precursores contribuam decisivamente para a principal propriedade magnética da peça imantada.

Com o objetivo de dar subsídios ao leitor dessa tese, no Capítulo 2 são apresentados os principais conceitos sobre interação de troca *exchange-spring* e alguns elementos históricos que circunstanciaram o desenvolvimento dos ímãs permanentes de Nd-Fe-B, assim como uma revisão da literatura sobre as propriedades estruturais e hiperfinas do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. O Capítulo 3 apresenta os materiais utilizados nessa pesquisa, o método de preparação das amostras e as respectivas técnicas de caracterização. O Capítulo 4 é destinado à apresentação dos resultados experimentais obtidos e às análises e discussões acerca dos dados. Por fim, no Capítulo 5 são pontuadas as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento da pesquisa.

Este trabalho fez parte do projeto de pesquisa <u>Síntese por moagem de alta energia</u> de nanoestruturas magnéticas baseadas em terras raras e sua aplicação na fabricação de <u>imãs permanentes de alto desempenho,</u> financiado pelo CNPq (Edital Universal processo Nº 461567 / 2014 – 8, concluído em novembro / 2018).

## Revisão bibliográfica

Este segundo capítulo traz uma sucinta revisão bibliográfica sobre as principais características da interação de troca *exchange-spring*, a qual ocorre em alguns tipos de nanocompósitos de Nd-Fe-B. São abordadas as propriedades estruturais e hiperfinas do composto cristalino Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, que é a fase principal dos ímãs permanentes de Nd-Fe-B e, por conseguinte, a base para toda uma série de novos materiais magnéticos. Por fim, é realizado um breve desenvolvimento histórico sobre os sistemas de Nd-Fe-B e sobre a técnica de moagem de alta energia.

#### 2.1 Exchange-spring em nanocompósitos magnéticos

Kneller e Hawig, no artigo nomeado *The Exchange-Spring Magnet: A new material principle for permanent magnets* [6], desenvolveram um modelo teórico para os ímãs permanentes de materiais compósitos com duas fases devidamente dispersas e que interagem mutuamente via interação de troca. Uma dessas fases é magneticamente dura e possui alta anisotropia, o que proporciona um elevado campo coercivo, tal fase foi denominada, pelos pesquisadores no artigo, de fase-m. A segunda fase é magneticamente macia e possui alta magnetização de saturação (M<sub>s</sub>), chamada de fase-k pelos autores. As duas fases ao se acoplarem via interação de troca formam um material que apresenta, simultaneamente, alta remanência e elevada temperatura de ordenamento magnético. Portanto, a interação de troca entre as fases m e k permite que a resistência de magnetização da fase dura "segure" os momentos magnéticos da fase macia. Logo, se o ímã possuir uma microestrutura em que as duas fases estejam em contato via interação de troca, será possível produzir um material com as melhores características de cada fase, gerando um imã permanente de alto desempenho. A figura 2 apresenta um esquema sobre a interação das duas fases.



Figura 2: Esquema sobre a interação entre as fases dura *(hard)* e macia *(soft)* para a produção de ímãs permanentes de alta performance do tipo *exchange-spring*. Adaptado da ref. [10]

O tratamento teórico que Kneller e Hawig [6] propõem mostrar que é possível esperar, desse sistema, um alto produto energético (BH)<sub>máx</sub> e uma curva de desmagnetização reversível. Em seu trabalho, eles estimam as dimensões críticas das fases m e k para que ocorra o acoplamento magnético e discorrem sobre como deve ser a microestrutura ideal para o material. Para isso, os pesquisadores consideram, nas deduções, que a anisotropia magnetocristalina deve ser uniaxial em ambas as fases e com os eixos fáceis de magnetização paralelos ao eixo Z e perpendiculares ao eixo X.

A expressão padrão utilizada para o cálculo da espessura de uma parede de domínio de 180° em equilíbrio é dada por [6]:

$$\delta_0 = \pi \left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}},\qquad(1)$$

em que A é uma constante da ordem de  $10^{-11} \frac{J}{m}$  em temperatura ambiente e depende da temperatura de Curie ( $T_c$ ) e K representa a constante de anisotropia magnetocristalina. Ao considerar que a espessura da parede de domínio da fase-m (fase macia) é muito maior que da fase-k (fase dura), pois os valores de K são maiores que os da fase-k para a fase-m, teremos:

$$\delta_{0\mathrm{m}} \gg \delta_{0\mathrm{k}} \,. \tag{2}$$

O acoplamento via interação de troca entre as fases m e k conduz ao mecanismo de magnetização ilustrado na figura 3, quando a espessura da parede (representada pela

letra b) das duas fases correspondem a  $b_m \approx \delta_{0m}$  e  $b_k \approx \delta_{0k}$ . Ao partir do estado de remanência, como mostrado na figura 3(a), um campo desmagnetizante é aplicado na direção oposta do eixo de fácil magnetização (direção +Z), o que conduz a alterações na direção dos momentos magnéticos da fase magneticamente macia (fase-m), formando duas paredes de 180° (figura 3(b)). Quando o campo desmagnetizante aumenta, figuras 3(c) e (d), as paredes são comprimidas de forma reversível contra as fronteiras da fase magneticamente dura (fase-k). Esse processo continua até que, em um certo campo crítico  $H_{n0}$ , as paredes eventualmente penetrem na fase magneticamente dura, conduzindo a uma inversão irreversível da magnetização em ambas as fases, m e k.

De acordo com os pesquisadores Kneller e Hawig [6], a espessura crítica da fasem ( $b_{cm}$ ) depende da intensidade do acoplamento magnético da fase macia e da constante de anisotropia magnética da fase dura por meio da relação:

$$b_{cm} \simeq \pi \left(\frac{A_m}{2K_k}\right)^{\frac{1}{2}}$$
, (3)

Com  $A_m = 10^{-11} \frac{J}{m} e K_k = 2x 10^6 \frac{J}{m^3}$ , a largura crítica da fase-m será de, aproximadamente,  $b_{cm} = 5 nm$ .

Ao contrário da fase m, a espessura crítica da fase-k não pode ser encontrada teoricamente. Para fins práticos, os autores consideram  $b_{ck}$  como aproximadamente igual à espessura da parede de equilíbrio na fase-k, isto é:

$$b_{ck} \simeq \delta_{0k} = \pi \left(\frac{A_k}{K_k}\right)^{\frac{1}{2}},\tag{4}$$

como foi assumido inicialmente. Uma vez que  $A_k < A_m$  devido à temperatura de Curie ser geralmente mais baixa para a fase magneticamente dura, resulta que  $b_{ck}$  tem, aproximadamente, a mesma magnitude de  $b_{cm}$ , portanto:

$$b_{ck} \simeq b_{cm}$$
, (5)



Figura 3: Representação esquemática do arranjo dos momentos magnéticos com o aumento do valor do campo desmagnetizante em um material com duas fases magnéticas m e k acopladas via interação de troca [6]

De acordo com Kneller e Hawig [6], a microestrutura ideal, para se obter a melhor combinação das propriedades magnéticas das fases m e k, deve consistir em grãos da fase dura precipitados de forma homogênea sobre uma matriz da fase macia, e ambas com grãos da ordem de dezenas de nanômetros.

As curvas de histerese características correspondentes aos processos de desmagnetização descritos acima, para duas espessuras diferentes da fase-m, estão ilustradas na figura 4.



Figura 4: Ilustrações das curvas de desmagnetização M(H) típicas de: (a) ímã permanente do tipo *exchange-spring* com  $b_m = b_{cm}$ ; (b) como (a), porém com diferentes microestruturas,  $b_m \gg b_{cm}$ ; (c) material convencional formado por uma única fase ferromagnética; e (d) material formado por uma mistura de fase dura e macia não acopladas via interação de troca [6]

Observa-se que, apesar de não existir linearidade nas curvas de histereses, determinadas porções das curvas de desmagnetização são reversíveis, como ilustrado nas figuras 4(a) e (b). Devido a esse comportamento magnético específico e razoavelmente atípico, de alguma forma parecido com uma mola mecânica, tais ímãs foram denominados como: ímãs permanentes "exchange-spring" (cuja tradução pode ser: interação do tipo mola). A notável reversibilidade desses ímãs, em conjunto com a alta remanência e a elevada coercividade, diferencia-os dos ímãs permanentes convencionais em que as curvas de desmagnetização refletem essencialmente a distribuição dos campos de inversão e são, por conseguinte, irreversíveis (figura4(c)). Com o fito de ilustrar tais características, algumas curvas "*recoil*" estão representadas nas figuras 4(a)-(c). Essas curvas são obtidas após se reduzir o campo a zero e aumentá-lo novamente para diferentes pontos ao longo da curva de desmagnetização. De acordo com a forma geral da curva de desmagnetização M(H), é possível afirmar que, a partir do mecanismo de *exchange-spring*, uma microestrutura ótima ( $b_m \simeq b_{ck}$ ) levará a uma curva M(H) convexa

"normal", figura 4(a), entre  $Mr \in M = 0$ , similar à curva de um imã convencional (vide figura 4(c)). Por outro lado, uma microestrutura em que  $b_m \gg b_{ck}$ , proporciona a curva de desmagnetização um formato muito característico, sendo esta côncava desde valores baixos de campo de desmagnetização até o valor de saturação na direção oposta (figura 4(b)). De qualquer forma, a interação de troca entre as fases k e m produz uma curva de desmagnetização, cuja forma é idêntica à de um material uniforme, que não exibe nenhuma indicação de presença de duas fases com durezas magnéticas extremamente diferentes. Para um imã composto por duas fases, uma dura e outra macia que não estejam acopladas via interação de troca, a curva de desmagnetização está ilustrada da figura 4(d).

Para Kneller e Hawig [6], a condição essencial para a microestrutura de tais materiais é uma dispersão fina e regular das duas fases (dura e macia) em uma escala de 10 nm ( $b_{ck} \simeq b_{cm} \simeq 5 nm$ ) que ocorra a interação de troca entre as fases. Os pesquisadores discutem, em seu artigo [6], dois exemplos para a verificação da teoria proposta por eles.

A fase metaestável supersaturada Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> foi obtida via cristalização de duas ligas precursoras amorfas – Nd<sub>3,8</sub>Fe<sub>77,2</sub>B<sub>19</sub> (liga A) e Nd<sub>3,8</sub>Fe<sub>73,3</sub>B<sub>18</sub>Si<sub>1,0</sub>V<sub>3,9</sub> (liga B). Na liga A, quase que, de forma imediata, após a cristalização, a fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> decompõese, primeiramente e na maior parte, em Fe<sub>3</sub>B e  $\alpha$ -Fe (fases macias) e, após um aquecimento em temperaturas mais elevadas, em Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (fase dura). De acordo com os autores, a formação das fases Fe<sub>3</sub>B e  $\alpha$ -Fe proporciona a supersaturação de neodímio nas regiões restantes da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, de forma a favorecer a transformação dessas regiões em Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Além disso, as três fases podem ser cristalograficamente coerentes quando todas elas se desenvolvem a partir de uma matriz de fase cristalina Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> comum. Portanto, a cristalização primária, a partir da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, é essencial, pois esta será a única de todas as fases envolvidas capaz de dissolver grandes quantidades de neodímio, de tal modo que a fase dura Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B possa precipitar de forma homogênea na matriz Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, que é uma fase magnética macia.

No caso da liga B, o silício (Si) e o vanádio (V) impedem a formação das fases macias Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> e  $\alpha$ -Fe. Após o recozimento da liga B por 10 minutos a 675 °C, a fase dura Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B é precipitada na matriz Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> e somente um pouco de Fe<sub>3</sub>B é detectável nesta etapa. Durante a solubilização desta liga (715 °C / 10 min.), a quantidade de Fe<sub>3</sub>B e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B aumentam, mas ainda não é detectado o  $\alpha$ -Fe. Somente após a solubilização, a fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> desaparece completamente e se forma  $\alpha$ -Fe de modo que a liga B consiste agora nas mesmas fases que a liga A. De forma sucinta, o desenvolvimento da liga começa com a precipitação da fase dura (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) na matriz macia Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> e, em seguida, a matriz de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> empobrece-se de neodímio e decompõe-se gradualmente em Fe<sub>3</sub>B e  $\alpha$ -Fe. A liga A se desenvolve a partir da decomposição das fases macias (Fe<sub>3</sub>B e  $\alpha$ -Fe), aumentando a concentração de neodímio nas regiões restantes da fase matricial Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> até as regiões se transformarem na fase dura (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B), ou seja, a fase formada na liga A não surge de um precipitado primário da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, mas do restante de neodímio após a decomposição do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> em Fe<sub>3</sub>B e  $\alpha$ -Fe. Assim, os estados finais são iguais em ambas as ligas, isto é, a matriz magneticamente macia se torna muito fina com inclusões da fase dura distribuídas de forma homogênea. Por fim, os pesquisadores mostram que ambas as ligas, A e B, exibem as propriedades magnéticas características previstas pela teoria proposta.

Outros pesquisadores também têm buscado compreender o comportamento magnético dos ímãs nanocristalinos por meio de modelos teóricos, isto é, como as dimensões, as frações volumétricas e a geometria das fases dura e macia afetam as propriedades magnéticas com o objetivo de melhorar o processo de fabricação e, consequentemente, a performance desses materiais. Por exemplo, Skomski e Coey [12] exploraram a teoria de filmes finos acoplados via interação de troca, em que previram que um produto energético para a liga Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>/Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> de 120 MGOe (cerca de três vezes o de ímãs permanentes comercialmente disponíveis) poderia ser atingido por meio do mecanismo *exchange-spring* em ímãs permanentes nanoestruturados.

#### 2.2 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

Como mencionado, a fase 2:14:1 é a fase matricial dos ímãs permanentes à base de Nd-Fe-B, portanto, nas seções seguintes será abordado, de forma sucinta, as propriedades estruturais e magnéticas (hiperfinas) dessa fase.

#### 2.2.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalográfica do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, determinada por meio das técnicas de difração de nêutrons e raios X é tetragonal com grupo espacial  $P4_2/mnm$  [13]. Na figura 5(a), há uma ilustração da célula unitária do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e das posições ocupadas pelos átomos na estrutura cristalina. São 68 átomos por célula unitária, sendo que o ferro

ocupa seis sítios cristalográficos distintos denotados por (seguindo a notação de Wyckoff) 16k<sub>1</sub>, 16k<sub>2</sub>, 8j<sub>1</sub>, 8j<sub>2</sub>, 4e e 4c. O neodímio ocupa os sítios 4f e 4g e o boro um único sítio denotado por 4g. Já a figura 5(b) exibe a coordenação dos átomos de boro na estrutura cristalina do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Cada átomo de boro ocupa o centro de um prisma trigonal formado por três átomos de ferro mais próximos e os três vizinhos próximos abaixo do plano basal (ou em  $z = \frac{1}{2}$ ). Na figura 5(a), também é possível observar que cada célula unitária do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B consiste em uma estrutura de repetição de 8 camadas perpendiculares ao eixo c.

A figura 6 [14] mostra as relações espaciais entre as várias camadas do composto  $Nd_2Fe_{14}B$ . Todos os átomos de neodímio e boro residem nos planos z = 0 e  $z = \frac{1}{2}$ , sendo que somente 4 dos 56 átomos de ferro residem nos planos citados, ver figura 6(a). Na figura 6(b) observa-se que os sítios Fe (k1), Fe (k2), Fe (j1) e Fe (e) compreendem duas matrizes hexagonais levemente distorcidas, rotacionadas em ~ 30° uma em relação à outra; nesta mesma figura, vê-se uma rede de átomos de Fe (j2) localizadas acima ou abaixo dos centros dos hexágonos nas camadas vizinhas. Já na figura 6(c) nota-se a coordenação triangular dos átomos de Fe (j2) e de cada uma das camadas hexagonais. As informações das ocupações cristalográficas dos sítios e suas respectivas coordenadas estão dispostas na tabela 1 [15].



Figura 5: Representação esquemática (a) célula unitária tetragonal do  $Nd_2Fe_{14}B$  (grupo espacial  $P4_2/mnm$ ), (b) prisma trigonal contendo o átomo de boro na estrutura do  $Nd_2Fe_{14}B$  [13]



Figura 6: (a) Projeção do plano basal e da primeira camada de átomos de ferro ( $z \sim 1/6$ ) do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. (b) Projeção das três camadas de ferro entre o plano basal e o z=1/2. (c) Projeção da primeira camada de ferro e das camadas vizinhas aos átomos de ferro (j2) e  $z \sim 1/4$  [14]

Átomo	Sítio	Ocupação	X	Y	Z
Nd	f	4	0,266	0,266	0,0
Nd	g	4	0,139	-0,14	0,0
Fe	$\mathbf{k}_1$	16	0,224	0,568	0,128
Fe	k <sub>2</sub>	16	0,039	0,359	0,176
Fe	j1	8	0,097	0,097	0,205
Fe	j2	8	0,318	0,318	0,247
Fe	e	4	0,5	0,5	0,113
Fe	с	4	0,0	0,5	0,0
В	g	4	0,368	-0,37	0,0

Tabela 1: Sítios atômicos, ocupações e coordenadas x, y e z para o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B obtidos através da análise de difração de nêutrons [13]

De acordo com a referência [13], as distâncias interatômicas dos átomos vizinhos Fe – Fe variam de 2,4 e 2,8 Å, que são valores característicos de sistemas de terras raras com metal de transição.

A tabela 2 [15] exibe a coordenação dos sítios de ferro, assim como o número de ferros, neodímio e boro vizinhos correspondentes àqueles sítios.

s	ítios	Ambiente dos sítios								SO SO	S		
Átomo		Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Nd	Nd	B	V°.C	Ferr	<sup>1</sup> ° TR zinhc
	S	16k <sub>1</sub>	16k <sub>2</sub>	<b>8j</b> 1	<b>8j</b> 2	<b>4</b> c	<b>4</b> e	4f	4g	4g		N° viz	Niz
Fe	16k <sub>1</sub>	2	3	1	2	1	1	1	1	1	13	10	2
Fe	16k <sub>2</sub>	3	3	1	2	1	0	1	1	0	12	10	2
Fe	8j1	2	2	1	3	0	1	1	2	0	12	9	3
Fe	8j <sub>2</sub>	4	4	3	0	0	1	1	1	0	14	12	2
Fe	4c	4	4	0	0	0	0	2	2	0	12	8	4
Fe	4e	4	0	2	2	0	1	2	0	2	13	9	2
	,	ļ	~	-									

Tabela 2: Coordenação dos sítios de ferros e seus respectivos vizinhos [15]

Nº C = número de coordenação e TR = terra rara

O difratograma característico da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B é exibido na figura 7. Os valores dos parâmetros de rede para o composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B encontrados na literatura são a = 8,80Å e c = 12,19 Å [13, 14].



Figura 7: Difratograma característico da fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (radiação Cu-Ka) [14]

## 2.2.2 Diagrama de fase

A figura 8 apresenta um diagrama de fases de equilíbrio do sistema Nd-Fe-B [16] em que é possível identificar as fases que, geralmente, estão presentes nestes materiais: • Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, frequentemente chamada de fase  $\phi$ ; é a fase magneticamente dura dos ímãs do sistema Nd-Fe-B (T<sub>c</sub> = 312 °C);

•  $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$  (em que  $\epsilon \sim 0,1$ ), também conhecida por fase  $\eta$ , trata-se da fase rica em boro que se encontra na região intergranular de  $\phi$ . A T<sub>c</sub> desta fase, é 13 K ( -256 °C), portanto, não é ferromagnética à temperatura ambiente, logo, é possível considerá-la prejudicial às propriedades magnéticas dos ímãs [17];

• Fases ricas em Nd que compreendem o Nd puro, óxidos de Nd, dentre outros.

De acordo com Burzo e Kirchmayr [16], a temperatura de fusão do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B é de, aproximadamente, 1450 °C.

A figura 9 [18] apresenta a secção vertical do diagrama de fase do sistema ternário Nd-Fe-B. Este diagrama auxilia o entendimento da formação da fase  $\phi$  nos ímãs permanentes de Nd. De acordo com a figura 9, a formação da fase  $\phi$  ocorre a partir do resfriamento da fase líquida (L). A seta  $\underline{A}$  indica a porcentagem de ferro correspondente à fase  $\phi$ . Pode ser visto no diagrama que, para composições próximas às da fase  $\phi$ , a primeira fase a se cristalizar é a  $\gamma$ -Fe coexistindo com a L. À medida que a temperatura diminui a fase  $\phi$ , forma-se por meio de uma reação peritética, ou seja, toda a fase líquida e todo o  $\gamma$ -Fe são ou deveriam ser consumidos para formar uma única fase, neste caso, fase  $\phi$ , de forma sucinta, L+  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow \phi$ . No entanto, durante essa reação, o  $\gamma$ -Fe acaba sendo aprisionado pela nova fase ( $\phi$ ), isolando-a da L. A reação prossegue com a difusão dos átomos de Nd, Fe e B por meio da fase  $\phi$ . Porém, a velocidade de difusão dos átomos é baixa, o que faz com que a reação não se complete e continue restando  $\gamma$ -Fe, que, com o resfriamento, transforma-se em  $\alpha$ -Fe.



Figura 8: Diagrama de fase em equilíbrio do sistema Nd-Fe-B. Adaptado da ref. [16]

Assim, a preocupação em se evitar a fase  $\alpha$ -Fe nos ímãs permanentes de Nd-Fe-B justifica a escolha da composição inicial de muitas ligas serem Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>. No diagrama de fase da figura 9 a proporção de ferro correspondente a essa fase está representada pela seta **B**. Pode-se observar que o Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> se forma apenas a partir da fase líquida (L  $\rightarrow \phi$ ). Logo, a fase  $\phi$  é a primeira fase sólida a se formar coexistindo apenas com o líquido. Com a diminuição da temperatura, a solidificação passa pelas seguintes reações: L  $\rightarrow \phi$  +  $\eta$  e a solidificação se completa a partir de 650 °C com as fases sólidas finais  $\phi$ ,  $\eta$  e Nd.

Alguns ímãs permanentes de Nd-Fe-B com baixos teores de Nd (por exemplo, Nd<sub>4</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>18</sub>) reportam a fase Fe<sub>3</sub>B, além das fases  $\phi$  e  $\alpha$ -Fe. Geralmente, as amostras são confeccionadas via *melt-spinning* e, em seguida, submetidas a um tratamento térmico de curta duração. Esta fase foi relatada nos ímãs permanentes nanocompósitos com baixos teores de Nd em 1988, pelos pesquisadores Coehoorn *et al.* [19].

A fase Fe<sub>3</sub>B não consta nos diagramas de fase do sistema ternário Nd-Fe-B mantendo, portanto, a coerência com o diagrama de fase de equilíbrio do sistema Fe-B. De acordo com Massalski [18], as fases de equilíbrio do sistema Fe-B são: o líquido (L); as soluções sólidas  $\delta$ -Fe (estrutura: bcc = cúbica de corpo centrado),  $\gamma$ -Fe (fcc = cúbica

de face centrada) e  $\alpha$ -Fe (bcc);  $\beta$ B (estrutura romboédrica); e os compostos intermetálicos Fe<sub>2</sub>B e FeB. Ainda de acordo com esse pesquisador, a fase Fe<sub>3</sub>B é reconhecida como uma fase metaestável que se forma abaixo de 1423 K (1150 °C).



Figura 9: Secção vertical do diagrama de fase do sistema Nd-Fe-B. Adaptado da ref. [18]

#### **2.2.3 Propriedades hiperfinas**

Desde o desenvolvimento dos ímãs permanentes do tipo Nd-Fe-B diversos estudos sobre o composto foram relatados por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) [20-24]. Os dados que podem ser extraídos pela EM a partir da determinação dos parâmetros hiperfinos são: o campo magnético (B<sub>hf</sub>), o desdobramento quadrupolar (2 $\epsilon$ ou  $\Delta$ ) e o desdobramento isomérico ( $\delta$ ).

Devido aos seis diferentes sítios cristalográficos do ferro, seis sextetos são utilizados no ajuste do espectro Mössbauer do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. De forma geral, as áreas dos seis subespectros são mantidas de acordo com a população do ferro na estrutura cristalina com razão de 16:16:8:8:4:4. A figura 10 mostra o espectro Mössbauer do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, medido e ajustado pelos autores da referência [24].



Figura 10: Espectro Mössbauer do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B medido em temperatura ambiente [24]

Abaixo é apresentado as sequências dos campos magnéticos hiperfinos para os sítios do ferro no composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B medidos por diferentes autores. Essas sequencias estão ordenadas do maior para o menor B<sub>hf</sub>.

8j2	> 16k2 > 16k1 > 4e > 8j1 > 4c	Niarchos, D. [22]
8j2	> 16k2 > 16k1 > 4e > 8j1 > 4c	Grandjean, F. et al. [26]
8j2	> 4e > 16k2 > 16k1 > 4c > 8j1	Ling, Q., Cadogan, J. M., Coey, J. M. D. [27]
8j2	> 16k2 > 16k1 > 4e > 8j1 > 4c	Long, G. J. et al. [23]
8j2	> 16k2 > 16k1 > 8j1 > 4c > 4e	Onodera, H. Fujita, A. Ymamoto, H. [20]
8j2	> 16k2 > 16k1 > 4e > 8j1 > 4c	Chaboy, J. et al. [25]

É possível reconhecer que há concordância entre os autores do fato que o sítio 8j2 é o que possui maior  $B_{hf}$ . Long e Grandjean [28] propuseram que a preferência do ferro pelo sítio 8j2 pode ser explicada pelo volume da célula de Wigner-Seitz do sítio, já que, de acordo com seu artigo, a chance de ocupação de um dado sítio é controlada pelo seu volume e pelo raio do metal. O sítio 8j2 possui o maior volume da célula de Wigner-Seitz, ou seja, de 12,70 (Å<sup>3</sup>), enquanto os demais são: 4c (12,30 Å<sup>3</sup>), 8j1 (12,11 Å<sup>3</sup>), 4e (11,83 Å<sup>3</sup>), 16 k1 (11,75 Å<sup>3</sup>) e 16k2 (11,55 Å<sup>3</sup>).

Com relação à ordem decrescente dos  $B_{hf}$  todos os autores – com exceção dos pesquisadores Ling, Q.; Cadogan, J. M.; Coey, J. M. D. e Onodera, H. Fujita; A. Ymamoto, H. – obtiveram a seguinte ordem: 8j2 > 16k2 > 16k1 > 4e > 8j1 > 4c. A discordância das sequências dos valores de  $B_{hfs}$  dos pesquisadores citados, ocorre devido

à complexidade do ajuste dos espectros do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, pois, como mencionado, existem seis locais cristalográficos diferentes para o ferro, apresentando, por exemplo, problemas na atribuição de um conjunto único de parâmetros hiperfinos para cada local. Grandjean *et al.* [26], analisa o B<sub>hf</sub> dos sítios do ferro na fase 2:14:1 com base no número e nos átomos vizinhos ao ferro. De acordo com os autores, o sítio 8j2 tem o maior número de vizinhos próximos de ferro e, portanto, possui o maior Bhf nos compostos TR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Os sítios 16k1 e 16k2 possuem 10 vizinhos de ferro próximos, mas o de 16k1 dispõe de um vizinho de boro próximo, portanto o local de 16k2 é caracterizado pelo segundo maior Bhf, e o de 16kl pelo terceiro maior. Como o sítio 4e apresenta nove vizinhos próximos de ferro, ele possui o maior Bhf dos dois componentes fracos, ou seja, 4e e 4c. Assim, o sítio 4c, que dispõe de apenas oito vizinhos próximos de ferro, apresenta o menor campo magnético hiperfino. No trabalho de Grandjean et al. [26], também se discute o alto valor da interação quadrupolar do sítio 4e. De acordo com o artigo, esse sítio tem um ambiente muito assimétrico, para o qual é esperado uma grande interação quadrupolar. Em contraste, o sítio 4c possui um ambiente eletrônico mais simétrico e, portanto, uma interação de quadrupolo menor.

Nos artigos referenciados acima, os desdobramentos quadrupolares para todos os autores foram diferentes para cada local, sendo o maior atribuído ao sítio  $8j_2$ . Nestes trabalhos, algumas restrições físicas também foram usadas durante o procedimento de ajuste, por exemplo, as intensidades dos seis subespetros do  $\alpha$ -Fe foram mantidas de acordo com a população de cada sítio (16:16:8:8:4:4).

A tabela 3 exibe um conjunto de parâmetros hiperfinos de amostras de Nd-Fe-B produzidas por diferentes meios e grupos de pesquisa, dados da ref. [22]. As observações gerais a serem extraídas desta tabela são que os sítios 16k1, 16k2 e 8j2 possuem campos magnéticos hiperfinos bem definidos, diferentemente dos campos 8j1, 4c e 4e. Os desdobramentos quadrupolares sofrem variações dependendo da técnica de produção do material, porém os maiores valores do parâmetro foram obtidos para o sítio 8j2.

Sítio	Legenda:		genda: Campos Hiperfinos (T)		QS (mms <sup>-1</sup> )	
51110	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
k2	30,7	30,67	30,7	29,9	30,7	30,6
	(0,07)	(0,1)	(-	(0,06)	(0,1)	(0,1)
			0,03)			
k1	28,6	28,77	28,6	28,6	28,5	28,8
	(0,26)	(0,25)	(-	(0,37)	(0,12)	(0,2)
			0,15)			
j2	34,1	34,66	34,4	33,7	34,5	34,3
	(0,52)	(0,60)	(-	(0,74)	(0,31)	(0,3)
			0,32)			
j1	27,7	26,4	28,8	27,4	26,0	28,0
	(0,03)	(0,05)	(-	(0,24)	(0,03)	(0,02)
			0,04)			
e	29,0	26,3	25,2	26,1	-	28,3
	(0,43)	(0,10)	(-	(0,19)	-	(0,0)
			0,02)			
c	34,7	31,3	28,3	28,3	-	26,1
	(0,75)	(0,05)	(-	(-	(-)	(0,3)
			0,91)	0,91)		

Tabela 3: Comparação de campo magnético hiperfino  $(B_{hf})$  e desdobramento quadrupolar (QS) de amostras de Nd-Fe-B fabricadas por diferentes meios. Adaptada da ref. [22]

(1)Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B fundido a arco e tratado a 1127 °C em atmosfera de argônio.

(2) Disco fino de Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>.

(3) Ímã permanente comercial.

(4) Liga produzida por *Melt Spinning* 

(5) Liga de Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>6</sub> produzida por *Melt Spinning* e tratado termicamente

(6)Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B fundido a arco e tratado a 900 °C

Muitas vezes, nos compostos baseados na fase 2:14:1, faz-se necessário o acréscimo de um dubleto no centro do espectro Mössbauer. Esse acontecimento se deve ao fato que uma ou mais fases paramagnéticas ricas em boro podem estar presente além da fase principal. Aliás, fases como  $\alpha$ -Fe e Fe<sub>n</sub>B (com  $1 \le n \le 3$ ) também podem surgir, quando o material Nd-Fe-B é submetido, por exemplo, à moagem de alta energia. Os parâmetros hiperfinos das fases  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>2</sub>B e Fe<sub>3</sub>B são apresentados na tabela 4.

Grandjean *et al.* [26] fazem uma varredura de medidas de EM entre as temperaturas de 295 a 85 K para compostos do tipo TR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Os autores ajustaram os espectros com seis sextetos. Neste artigo, os pesquisadores também mostraram a dependência do campo hiperfino, da interação quadrupolar e do *isomer shift* com a temperatura, para cada um dos seis sítios cristalográficos do ferro. Os resultados para o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B são apresentados na figura 11. De acordo com os resultados, o B<sub>hf</sub> para cada local de ferro, diminui com o aumento da temperatura, e as interações quadrupolares não sofrem grandes variações, isto é, são independentes da temperatura. A dependência da temperatura dos *isomer shifts* para os seis locais de ferro se mostra linear na figura 11.

E.	2022	Bhf	δ*	2ε
Г	ases	<b>(T)</b>	(mm/s)	(mm/s)
FeaB	Sítio A	24,0	0,17	0,05
1 C2D	Sítio B	23,2	0,17	0,01
	Sítio A	28,4	0,06	-0,01
Fe <sub>3</sub> B	Sítio B	26,5	-0,01	0,04
	Sítio C	22,1	0,08	0,02
α-F	e	33,0	0,00	0,00

Tabela 4: Propriedades hiperfinas (medidas em temperatura ambiente) das fases Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>B e α-Fe [29-31]

\* Relativo ao α-Fe.



Figura 11: Campo magnético hiperfino, interação quadrupolar e *isomer shift* referentes aos seis sítios cristalográficos do ferro no composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B medido por EM em diversas temperaturas. Figura adaptada da referência [26]

#### 2.3 Desenvolvimento histórico dos sistemas Nd-Fe-B

Com base no desenvolvimento histórico dos ímãs permanentes de terras raras, podemos classificá-los em três gerações [32]:

<u>Primeira geração</u>: trata-se dos ímãs permanentes de terras raras do tipo TRCo<sub>5</sub>, por exemplo, SmCo<sub>5</sub>, também chamados de 1:5;

<u>Segunda geração</u>: referente aos ímãs permanentes de terras raras do tipo TR<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, por exemplo, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>;

<u>Terceira geração</u>: surge com o desenvolvimento dos ímãs permanentes de Nd-Fe-B.

Atualmente, além dessas gerações de ímãs permanentes, mais duas gerações têm sido muito pesquisadas: ímãs a base de nitretos de ferro, por exemplo, Sm-Fe-N, e os ímãs nanocristalinos de terras raras (ímãs do tipo *exchange-spring*).

Os chamados ímãs nanocristalinos ou *exchange-spring* começaram a ser desenvolvidos no início da década de 80, ao considerar que um dos primeiros trabalhos desenvolvidos foi realizado por McCallum *et al.* [33]. Esses pesquisadores trabalharam com uma liga de (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B com pequenas adições de silício e de alumínio e encontraram remanência de 9 - 10 kG e 15 - 22 MGOe para o produto energético máximo.

Em 1988, os pesquisadores Clemente, Keem e Bradley [34] publicaram resultados análogos com os dos pesquisadores McCallum *et al.* O material estudado por esses pesquisadores foram ligas de Nd<sub>11-12</sub>Fe<sub>81-81,9</sub>B<sub>5,4-5,7</sub>Si<sub>0,5-1,7</sub> (% at. - porcentagem atômica) produzidas via *melt-spinning*. Eles observaram valores de remanência entre 8 - 9,3 kG e para o produto energético máximo valores próximos de 19 MGOe. Logo, Clemente, Keem e Bradley apresentam em seu artigo, hipóteses do porquê do melhoramento das propriedades magnéticas dos ímãs permanentes fabricados via *melt-spinning*. De acordo com os estudiosos, tal melhoramento das propriedades magnética intergranular e, para que essa interação ocorra, duas condições devem ser cumpridas: 1<sup>a</sup>) os grãos magnéticos devem estar em contato íntimo para maximizar a interação de troca ferromagnética entre os grãos adjacentes (isto é, não pode haver, pelo menos substancialmente, uma fase intergranular entre os cristalitos); 2<sup>a</sup>) os tamanhos dos grãos precisam estar dentro de um intervalo específico. Como visto, essas hipóteses são similares as apresentadas por Kneller e Hawig [6].

Em 1991, Manaf *et al.* [35] estudaram o efeito do tamanho do grão sobre a remanência e o campo coercivo em materiais similares aos desenvolvidos por Clemente,

Keem e Bradley. Os pesquisadores notaram que havia uma relação entre o tamanho de grão da liga Nd<sub>13,2</sub>Fe<sub>77,6</sub>B<sub>6</sub>Si<sub>1,2</sub> com as propriedades magnéticas citadas, como é plausível observar na figura 12.



Figura 12: Campo coercivo ( $_{J}H_{c}$ ) e magnetização remanente ( $M_{r}$ ) vs. tamanho de grão (nm) para a liga Nd<sub>13,2</sub>Fe<sub>77,6</sub>B<sub>6</sub>Si<sub>1,2</sub> [35]

Pode-se verificar na figura 12 que, para tamanhos de grãos menores que 40 nm, a remanência aumenta progressivamente, enquanto que o campo coercivo diminui. Para os autores, esse efeito pode ser atribuído à interação de troca entre os grãos vizinhos que sobrepujam os contornos de grãos, facilitando a reversão da magnetização e, consequentemente, provocando uma queda nos valores da coercividade, o que mostra que a condição necessária para melhorar a remanência da liga Nd<sub>13,2</sub>Fe<sub>77,6</sub>B<sub>6</sub>Si<sub>1,2</sub> é reduzir o tamanho de grão para, aproximadamente, 30 nm, pois, assim, facilitaria a interação magnética entre os grãos.

Coehoorn *et al.* [19] começaram a desenvolver e a estudar ligas cuja composição inicial fosse Nd<sub>4</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>, produzidas por meio da técnica de *melt-spinning* e, subsequentemente, tratadas a 670 °C durante 30 minutos. Medidas de espectroscopia Mössbauer destes materiais foram realizadas e os resultados revelaram uma mistura de fases nas seguintes proporções (em números de átomos de Fe): 73 % Fe<sub>3</sub>B, 15 % Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e 12 % α-Fe. De acordo com os autores, o material produzido apresentava ser magneticamente isotrópico e, em temperatura ambiente, possuía uma magnetização de saturação  $\mu_0 M_{sat} = 1,6 T$  (16 kG), remanência de  $\mu_0 M_r = 1,2 T$  (12 kG), campo coercivo de  $\mu_0 H_c = 0,3 T$  (3 kOe) e produto energético máximo de 11,7 MGOe. Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, os pesquisadores observaram que os grãos de Fe<sub>3</sub>B possuíam cerca de 30 nm e que os grãos de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B tinham, aproximadamente, 10 nm. Por fim, de acordo com os mesmos autores, a magnetização de saturação em temperatura ambiente dessas ligas é determinada pelas duas fases principais, ou seja, Fe<sub>3</sub>B e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, ambas com 16 kG.

Materiais nanocristalinos compostos pelas fases Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B +  $\alpha$ -Fe foram, inicialmente, desenvolvidos por diferentes grupos de pesquisadores, porém concomitantemente. Manaf *et al.* [36], Davies [37], Cho *et al.* [38], e outros pesquisadores também observaram melhorias das propriedades magnéticas ao estudarem os sistemas Nd-Fe-B, em que as fases magnéticas acopladas via interação de troca eram Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e  $\alpha$ -Fe. Manaf *et al.* [36], por exemplo, pesquisaram ligas de Nd<sub>8-9</sub>Fe<sub>85-86</sub>B6-5 (% at.) produzidas via *melt-spinning* e verificaram, por meio da microscopia de transmissão de elétrons, que a microestrutura apresentada pelas fitas possuía duas fases, isto é, uma matriz magneticamente dura de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B – com tamanhos de grãos menores que 30 nm – e outra de  $\alpha$ -Fe, magneticamente macia, distribuída nos contornos de grãos – grãos menores que 10 nm. Os valores dos produtos energéticos destas ligas foram superiores a 140  $\frac{kl}{m^3}$  (17,6 MGOe)<sup>2</sup>, o campo coercivo foi de 458  $\frac{kA}{m}$  (0,57 T = 5,7 kOe) para a liga de Nd<sub>9</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>5</sub>, e 485  $\frac{kA}{m}$  (0,61 T = 6,1 kOe) para a liga Nd<sub>8</sub>Fe<sub>85</sub>B<sub>6</sub>; e a remanência foi de, aproximadamente, 1,5 T para todas as ligas.

Um outro modo de produzir a microestrutura requerida para compósitos de Nd-Fe-B nanocristalinos, além do da via *melt-spinning*, é por meio da moagem de alta energia. No método de processamento em questão, pode-se controlar a intensidade de moagem por meio de algumas variáveis, como a velocidade de rotação e a relação massa bola / massa pó, ao considerar que a mudança de variáveis altera, significativamente, a microestrutura final do material processado, como veremos na próxima seção. Por outro lado, as condições microestruturais dos pós de partida também podem ser parâmetros relevantes, especialmente, quando se considera a fragilidade estrutural do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B em oposição à estabilidade do ferro frente à moagem. Devido a essa diferença, ao aplicar-se alta intensidade na moagem para nanoestruturar o ferro, leva-se a fase magnética dura à desestruturação. Neu *et al.* [39] utilizam essa técnica com subsequente tratamento térmico como alternativa para produzir pós nanocompósitos de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e  $\alpha$ -

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 1 MGOe = 7,96  $\frac{KJ}{m^3}$  [11]

Fe. Os compósitos estudados pelos pesquisadores foram:  $Nd_8Fe_{88}B_4$ ,  $Nd_8Fe_{87}B_4X$  (X = Si, Zr, Cu) e  $Nd_8Fe_{84}B_4Z$  (Z =  $Nb_3Cu$ ). Em seu trabalho, eles investigaram a influência da temperatura de tratamento térmico nas propriedades magnéticas, bem como quais efeitos os elementos adicionados, X e Z, provocam nas propriedades.

MICAN et al. [40], investigaram como o tamanho de grão inicial do material magneticamente macio influencia as propriedades magnéticas e estruturais de pós de Nd-Fe-B. Em seu trabalho, os pesquisadores moeram a seco o ferro durante 4 horas em um moinho do tipo planetário e, então, o misturaram com o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (a relação em massa foi 90 % de fase dura e 10 % da fase macia). As moagens do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + 10 % Fe foram realizadas durante 2, 4 e 6 horas sob atmosfera de argônio em um moinho da Fritsch Pulverisette 4. Em seguida, as amostras moídas por 6 horas foram tratadas a 700, 750 e 800 °C durante 0,5, 1 e 1,5 minutos. A figura 13 exibe os difratogramas obtidos nesta pesquisa. Nota-se que os picos correspondentes à fase magnética dura desaparecem com 2 horas de moagem. De acordo com os pesquisadores, durante a pré-moagem o pó de ferro é endurecido mecanicamente e, na moagem do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B com o ferro pré-moído, a fase dura absorverá mais energia, proporcionando o desaparecimento desta fase mais rapidamente. Após o tratamento térmico, a estrutura cristalina da fase 2:14:1 é recuperada. As curvas de desmagnetização das amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + 10% Fe são apresentadas na figura 14. Nesta figura, os autores colocaram tanto amostras na qual o ferro havia sido pré-moído (dry PM) quanto amostras onde o ferro não sofreu nenhum tipo de processamento antes da mistura com a fase dura.



Figura 13: Difratogramas das amostras de  $Nd_2Fe_{14}B + 10$  % Fe moídas a 2, 4 e 6 horas e tratadas a 700, 750 e 800 °C durante 6 horas [40]



Figura 14: Curvas de desmagnetização das amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + 10 % Fe moídas durante 6 horas e tratadas a 750 e 800 °C. Para comparação das propriedades magnéticas, os autores colocaram nesta figura amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + 10 % Fe que utilizaram o ferro pré-moído (*dry PM*) e que utilizaram o ferro sem nenhum tipo de processamento [40]

De acordo com os autores, a pré-moagem do ferro proporcionou uma recuperação incompleta da cristalinidade da fase 2:14:1 após o tratamento térmico e, consequentemente, menores valores de coercividade e maiores valores de remanência.

Em 2018, Maât *et al.* [24] publicaram um artigo cujo objetivo principal foi investigar as propriedades magnéticas de amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B submetidas a moagem de alta energia em um moinho do tipo planetário. A fase 2:14:1 foi preparada por meio da fusão a arco e submetida ao tratamento térmico de 950 °C durante 72 horas sob atmosfera de argônio. Em seguida, esta amostra foi submetida a moagem de alta energia em um moinho do tipo planetário durante 1, 2, 4, 8 e 12 horas. As moagens foram realizadas a seco sob atmosfera inerte. As propriedades magnéticas foram analisadas por meio de histereses e espectroscopia Mössbauer. De acordo com os pesquisadores, os resultados das curvas de desmagnetização mostram que a moagem induz uma forte modificação das propriedades magnéticas da fase 2:14:1, pois o comportamento magnético desta fase desaparece completamente após a moagem. Os estudiosos também observam uma queda no campo coercivo e atribuem ao alto número de deformações e defeitos introduzidos pelo processo de moagem.

A figura 15 mostra os espectros Mössbauer obtidos para o composto  $Nd_2Fe_{14}B$  submetido à moagem de alta energia.
Os pesquisadores Maât *et al.* [24] fitaram as amostras considerando 3 contribuições magnéticas: 1<sup>a</sup>) a da fase dura 2:14:1; 2<sup>a</sup>) uma fase caracterizada por um sexteto único com campo hiperfino de 33 T, correspondente ao  $\alpha$ -Fe, e 3<sup>a</sup>) uma contribuição de uma fase amorfa. De acordo com a referência [24], o campo hiperfino da contribuição amorfa é característico de fases desordenadas ou amorfas de Fe-B ou Nd-Fe-B. De forma sucinta, os autores concluem que os estágios inicias da moagem já induzem no material a decomposição do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B em regiões ricas em ferro puro e neodímio. Esta decomposição da fase inicial está relacionada a degradação das propriedades magnéticas, em particular, do campo coercivo.



Figura 15: Espectros Mössbauer medidos em temperatura ambiente no  ${}^{57}$ Fe para o composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B submetido a moagem de alta energia durante 1 h (a), 2 h (b), 4 h (c), 8 h (d) e 12 h (e) [24]

# 2.4 Moagem de alta energia

A diminuição de um material até a escala nanométrica provoca mudanças notáveis em suas propriedades físicas e químicas (também chamadas de *size effects*), sendo que essas propriedades dependem principalmente do tamanho, da composição, da distribuição e da forma dos grãos e de seus contornos. Há, basicamente, duas rotas para produzir materiais nanométricos: o processo *Bottom-up* e o *Top-down*. O primeiro termo significa que a abordagem realizada é "de baixo para cima", como exemplos, o sol-gel e a coprecipitação. Já o segundo termo significa "de cima para baixo" e tem como exemplo de método de síntese a moagem de alta energia [41], nesse processo, os materiais são manipulados em forma macro e, a partir da realização de desbaste, chega-se até o tamanho desejado da partícula ou grão.

Como técnica de processamento utilizada neste trabalho, a moagem de alta energia caracteriza-se pelas altas velocidades de rotação e frequências de impacto entre o material de interesse e as bolas, ambos inseridos dentro de um vaso de moagem. As colisões sucessivas geram a energia necessária para a produção da mistura do material com alto grau de dispersão e defeitos cristalinos ou mesmo a formação de novas fases. Com a adição de solventes ao meio de moagem, é possível sintetizar nanopartículas na forma de chapas finas (isto é, 2D). Esta técnica é bastante utilizada na pesquisa de ímãs permanentes, como já mencionado na seção anterior. A seguir, será realizada uma apresentação sucinta sobre as principais características da moagem de alta energia.

# 2.4.1 Nomenclatura

A síntese mecânica de ligas (*mechanical alloying* - MA) é uma técnica de processamento de pó que envolve a síntese de diversos materiais através de repetidos processos de fratura e re-soldagem, dentro de um moinho de bolas de alta energia (*high-energy ball-milling* - HEBM). Como uma questão de nomenclatura, MA se refere ao processo no qual o objetivo é obter a transferência de massa entre os pós constituintes iniciais, ou seja, utilizando pó de ferro e níquel, por exemplo, para obter uma liga de Fe-Ni homogênea. Já na moagem mecânica (*mechanical milling* - MM), geralmente procurase reduzir o tamanho das partículas ou dos grãos, em um material já homogêneo. O termo desordem mecânica (*mechanical disordering* - MD) também pode ser encontrado e refere-se a um processo no qual destruímos a ordem de longo alcance em um material,

produzindo um material desordenado ou amorfo [41]. A vantagem da MM e MD sobre a MA, é que, uma vez que o pó a ser moído já esteja homogêneo, somente a redução do tamanho das partículas ou dos grãos podem ser induzidas mecanicamente, necessitando de um tempo de processamento menor.

A moagem de reação (*reaction milling* - RM), também conhecida como mecanossíntese, é um processo de síntese mecânica de liga MA, acompanhado por uma reação do estado sólido. Com essa técnica é possível sintetizar uma variedade de ligas no equilíbrio ou, mesmo, fora dele [41].

### 2.4.2 Tipos de Moinhos e o processo de moagem

Existem diferentes tipos de moinhos, tais como: moinhos vibratórios (também chamados de moinhos agitadores ou *shaker*), moinhos planetários, moinhos *attritor*, dentre outros [41]. Nesse trabalho, discutiremos apenas o moinho planetário. Um moinho planetário, ver figura 16(a), consiste em um grande disco giratório, chamado de disco solar, no qual um ou mais vasos de moagem são fixados realizando um movimento de rotação em torno do próprio eixo, no sentido contrário ao disco solar, em um movimento de translação, daí vem o nome desse moinho. Esses vasos de moagens rotativos também são chamados de planetas [42]. Essa dinâmica de rotação do moinho planetário está representada na figura 16(b).

O processo de moagem consiste em uma sucessão de quebras e soldas das partículas que ocorrem quando são aprisionadas entre as esferas (ou entre uma esfera e a parede interna do vaso), conforme pode ser observado na figura 17 [41, 42]. Isso significa que alguma transferência de massa entre as partículas de pó é inevitável, o que produz diversas transformações, como a formação de novas fases (de equilíbrio ou não). De forma geral, a figura 17 ilustra as várias etapas do processo de quebra-solda-ressolda da moagem com bolas. A moagem depende da natureza do material, assim como do tamanho das partículas e o processo de soldagem depende da energia de impacto e da área de contato.



Figura 16: Moinho planetário (a) e representação da sua dinâmica de rotação (b) [41]



Figura 17: Evolução da microestrutura do pó no processo de moagem de alta energia [41, 42]

# 2.4.3 Meios de moagem

Como já relatado, há vários parâmetros ajustáveis envolvidos no processo de moagem e que influem diretamente nas propriedades do produto final, ou seja, as variáveis do processo não são totalmente independentes e devem ser levadas em consideração em cada procedimento de moagem, o que torna este um método de síntese de materiais relativamente complexo [41]. Assim, é realizada nessa seção, uma breve

discussão acerca dos efeitos das variáveis mais importantes do processo de moagem na obtenção do produto final.

O termo "meios de moagem" refere-se ao vaso, as bolas, a atmosfera utilizada dentro do vaso, a relação das massas das bolas e pós, ou ainda aos agentes orgânicos que podem ser adicionados ao processo de moagem, a fim de controlar a frequência dos processos de quebra e soldagem.

Algumas considerações importantes sobre os meios de moagem são [41]:

 Vaso de Moagem - O material de que é fabricado o vaso é importante, pois devido ao impacto do meio de moagem sobre as paredes internas do recipiente, pode haver liberação de material que poderá ser incorporado ao pó, contaminando-o.

 Bolas de Moagem - As bolas de moagem devem ser do mesmo material do vaso, à fim de evitar contaminação do pó a ser moído. Aliás, a densidade das bolas é outro fator importante, pois quanto maior forem as bolas maior será a energia cinética transferida ao pó.

3. Fator de preenchimento ou carga do vaso de moagem - A fração do volume interno do vaso que é preenchido pelas bolas e pó é outro parâmetro do processo de moagem muito importante, porque se uma única bola estiver livre para se mover dentro do vaso, o processo será muito ineficiente, enquanto que um frasco completamente preenchido com bolas significa que nenhum movimento pode ocorrer. Logo, é necessário que as bolas e o pó se movimentem livremente dentro do vaso de moagem para que ocorra a transferência de energia das bolas ao pó.

4. Razão massa pó / massa bola (RMPB) – Esse parâmetro afeta diretamente o tempo de moagem necessário para se alcançar os resultados desejados. Para uma carga de bolas muito baixa, a transferência de energia é pequena e, consequentemente, o tempo de moagem muito maior. Porém, caso seja alta, a razão de transferência de energia também será alta, podendo ocorrer aquecimento excessivo e, portanto, contaminação, alterando a composição das fases resultantes.

5. Atmosfera de moagem - Os vasos podem ser selados, permitindo que o processo de moagem ocorra sob atmosfera inerte ou reativa.

6. Agentes controladores do processo (ACP) - Os ACP, que são solventes (por exemplo: heptano e hexano) e surfactantes (por exemplo, ácido oléico), podem ser adicionados no vaso, juntamente com os pós e as bolas, para reduzir os efeitos da soldagem a frio sofrido pelos pós durante o processo de moagem. O mecanismo deste controle encontra-se na alteração da condição da superfície das partículas deformadas

impedindo, ao recobrir a partícula, o contato direto dos pós. A moagem com ACP também é conhecida como moagem úmida (*wet milling*) [41]. No artigo de Simeonidis, K. *et al.*, [43] foi mostrado a fabricação de nanopartículas da liga dura magnética Nd-Fe-B através da moagem de alta energia, utilizando heptano (solvente) e ácido oleico e oleilamina (surfactantes).

# Métodos experimentais e técnicas de caracterização

Nesse capítulo são apresentados o método de preparação das amostras e as respectivas técnicas de caraterização.

# 3.1 Preparação do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

As amostras do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B foram produzidas no Laboratório do Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá (MATESP). Inicialmente, os precursores - Nd (99,99 %), Fe (99,97 %) e B (99,99 %) - foram pesados (perfazendo um total de, aproximadamente, 10 g de amostra), respeitando-se a estequiometria da fase 2:14:1, e fundidos individualmente em um forno a arco, com exceção do boro. A fusão ocorreu sob atmosfera de argônio (Ar). A junção de todos os elementos precedeu-se da seguinte maneira: Nd+Fe e Nd+Fe+B. Foram realizadas no mínimo 4 refusões para garantir a homogeneidade do composto, além do que a amostra foi rotacionada a cada duas fusões para que os elementos constituintes se difundissem em todo o volume do material. Após a fusão, o bruto de fusão (que são os precursores recém fundidos, neste caso gerando Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) foi selado em um tubo de quartzo sob atmosfera de argônio juntamente com uma folha de tântalo<sup>3</sup>. Em seguida, realizou-se um tratamento térmico de 950 °C durante 72 horas em um forno resistivo. Ao todo foram fabricadas 2 amostras de, aproximadamente, 10 g cada.

As amostras tratadas foram pulverizadas em um almofariz de aço endurecido e o pó obtido foi peneirado (peneira de 32 mesh e abertura de 0,50 mm) e cominuído em um almofariz de ágata. Por fim, a parte majoritária do pó do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B foi submetida a diferentes condições de moagem de alta energia, em um moinho do tipo planetário. A parede interna do vaso de moagem (com volume aproximado de 80 mL) e

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> O objetivo da selagem sob atmosfera inerte antes do tratamento térmico da amostra é evitar a oxidação do composto. A finalidade da folha de tântalo é garantir também a não-oxidação do material.

as esferas utilizadas nesta pesquisa são de aço endurecido, estas últimas medindo aproximadamente 10 mm de diâmetro.

As amostras deste trabalho foram divididas em três grupos, sendo que os objetivos de cada grupo foram:

# • Grupo 1:

Compreender o comportamento estrutural e magnético do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B quando submetido a diferentes condições de moagem de alta energia.

### • Grupo 2:

Investigar como o tamanho médio de cristalito do pó de ferro influencia as propriedades magnéticas ( $H_c$ ,  $M_r$  e  $M_{sat}$ ), hiperfinas e estruturais da fase 2:14:1 quando misturado com o composto  $Nd_2Fe_{14}B$  e submetidos à moagem de alta energia.

#### • Grupo 3:

Investigar se haveriam melhorias nas propriedades magnéticas ( $H_c$ ,  $M_r$  e  $M_{sat}$ ), hiperfinas e estruturais da fase 2:14:1 quando submetidos à moagem de alta energia.

### 3.1.1 Grupo 1

O composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B não submetido a nenhum tipo de moagem de alta energia será designado neste trabalho como Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão ou amostra padrão.

As moagens de alta energia foram realizadas em dois meios: um seco e outro úmido. Os solventes utilizados (~ 30 mL) nas moagens úmidas foram o heptano e o ciclohexano. A escolha desses solventes para as moagens do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B foi feita por serem os mais utilizados em trabalhos sobre o tema, o que é justificado na literatura pela inexistência de átomos de oxigênio na estrutura dessas substâncias. Ambas as moagens, seca e úmida, foram realizadas sob atmosfera de Ar<sup>4</sup>.

 $<sup>^4</sup>$  O pó e as bolas foram colocados no jarro de moagem. Após, esse conjunto foi introduzido em uma *glove box* e, em seguida, submetido a um ambiente inerte para, então, dar início à moagem de alta energia.

Primeiramente, as velocidades de rotação e a RMPB utilizadas foram 350 rpm e 30:1, respectivamente, durante 3, 6, 12 e 24 horas, tanto para a moagem seca quanto para as úmidas. Em seguida, foi fixado o tempo de moagem em 6 horas e RMPB em 10:1 e as velocidades de rotação utilizadas foram de 500 e 600 rpm. A escolha desses parâmetros de moagens foi baseada em pesquisas relacionadas ao tema dessa tese e, também, na experiência do MATESP, que já realizou trabalhos envolvendo moagem de alta energia em materiais metálicos nanoestruturados.

A figura 18 apresenta um fluxograma das condições de moagem empregadas nesse trabalho para o composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (Grupo 1).



Figura 18: Fluxograma das condições de moagens empregadas no Grupo 1

# 3.1.2 Grupo 2

No Grupo 2 de amostras, foram misturados manualmente o composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão com ferro, ambos em pó, onde a quantidade de ferro adicional corresponde a 10 % (em massa) da mistura total (isto é, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B representa 90 %); em seguida, essa mistura foi submetida à moagem de alta energia. Além das variações nas condições de moagem houve o intuito de estudar a influência do tamanho de grão da fase macia (isto é, do  $\alpha$ -Fe) nas propriedades magnéticas das amostras desse grupo. Assim sendo, foram

utilizados tanto o pó de ferro comercial da marca Alpha Aesar (designado como Fe1), cuja estimativa do tamanho de grão era de 128 nm; quanto o pó de ferro comercial prémoído em um moinho do tipo planetário a 400 rpm durante 12 horas e RMPB de 60:1 (designado como Fe2), sendo que o meio de moagem utilizado para o Fe2 foi hexano<sup>5</sup> (~30 mL) e a estimativa do tamanho de grão obtido era de 40 nm.

As amostras desse grupo serão designadas como  $Nd_2Fe_{14}B + Fe1$  e  $Nd_2Fe_{14}B + Fe2$  e elas foram submetidas a dois blocos de condições de moagem seca: 350 rpm e RMPB 30:1 durante 3, 6, 12 e 24 horas; 500 e 600 rpm com RMPB 10:1 durante 6 horas. Apenas os materiais  $Nd_2Fe_{14}B + Fe1$  e  $Nd_2Fe_{14}B + Fe2$  foram submetidos à moagem com ciclohexano na condição 500 rpm / RMPB 10:1 / 6 horas.

A figura 19 esquematiza as amostras confeccionadas neste grupo, assim como as condições de moagens utilizadas.



Figura 19: Fluxograma das condições de moagens e amostras utilizadas no Grupo 2

A figura 20 exibe, de forma sucinta, o método de preparação das amostras dos Grupos 1 e 2.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> As condições e o meio de moagem utilizados para a fabricação do Fe2 foram determinados através da análise de difratogramas do ferro submetido à moagem de alta energia com diferentes parâmetros e solventes. Os critérios de seleção foram a obtenção da maior largura de linha e a não identificação de fases espúrias.



Figura 20: Preparação das amostras dos Grupos 1 e 2

# 3.1.3 Grupo 3

O composto como-fundido Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B foi refundido com 10 % de ferro comercial (referente à massa inicial do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B), sendo que a composição nominal dessa refusão é Nd<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>B. Em seguida, foi realizada a selagem deste material e, então, submetido ao tratamento térmico de 950 °C durante 72 horas. Na sequência, a amostra foi pulverizada manualmente e submetida à moagem de alta energia em um moinho do tipo planetário. As moagens foram realizadas em meio seco sob atmosfera inerte (Ar), sendo que as condições empregadas foram 350 rpm com RMPB de 30:1 durante 3, 6, 12 e 24 horas, e 500 e 600 rpm com RMPB de 10:1 por 6 horas. A figura 21 esquematiza as amostras confeccionadas neste grupo, assim como as condições de moagens utilizadas.

A amostra do Grupo 3 não submetida a nenhum tipo de moagem é chamada de (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+Fe)<sub>FT</sub> padrão.



Figura 21: Fluxograma das condições de moagens e amostras utilizadas no Grupo 3

# 3.2 Técnicas de caracterização

As amostras preparadas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (a), microscopia eletrônica de varredura (b), espectroscopia Mössbauer (c), balança termomagnética do tipo Faraday (d) e magnetização, sendo que esta última foi ou via método de extração (e) ou pelo método de amostra vibrante (f). A balança termomagnética do tipo Faraday, no entanto, só foi aplicada para a amostra padrão.

Estas análises foram conduzidas nos laboratórios do Grupo de Materiais Especiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (a / b / c), nos laboratórios da Université Joseph Fourier do *Institut Néel*, do *Centre National de Recherche Scientifique* (CNRS), Grenoble – França (a / d / e) e no laboratório de Magnetismo do Instituto e Física da UFRGS (f).

### 3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos tanto com um equipamento da marca SHIMADZU (modelo XRD-6000) localizado na UEM quanto com um equipamento da marca *Bruker D8 Advance* do *Institut Néel*, ambos utilizados com a geometria convencional  $\Theta$ -2 $\Theta$ (configuração de Bragg-Brentano) e tubo de cobre. O intervalo angular foi de 30° a 90°, com passos de 0,02° e tempo de aquisição de 20 segundos por passo. Todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente. Os difratogramas das amostras padrão, Fe1 e Fe2 foram refinados utilizando o método Rietveld com o programa *Fullprof*, considerando-se os grupos espaciais  $P4_2$  / *mnm* para o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e *Im-3m* para o  $\alpha$ -Fe.

## 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O aspecto morfológico dos materiais produzidos foi analisado via microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio utilizado foi da marca FEI, modelo Quanta 250, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP, UEM. Para isso, os pós das amostras foram diluídos em acetona e submetidos ao banho ultrassônico durante 5 minutos. Em seguida, foi tomada uma pequena alíquota da amostra diluída, que foi depositada sobre um porta-amostras. Após a vaporização do solvente, a amostra remanescente foi recoberta por uma fina camada de ouro.

# 3.2.3 Magnetização via extração axial e por amostra vibrante

As propriedades magnéticas das amostras discutidas nesse trabalho foram medidas usando o magnetômetro de extração axial ou de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*). Ambos os magnetômetros são baseados na ideia de que um campo magnético variável pode induzir uma voltagem em um conjunto de bobinas de detecção e que a tensão produzida por uma amostra magnetizada móvel é proporcional à magnetização da amostra.

De forma geral, no magnetômetro VSM a amostra que se pretende analisar é colocada na extremidade inferior de uma haste que é posicionada entre os eletroímãs deste equipamento. A haste é fixada a um equipamento que produz uma vibração mecânica contínua e longitudinal na amostra. Nestas condições, a amostra induz um sinal em um par de bobinas de detecção, sendo esse sinal proporcional ao momento magnético do material. No método de extração, o princípio da medida é detectar a variação do fluxo magnético devido o movimento da amostra ao longo da direção do campo magnético entre as duas bobinas de detecção. A amostra é movida verticalmente entre duas bobinas de detecção, a uma distância de aproximadamente 42 mm, sob um campo magnético homogêneo. A variação do fluxo magnético associada ao deslocamento da amostra induz uma tensão nos terminais das bobinas de detecção. A variação total do fluxo magnético obtido é proporcional ao momento magnético da amostra. Em ambos os métodos, a tensão

medida é convertida em unidades magnéticas, dividindo-a por um fator de calibração (V / [unidade magnética]) [1, 44].

Para que as partículas de pó não rotacionassem durante as medidas de magnetização, garantindo uma medição precisa, as amostras foram encapsuladas em resina epóxi. Como as amostras contêm terra rara, a resina também proporciona resistência contra a oxidação. A magnetização da resina epóxi utilizada foi medida e não foi detectado nenhum tipo de sinal.

### 3.2.4 Balança termomagnética do tipo Faraday

A balança termomagnética é utilizada para efetuar medidas magnéticas com temperatura superior a ambiente. O objetivo desta medida é detectar qualquer transição com caráter magnético. Esta técnica permite determinar a temperatura de ordem de materiais ferro e ferrimagnéticos, detectar possíveis temperaturas de reorientação de spin e diferentes fases magnéticas. De modo geral, a balança termomagnética permite caracterizar as evoluções térmicas da magnetização e das transições associadas a uma evolução brusca da magnetização. No caso de amostras polifásicas, esta medida permite avaliar a proporção de cada fase a partir da amplitude do sinal medido. E, caso ocorra uma reação, também é possível estimar a proporção da fase magnética que reagiu [44].

A figura 22 apresenta um esquema da balança termomagnética do tipo Faraday utilizada nesta pesquisa. A amostra em pó é introduzida em uma ampola de quartzo e selada sob vácuo para evitar a oxidação durante o aumento da temperatura. Em seguida, esta ampola é colocada no centro de dois ímãs permanentes. A forma dos polos magnéticos é tal que um gradiente de campo magnético constante é obtido na área da amostra. A força magnética na qual a amostra é submetida é dada por [44]:

$$\vec{F} = \mu_0 M \overline{\nabla H}, \qquad (6)$$

em que  $\mu_0$  é a permissividade do vácuo, M é a magnetização macroscópica do material e H é a amplitude do campo magnético externo. Sob a ação dessa força horizontal, a haste sobre a qual é fixada a amostra, se move. A amplitude de seu deslocamento é, então, registrada por um sensor magnético, e o sinal é proporcional à magnetização do material.

Este forno é conectado a um controlador que permite programar diferentes rampas de temperatura, sendo que a temperatura utilizada foi de 850 °C.



Figura 22: Esquema representativo da balança termomagnética do tipo Faraday. Adaptado da referência [44]

# 3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer no <sup>57</sup>Fe para os sistemas estudados foram medidos em temperatura ambiente e em baixa temperatura (26 K), no qual foi utilizado um espectrômetro convencional com uma fonte de <sup>57</sup>Co(Rh), de atividade aproximada de 25 mCi, movimentada na horizontal com aceleração constante. Os espectros foram ajustados através do programa comercial NORMOS, que funciona em ambiente DOS e aplica para o ajuste o critério matemático dos mínimos quadrados. Nos ajustes foram utilizados subespectros discretos e, quando necessário, distribuição de sextetos. As variáveis ajustadas foram o deslocamento isomérico ( $\delta$ ), o desdobramento quadrupolar (2 $\epsilon$  ou  $\Delta$ ), o campo magnético hiperfino (B<sub>hf</sub>), a largura de linha à meia altura ( $\Gamma$ ) e a área relativa da componente discreta. O equipamento foi calibrado em relação ao ferro metálico ( $\alpha$ -Fe).

Na figura 23 está esquematizado o espectrômetro utilizado nesse trabalho para a caracterização das amostras. O equipamento é composto por:

- Transdutor de velocidade modelo MA 351 marca Halder Elektronk GmBH
- Controlador de Transdutor modelo MR 351 marca Halder Elektronk GmBH
- Detector de estado sólido marca LND
- Detector Pré amplificador modelo 2101/N marca CANBERRA
- Amplificador modelo 2024 marca Canberra
- Analisador multicanal modelo MCS 32 marca EG&E ORTEC
- Analisador monocanal modelo 550A marca EG&G ORTEC
- Controlador de temperatura (Lake Shore) modelo 331
- Fonte de alta tensão- modelo 556 marca Ortec
- Computador



Figura 23: Representação do equipamento utilizado para caracterização das amostras através da técnica de espectroscopia Mössbauer

Para as medidas em baixa temperatura, utilizou-se um criostato de He líquido que está representado na figura 24, modelo SVT-40-marca JANIS.



Figura 24: Criostato de He líquido utilizado para as medidas em baixa temperatura

# Resultados e discussão

# **Grupo** 1

Nessa seção são apresentados os resultados das caraterizações para as amostras do Grupo 1, isto é, para o padrão submetido a moagem de alta energia, tanto no meio seco quanto úmido, e as respectivas discussões.

## 4.1 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão

# • DRX e MEV

Na figura 25 é mostrado o difratograma refinado do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B comofundido, tratado a 950 °C durante 72 horas e pulverizado manualmente. Uma inspeção inicial do perfil difratométrico revela a possível existência de picos de ferro. Assim, o difratograma foi refinado considerando a estrutura tetragonal, atribuída à fase 2:14:1 (ou seja, grupo espacial  $P4_2 / mnm$ ), e a estrutura cúbica de corpo centrado (*bcc*) do  $\alpha$ -Fe (grupo espacial *Im-3m*). Os parâmetros de rede refinados são apresentados na tabela 5 e são consistentes com os valores reportados na literatura para o composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. A quantidade relativa de ferro livre foi de 1,8 % mol. A presença de ferro metálico como uma fase residual também é relatada por outros pesquisadores.

Na figura 26 é apresentada uma imagem obtida por MEV para o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão. Revela-se um agregado irregular, composto de partículas de diferentes tamanhos.



Figura 25: Difratograma refinado para o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão

Tabela 5:	Parâmetros	refinados para	o Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	padrão
-----------	------------	----------------	--------------------------------------	--------

Fase	<i>a</i> (Å)	<b>b</b> (Å)	c (Å)	Fração (%)
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	8,806	1 (1)	12,1993 (1)	98,2
α-Fe		2,87	26 (1)	1,8



Figura 26: Microestrutura do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão

## • Espectroscopia Mössbauer

#### • Temperatura ambiente

Na figura 27 é mostrado o espectro Mössbauer do padrão. Esse espectro foi ajustado usando-se sete sextetos: seis referentes aos diferentes sítios do ferro existentes na fase 2:14:1, como visto na revisão bibliográfica, e um para o  $\alpha$ -Fe, como revelado pelo perfil de difração dessa amostra. Especificamente para esse espectro, as áreas relativas foram vinculadas à respectiva população dos sítios. Os parâmetros hiperfinos ajustados para essa amostra são mostrados na tabela 6 e são consistentes com os valores relatados na revisão bibliográfica. O sétimo sexteto tem B<sub>hf</sub> compatível com o da fase  $\alpha$ -Fe.

Na figura 28, são apresentados os parâmetros hiperfinos obtidos para o composto  $Nd_2Fe_{14}B$  deste trabalho e também, para comparação, foram inseridos resultados de outros autores [15, 20, 22, 23, 25, 27]. Nota-se que não houveram variações significativas nos valores obtidos neste trabalho quando comparados com os demais pesquisadores. A ordem dos  $B_{hf}$ da amostra padrão foi: 8j2 > 16k2 > 16k1 > 4e > 8j1 > 4c. Essa é a mesma ordem proposta pela maioria dos autores da figura 27.



Figura 27: Espectro Mössbauer do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão

Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	Δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
16k1	29,1	-0,05	0,27	0,26	28
16k2	30,8	-0,12	0,18	0,27	28
8j1	28,1	-0,07	0,31	0,26	14
8j2	34,5	0,10	0,66	0,25	14
<b>4</b> e	29,7	-0,19	-0,60	0, 26	7
4c	25,6	-0,08	0,04	0,25	7
α-Fe	33,0	0,0	0,0	0,28	2

Tabela 6: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão



Figura 28: Parâmetros hiperfinos ( $\delta$ , 2 $\epsilon$  e B<sub>hf</sub>) para os sítios do ferro na fase 2:14:1, compilados de diversos autores. Dados das referências [15, 20, 22, 23, 25, 27]

### • Baixa temperatura (26 K)

O espectro Mössbauer da amostra padrão medido em baixa temperatura (26 K, ver figura 29) também foi ajustado com seis sextetos, correspondentes aos sítios 8j1, 8j2, 16k1, 16k2, 4c e 4e. Na tabela 7 são apresentados os parâmetros hiperfinos do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão medido na temperatura citada.

Como também observado por Grandjean *et al.* [1], os valores dos  $B_{hfs}$  da fase 2:14:1 aumentaram quando comparados com os valores medidos em temperatura ambiente. Para os sítios 8j2 e 8j1 verificou-se um aumento de 8,7 % e 20 %; para os sítios 16k2 e 16k1 de 13 % e 11,3 %; e, por fim para os sítios 4c e 4e aumentos de 16 % e 13,1 %, respectivamente. Os valores dos  $\delta$ 's do padrão aumentaram em relação aos valores obtidos em temperatura ambiente, por conta do efeito Doppler de 2<sup>a</sup> ordem. Diferentemente, não foram verificadas variações significativas nos desdobramentos quadrupolares, como antes observado por Grandjean *et al.* [1].



Figura 29: Espectro Mössbauer da amostra padrão medido em 26 K

Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
16k1	32,4	0,13	0,21	0,39	28
16k2	34,8	0,06	0,10	0,46	28
8j1	33,6	0,00	0,22	0,35	14
8j2	37,5	0,22	0,60	0,46	14
<b>4</b> e	33,6	-0,05	-0,62	0,28	7
4c	29,7	0,06	0,04	0,36	7
α-Fe	34,1	0,0	0,0	0,38	2

Tabela 7: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão medida em 26 K

### Magnetização

A figura 30 mostra a curva de magnetização *versus* campo magnético aplicado, M (H), obtida para o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão nos quadrantes 1º e 2º. A curva não saturou até um campo magnético aplicado de 100 kOe, alcançando a magnetização no valor de 166 A.m<sup>2</sup>/kg. Neste trabalho, designaremos por M<sub>F</sub> a magnetização obtida para o maior

campo magnético aplicado, independentemente se ocorre ou não a saturação. Os valores do campo coercivo -  $H_c$  - e magnetização residual -  $M_r$  - foram 156 Oe e 3,5 A.m<sup>2</sup>/kg, respectivamente.



Figura 30: Curva de magnetização do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão

# • Temperatura de Curie (Tc)

Na figura 31 são exibidas as curvas de aquecimento e resfriamento do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão. A curva de resfriamento apresenta o mesmo comportamento que a de aquecimento, com Tc de 313 °C. Uma pequena variação na curva de aquecimento foi observada a partir de 650 °C, com Tc próxima a do ferro (765 °C).



Figura 31: Curvas de magnetização vs. temperatura do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão

# 4.2 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão: efeitos da velocidade de rotação e do tempo de moagem em meio seco

Nessa seção, são mostrados e discutidos os resultados do  $Nd_2Fe_{14}B$  padrão submetido a moagem de alta energia em meio seco. As condições de moagem a seco foram 350 rpm com RMPB 30:1 durante 3, 6, 12 e 24 horas (1º bloco) e  $Nd_2Fe_{14}B$  moído a 500 e 600 rpm com RMPB 10:1 durante 6 horas (2º bloco).

### DRX e MEV

Na figura 32 são apresentados os difratogramas experimentais do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moído a seco com diferentes rotações, tempos e RMPB. Para o conjunto de amostras moídas nas condições do 1º bloco, figura 32(a) – (d), observa-se um alargamento progressivo dos picos de difração do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B com o aumento do tempo de moagem, principalmente, após 6 horas. Na figura 32(b) também foram indexadas as localizações dos planos de reflexão mais intensos das fases Fe<sub>3</sub>B e Fe<sub>2</sub>B. Como veremos adiante, a espectroscopia Mössbauer revela que a precipitação dessas fases devido à desestruturação da fase dura pode ser considerada. No entanto, verifica-se que os picos mais intensos coincidem com os da estrutura 2:14:1, dificultando a identificação dos compostos tipo Fe<sub>n</sub>B<sup>6</sup> (com 1 $\leq$  n  $\leq$  3). Após 6 horas de moagem, os picos referentes à fase  $\alpha$ -Fe tornam-se cada vez mais visíveis. Após 24 horas de moagem, figura 32(d), os picos do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B praticamente desapareceram, permanecendo apenas picos largos e intensos correspondentes a fase  $\alpha$ -Fe. Assim, é claro que, em 24 horas de moagem, produz-se uma grande, se não completa, separação de fases de ferro do composto inicial, deixando uma liga de Nd-Fe-B de composição desconhecida e amorfizada.

Nas amostras moídas com as condições do 2º bloco observou-se que o pico correspondente ao plano (110) da fase  $\alpha$ -Fe intensificou-se após a moagem, sendo isto mais acentuado a 600 rpm. Os picos referentes a fase 2:14:1 não diminuíram significativamente e, também, não houve alargamento acentuado nessas condições de moagem quando comparado com o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão.

Na figura 33 são mostradas as imagens obtidas por MEV para o  $Nd_2Fe_{14}B$  submetido a moagens secas em diferentes condições. Nota-se que, nas imagens b e c, não houve uma diminuição considerável no tamanho das partículas e forma.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> As fichas utilizadas para identificação das fases Fe<sub>3</sub>B, Fe<sub>2</sub>B, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e α-Fe obtidas no JCPDS-ICDD foram: 00-039-1315, 03-065-2693, 01-086-0273 e 00-001-1262, respectivamente.



Figura 32: Difratogramas normalizados da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B submetida às condições de moagem 3, 6, 12 e 24 horas / 350 rpm / RMPB 30:1 (a)-(d) e 500 rpm, 600 rpm / 6 horas / RMPB 10:1 (e)-(f)







Figura 33: Imagens do  $Nd_2Fe_{14}B$  submetido a moagens secas. 350 rpm / 12 horas (a), 500 rpm (b) e 600 rpm (c)

# • Espectroscopia Mössbauer

### • Temperatura ambiente

Na figura 34 são apresentados os espectros Mössbauer das amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moídas a seco nas condições do 1º e 2º blocos. Os parâmetros hiperfinos dessas amostras estão listados nas tabelas 8 e 9.

Nas amostras do 1º bloco, a partir de 3 horas de moagem, foi adicionado um dubleto, que pode ser atribuído à fase Nd<sub>1+e</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, resultante da degradação do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Entretanto, observa-se que com o aumento do tempo de moagem, os parâmetros hiperfinos dessa componente paramagnética tendem a crescer com o tempo da moagem de alta energia (como também será observado nas amostras dos demais Grupos). Logo, não devemos excluir a existência de diferentes frações paramagnéticas advinda de uma solução sólida de  $\alpha$ -Fe cujo principal soluto é, provavelmente, o boro; ou ainda, uma possível, mas incipiente oxidação do material. Após 6 horas, também foram adicionados um par de sextetos (designados por fb1 e fb2) aos ajustes. Os parâmetros hiperfinos de fb1 e fb2 são consistentes com os dois sextetos do composto Fe<sub>2</sub>B, que pode ter sido originado a partir do composto original pelo processo de moagem de alta energia. Para a amostra moída durante 24 horas, uma distribuição de campo magnético hiperfino foi necessária, substituindo os seis locais discretos do composto, o que confirma a

degradação da fase 2:14:1 após longos tempos de moagem. Na medida em que os sextetos do composto foram identificados nos espectros, isto é, até 12 horas de moagem, os parâmetros hiperfinos para a maioria dos locais não se alteraram significativamente com o tempo de moagem.

Para as amostras do 2º bloco, também foram adicionados um par de sextetos (fb1 e fb2) e um dubleto, além dos seis sextetos referentes a fase 2:14:1. Os sextetos fb1 e fb2 também possuem parâmetros hiperfinos consistentes com os dois sextetos do composto Fe<sub>2</sub>B, portanto, é plausível atribuí-los a essa fase de equilíbrio. Na verdade, a precipitação de Fe<sub>3</sub>B, cujo espectro Mössbauer é composto por três sítios magnéticos, também poderia ser considerada, mas nenhuma dessas duas fases foi claramente identificada em nenhum dos difratogramas da figura 31. Entretanto, nos ajustes Mössbauer dessas amostras, o acréscimo de apenas dois sextetos foi suficiente para a obtenção de um excelente ajuste.

Na figura 35 é mostrado o comportamento das áreas médias<sup>7</sup> subespectrais *versus* tempo de moagem, para as amostras moídas a 350 rpm com RMPB 30:1 e para a amostra padrão. Vê-se que a área média para os sítios 16k diminui, enquanto a área média para os locais 8j e 4c:e permanece quase constante. A maioria dos átomos de ferro removidos da fase 2:14:1 é progressivamente incorporada aos precipitados de  $\alpha$ -Fe, contribuindo para aumentar a área subespectral dessa última fase, o que ocorre mais rapidamente após 12 horas. Com 24 horas de moagem, sua área relativa atinge mais de 2/3 da área espectral total e esse crescimento robusto é consistente com os resultados de difração de raios X. Espera-se também que vacâncias de neodímio e boro sejam criadas, contribuindo para uma porção mal cristalizada ou amorfizada na amostra.

A figura 36 mostra as áreas médias subespectrais em função da velocidade de rotação das amostras do 1° e 2° blocos moídas durante 6 horas para todos os sítios que foram identificados nos espectros Mössbauer apresentados na figura 33. Observa-se que O crescimento da fase  $\alpha$ -Fe está de acordo com a análise difratométrica para este grupo de amostras.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Optou-se por indicar a área média (aritmética) de cada par dos sítios cristalográficos da fase 2:14:1 (16k, 8j e 4c:e) para melhor visualização do seu comportamento em função do tempo de moagem e da velocidade de rotação.



Figura 34: Espectros Mössbauer da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  submetida a moagens em diferentes condições, sendo que de (a)-(d) são referentes ao 1º bloco; (e) e (f) ao 2º bloco

Amo	stras	Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	δ (mm/s)	2ε* (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
		16k1	30.0	-0.05	0.26	0.31	28.0
		16k2	31.3	-0.12	0.15	0.34	28,0
		8i1	27.8	-0.09	0.28	0.44	10.2
		8j2	35.3	0.12	0.58	0.28	10.2
	3 h	4e	29.1	-0.11	-0.68	0.40	6.4
		4c	25.8	-0.02	-0.06	0.45	6.4
		α-Fe	33.0	0,0	0,0	0,39	8,8
		Dubleto	-	0,10	0,70	0,38	2,0
		16k1	28,9	-0,05	0,24	0,27	23,4
		16k2	30,8	-0,12	0,16	0,25	19,0
		8j1	28,1	-0,06	0,32	0,26	9,4
		8j2	34,3	0,11	0,66	0,30	9,4
	(1	4e	29,6	-0,11	-0.63	0,26	4,5
	6 h	4c	26,5	-0,06	0,07	0,34	4,2
350		fb1	25,0	0,16	-0.02	0,45	3,7
rpm		fb2	24,0	0,16	0,09	0,45	3,7
30:1		α-Fe	33,1	0,0	0,0	0,42	20,7
		Dubleto	-	0,16	0,60	0,28	2,0
		16k1	28,0	-0,03	0,22	0,39	19,0
		16k2	30,6	-0,05	0,06	0,38	17,5
		8j1	29,1	-0,08	0,32	0,26	8,1
		8j2	34,2	0,12	0,69	0,26	6,4
	121	4e	28,6	-0,45	-0,58	0,48	4,2
	12 11	4c	25,4	-0,04	0,10	0,45	4,5
		fb1	24,5	0,17	0,09	0,55	3,2
		fb2	17,0	0,18	0,09	0,55	3,2
		α-Fe	33,0	0,0	0,0	0,36	28,9
		Dubleto	-	0,17	0,68	0,50	5,0
		B <sub>hf</sub> Dist.	29,0	-0,08	0,00	0,27	25,0
	24 h	α-Fe	33,2	0,00	0,00	0,37	68,3
		Dubleto	-	0,12	0,75	0,60	6,7

Tabela 8: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  submetida a moagem de alta energia nas condições do 1º bloco

\*  $2\varepsilon \rightarrow \Delta$  para o dubleto. Esta designação esta válida para as próximas tabelas de Mössbauer.

Amo	stras	Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
		16k1	28,4	-0,09	0,25	0,28	18,0
		16k2	30,4	-0,09	0,17	0,32	18,0
		8j1	28,4	0,04	0,31	0,26	12,0
500		8j2	34,1	0,11	0,68	0,29	11,5
rpm		4e	29,2	-0,15	-0,55	0,27	5,9
10:1		4c	25,1	-0,06	0,04	0,25	5,6
		fb1	25,5	0,16	-0,04	0,60	2,4
		fb2	23,0	0,17	0,01	0,50	2,4
		α-Fe	32,8	0,0	0,0	0,34	21,3
	6 h	Dubleto	-	0,06	0,63	0,60	2,9
	0 11	16k1	29,0	-0,05	0,19	0,25	17,0
		16k2	30,5	-0,10	0,16	0,28	16,4
		8j1	28,5	-0,04	0,43	0,25	10,0
600		8j2	34,3	0,11	0,67	0,25	10,0
rpm		4e	29,2	-0,16	-0,49	0,28	5,7
10:1		4c	25,2	-0,05	-0,02	0,32	5,7
		fb1	25,5	0,16	-0,04	0,60	3,4
		fb2	23,0	0,17	0,01	0,50	3,4
		α-Fe	33,0	0,0	0,0	0,34	24,1
		Dubleto	-	0,14	0,67	0,52	4,3

Tabela 9: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  submetida a moagem de alta energia nas condições do 2º bloco



Figura 35: Áreas médias subespectrais vs. tempo de moagem, para as amostras moídas a seco nas condições do 1º bloco



Figura 36: Áreas médias subespectrais vs. velocidade de rotação das amostras moídas durante 6 horas nas condições do 1º e 2º blocos

# • Baixa temperatura (26 K)

Na figura 37 são mostrados os espectros Mössbauer medido em baixa temperatura das amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moídas a 350 rpm com RMPB 30:1 durante 6 e 24 horas. Na tabela 10 são apresentados os parâmetros hiperfinos dessas amostras.

O ajuste da mostra moída durante 6 horas foi realizado com seis sextetos referentes a fase 2:14:1, outro referente a fase  $\alpha$ -Fe e dois sextetos atribuídos a Fe<sub>2</sub>B. Como observado no ajuste Mössbauer da amostra padrão medida nessa mesma temperatura, aqui também há um aumento dos valores dos B<sub>hf</sub> e  $\delta$ . A média ponderada do B<sub>hf</sub> da fase 2:14:1 foi de 33,6 T e do  $\delta$  de 0,10 mm/s, valores idênticos ao da amostra padrão medida na mesma condição. De forma geral, os valores dos desdobramentos quadrupolares não sofreram variações. Para a amostra moída durante 24 horas foi necessário utilizar uma distribuição de campo magnético hiperfino e um sexteto cujo os valores são referentes aos da fase  $\alpha$ -Fe.



Figura 37: Espectro Mössbauer medido em 26 K das amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moídos a 6 e 24 horas

Amo	ostras	Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
		16k1	33,1	0,11	0,22	0,36	21,7
		16k2	35,2	0,05	0,12	0,42	21,7
		8j1	31,6	0,13	0,20	0,35	12,5
		8j2	37,2	0,25	-0,58	0,41	12,5
350	6 h	4e	33,4	-0,05	-0,62	0,40	5,0
rpm 30·1		4c	30,1	0,05	0,04	0,40	5,0
50.1		fb1	29,5	0,22	-0,02	0,40	2,4
		fb2	27,0	0,20	0,09	0,40	2,4
		α-Fe	33,9	0,02	0,00	0,38	16,8
	24 h	B <sub>hf</sub> Dist.	34,1	0,11	0,02	0,28	41,8
	24 II	α-Fe	34,0	0,11	0,00	0,45	58,2

Tabela 10: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nas seguintes condições 350 rpm durante 6 e 24 horas com RMPB 30:1

# o Magnetização

A figura 38 mostra as curvas de magnetização *versus* campo magnético aplicado, obtidas nos quadrantes 1° e 2° para as amostras moídas a seco nas condições dos blocos 1° e 2°. As curvas não saturaram no campo máximo aplicado, exceto das amostras moídas a 350 rpm. Verifica-se que a moagem diminui M<sub>F</sub>, sendo que a M<sub>F</sub> mínima é alcançada para a amostra moída durante 12 horas. Isto pode ser correlacionado com o aumento da contribuição paramagnética como revelado pelo componente do dubleto observado nos espectros Mössbauer. Para reduzir o M<sub>F</sub> da amostra padrão, a magnetização de uma amostra moída aumenta primeiro mais rapidamente, mas se dobra mais do que a curva da amostra padrão, cruzando-a em algum momento antes de 10 kOe.

O *insert* na figura 38 mostra a magnetização remanente  $M_r$  e o campo coercivo  $H_c$  para as amostras moídas a seco. Os maiores valores de  $H_c$  e  $M_r$  foram obtidos para a condição 500 rpm / RMPB 10:1 / 6 horas.



Figura 38: Magnetização vs. campo magnético aplicado para as amostras moídas a seco nas condições dos blocos 1º e 2º. O *insert* é um zoom do 2º quadrante

	Amostras	MF	Hc	Mr	
RMPB	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	(A.m <sup>2</sup> /Kg)	(Oe)	(A.m <sup>2</sup> /Kg)
-	-	0	166	156	3,5
	350 rpm	3	93	446	7,1
30:1		12	77	409	7,4
		24	95	206	8,3
10:1	500 rpm	6	147	521	14,3
	600 rpm	6	147	297	8,8

Tabela 11: Parâmetros magnéticos para as amostras padrão e moídas a seco

Na figura 39 é apresentado o campo magnético hiperfino médio,  $\langle B_{hf} \rangle$ , calculado considerando todos os componentes magnéticos ponderados por suas respectivas áreas subespectrais, e a M<sub>F</sub>, ambos traçados em função do tempo de moagem para as amostras moídas a 350 rpm / RMPB 30:1. Nota-se que em 12 horas há uma queda nos valores de  $\langle B_{hf} \rangle$  e M<sub>F</sub>. Esta queda pode estar relacionada com o surgimento de diferentes regiões paramagnéticas (como pode ser observado pela área subespectral do dubleto que aumenta para esta amostra) que fazem com que tanto  $\langle B_{hf} \rangle$  quanto M<sub>F</sub> diminuem.



Figura 39: <B<sub>hf</sub>> e M<sub>F</sub> vs. tempo de moagem
## 4.3 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão: efeitos do tempo e do meio de moagem

#### • DRX e MEV

Nas figuras 40(a) e 41(b) são apresentados os difratogramas do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moído com heptano e ciclohexano, respectivamente, nas condições do 1º bloco.

A mesma tendência de alargamento dos picos observada nas moagens secas também pode ser verificada para essas amostras, mesmo sem atingir o estado amorfo após 24 horas, como as amostras moídas a seco. Com o ciclohexano, os picos de  $\alpha$ -Fe aumentam progressivamente com o tempo de moagem, ao contrário do que é observado com heptano, após 3 horas, não se nota variações. Assim, observa-se que o heptano preserva a estrutura da fase 2:14:1 sob a moagem de alta energia. Em outras palavras, a moagem a úmido com ciclohexano revela-se mais eficaz para induzir a separação da fase  $\alpha$ -Fe da 2:14:1.



Figura 40.a: Difratogramas normalizados da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  submetida à moagem com heptano. Os planos da fase  $\alpha$ -Fe foram identificados com  $\bullet$ 



Figura 41.b: Difratogramas normalizados da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  submetida à moagem com ciclohexano. Os planos da fase  $\alpha$ -Fe foram identificados com  $\bullet$ 

As figuras 42 e 43 mostram as imagens obtidas por MEV para o  $Nd_2Fe_{14}B$  submetido as moagens com heptano e ciclohexano, respectivamente.

Nas micrografias destas amostras observa-se diminuição do tamanho das partículas com aumento do tempo de moagem, com morfologia de placas finas e espessura inserida na escala submicrométrica e manométrica.



Figura 42 Microestruturas do  $Nd_2Fe_{14}B$  submetido a moagens com heptano durante 12 horas (a) e 24 horas (b)

8/21/2018 9:13:53 AM 20 µm CMI - COMCAP - UEM



Figura 43: Microestruturas do  $Nd_2Fe_{14}B$  submetido a moagens com ciclohexano durante 12 horas (a) e 24 horas (b).

#### • Espectroscopia Mössbauer

#### • Temperatura ambiente

As figuras 44 e 45 exibem os espectros Mössbauer das amostras moídas com heptano e ciclohexano, respectivamente<sup>8</sup>. Esses ajustes foram realizados com a mesma metodologia aplicada anteriormente para os espectros das amostras moídas a seco, com exceção de que para a moagem úmida foi adicionado três sextetos referentes a uma possível fase derivada de Fe-B (designados como fb'1, fb'2 e fb'3). O conjunto de três sextetos possuem valores próximos dos parâmetros hiperfinos da fase Fe<sub>3</sub>B revisados na literatura. Nas tabelas 12 e 13 são apresentados os valores dos parâmetros hiperfinos das fases presentes nessas amostras. Nas primeiras tentativas de ajustes optou-se, primeiramente, pela inclusão de apenas dois sextetos referentes a fase Fe<sub>2</sub>B como nas moagens a seco, porém os vales centrais não ficavam bem ajustados e os valores das áreas subespectrais dos sítios 4e e 4c aumentavam sem nenhuma explicação aparente. Logo, considerou-se a possibilidade da presença da fase Fe<sub>3</sub>B que apresenta um padrão de DRX com picos principais próximos a 43, 45, 47 e 48,5°, picos que coincidem com alguns dos da fase principal na região dos picos mais intensos. No ajuste da amostra moída com heptano durante 24 horas não foi necessário a utilização da distribuição de sextetos como no ciclohexano, pois, como observado no difratograma de raios X desta amostra, este meio de moagem tende a preservar à fase 2:14:1 nessa condição.

As figuras 46(a)-(b) mostram a evolução temporal das áreas subespectrais dos sítios magnéticos para as amostras moídas com heptano e ciclohexano, respectivamente.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Como parâmetro visual das evoluções das amostras moídas em meio úmido foi acrescido, em ambas as figuras, o espectro Mössbauer do padrão.



Figura 44: Espectros Mössbauer das amostras moídas com heptano nas condições do 1º bloco

Observa-se que a área subespectral dos sítios 16k diminuem para ambos os meios, heptano e ciclohexano, assim como para as amostras moídas a seco. Os sítios 8j e 4e variam um pouco, diminuindo monotonicamente. A área do sítio do ferro apresenta um comportamento particular: aumenta muito para ambos os casos, mas não sofre grandes variações de 12 para 24 horas de moagem para a amostra moída com heptano. Por fim, nota-se que a moagem de 24 horas com heptano produz a maior área subespectral do

dubleto, o que é indicativo de que esta é a condição de moagem para a maior preservação da fase 2:14:1, novamente de acordo com os resultados de difração de raios X.



Figura 45: Espectros Mössbauer das amostras moídas com ciclohexano nas condições do 1º bloco

Amostras	Sítios	B <sub>hf</sub>	Δ	2ε	Г	Área
1 mosti us	51105	(T)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
	16k1	28,2	-0,05	0,27	0,37	23,3
	16k2	30,7	-0,09	0,19	0,47	23,3
	8j1	29,3	-0,04	0,27	0,26	9,2
	8j2	34,7	0,08	0,58	0,40	9,3
	4e	29,0	-0,13	-0,60	0,28	5,0
3 h	4c	25,0	-0,04	0,02	0,29	6,0
	fb'1	25,0	0,06	-0,08	0,50	4,3
	fb'2	20,0	0,01	0,04	0,60	4,3
	fb'3	17,0	-0,01	0,01	0,50	4,3
	α-Fe	33,0	0,0	0,0	0,29	8,0
	Dubleto	-	0,11	0,80	0,50	3,0
	16k1	29,5	-0,03	0,23	0,50	18,9
	16k2	32,1	-0,08	0,21	0,47	18,7
	8j1	30,4	-0,04	0,28	0,42	7,8
	8j2	36,0	0,12	0,60	0,40	7,7
	4e	30,1	-0,09	-0,63	0,40	4,4
6 h	4c	25,8	-0,03	0,02	0,50	4,4
	fb'1	26,2	0,06	-0,06	0,60	7,2
	fb'2	22,0	0,01	0,04	0,60	7,2
	fb'3	18,2	0,01	0,01	0,60	7,2
	α-Fe	33,8	0,00	0,02	0,32	13,2
	Dubleto	-	0,16	0,80	0,60	3,3
12 h	16k1	29,2	-0,05	0,28	0,41	13,9
	16k2	31,4	-0,05	0,15	0,48	13,9
	8j1	29,9	-0,08	0,25	0,50	7,8
	8j2	35,0	0,12	0,60	0,47	7,9
	4e	30,0	-0,16	-0,63	0,40	4,3
	4c	26,3	-0,08	0,07	0,50	4,3
	fb'1	27,0	-0,05	-0,05	0,60	7,4
	fb'2	23,0	0,01	0,02	0,60	7,4
	fb'3	18,0	0,01	0,01	0,60	7,4
	α-Fe	33,7	0,0	0,00	0,60	15,6
	Dubleto	-	0,22	0,80	0,65	10,1
	16k1	29,4	-0,04	0,24	0,40	11,9
	16k2	32,0	0,00	0,10	0,60	11.9
	8j1	30,9	-0,12	0,27	0.30	5.3
	8j2	35,4	0,13	0,60	0.38	6,0
	4e	30,4	-0.20	-0.60	0,55	3.3
24 h	4c	26,8	-0.08	0,00	0,45	3.3
	fb'1	29.0	0,04	-0.07	0,65	7.9
	fb'2	24.1	0,01	0,02	0,60	7.9
	fb'3	18.0	0,01	0,01	0,65	7.9
	α-Fe	33.5	0.0	0.0	0,58	16.0
	Dubleto	-	0,32	0,85	0,70	18,6

Tabela 12: Parâmetros hiperfinos das amostras moídas com heptano

A	C/4*	Bhf	δ	2ε	Γ	Área
Amostras	Sitios	(T)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
	16k1	28,6	-0,02	0,26	0,52	21,2
	16k2	30,7	-0,09	0,14	0,55	20,2
	8j1	30,1	0,02	0,33	0,35	6,7
	8j2	34,9	0,11	0,63	0,35	6,7
	4e	29,3	-0,15	-0,60	0,40	6,1
3 h	4c	25,2	-0,01	-0,02	0,40	6,6
	fb'1	23,0	0,06	-0,08	0,60	5,1
	fb'2	19,0	0,01	-0,04	0,60	5,1
	fb'3	17,0	0,01	0,01	0,60	5,1
	α-Fe	33,3	0,0	0,0	0,30	13,8
	Dubleto	-	0,14	0,80	0,50	3,4
	16k1	31,6	-0,10	0,26	0,45	17,9
6 h	16k2	30,2	-0,03	0,25	0,30	19,8
	8j1	35,6	0,12	0,56	0,38	6,2
	8j2	29,9	-0,16	-0,56	0,39	5,4
	4e	26,1	-0,01	-0,03	0,45	5,4
	4c	24,0	0,05	-0,05	0,65	6,2
	fb'1	24,0	0,05	-0,05	0,65	6,2
	fb'2	20,0	0,01	0,02	0,65	6,2
	fb'3	18,0	0,01	0,01	0,65	6,2
	α-Fe	33,8	0,00	0,0	0,37	17,1
	Dubleto	-	0,24	0,85	0,65	3,5
	16k1	29,9	0,01	0,31	0,35	15,3
	16k2	34,8	0,11	0,73	0,38	14,3
	8j1	29,2	-0,18	-0,56	0,50	6,0
	8j2	25,4	-0,02	-0,04	0,50	6,0
	4e	25,0	-0,04	0,04	0,65	4,2
12 h	4c	20,2	0,06	0,08	0,65	4,2
ı∠ n	fb'1	25,0	-0,04	0,04	0,65	6,3
	fb'2	20,2	0,06	0,08	0,65	6,3
	fb'3	17,6	-0,05	0,10	0,65	6,3
	α-Fe	33,1	0,0	0,0	0,42	25,3
	Dubleto	-	0,28	0,90	0,65	5,8
	B <sub>hf</sub> Dist.	22,5	0,16	0,03	0,33	66,4
24 h	α-Fe	33,0	0,01	0,00	0,43	27,1
	Dubleto		0,27	0,65	0,60	6,5

Tabela 13: Parâmetros hiperfinos das amostras moídas com ciclohexano



Figura 46: Áreas subespectrais dos sítios referentes às fases: 2:14:1,  $\alpha$ -Fe e paramagnética *vs.* tempo de moagem, para as amostras moídas com heptano (a) e ciclohexano (b)

#### • Baixa temperatura (26 K)

A figura 47 exibe os espectros Mössbauer medido em baixa temperatura das amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moídas a 350 rpm com RMPB 30:1 durante 6 horas e com heptano. Na tabela 14 são apresentados os parâmetros hiperfinos dessa amostra.

O ajuste da amostra moída durante 6 horas com heptano foi realizado de forma análoga ao da mesma amostra medida em temperatura ambiente, com exceção do dubleto que não foi necessário acrescentar. Como observado no ajuste Mössbauer do padrão e da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moída a seco durante 6 horas, ambas a 26 K, há um aumento dos valores dos campos magnéticos hiperfinos e *isomers shifts*. A média ponderada do B<sub>hf</sub> da fase 2:14:1 foi de 32,4 T e do  $\delta$  de 0,10 mm/s. Os valores dos desdobramentos quadrupolares não sofreram variações.



Figura 47: Espectro Mössbauer medido em 26 K da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moída durante 6 horas com heptano

Amo	ostra	Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
		16k1	32,5	0,12	0,22	0,48	23,2
		16k2	35,1	0,08	0,12	0,54	23,2
		8j1	30,5	0,13	0,20	0,40	8,7
350		8j2	37,3	0,25	0,58	0,55	8,7
rpm	rpm 6 h	4e	33,0	-0,10	-0,62	0,40	5,2
30:1	0 11	4c	28,0	0,06	0,04	0,40	5,2
		fb'1	28,0	0,19	-0,05	0,50	3,8
		fb'2	25,0	0,07	0,04	0,50	3,8
		fb'3	22,2	0,01	0,01	0,50	3,8
		α-Fe	33,5	0,09	0,0	0,42	14,4

Tabela 14: Parâmetros hiperfinos em 26 K da amostra moída com heptano durante 6 horas

A figura 48 exibe os espectros Mössbauer medido em baixa temperatura das amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moídas a 350 rpm com RMPB 30:1 durante 6 e 24 horas com ciclohexano. Na tabela 15 são apresentados os parâmetros hiperfinos dessas amostras.

As amostras moídas durante 6 horas foram ajustadas de forma análoga ao da mesma amostra medida em temperatura ambiente, ou seja, foram necessárias as fases 2:14:1, Fe<sub>3</sub>B e  $\alpha$ -Fe. Para esse ajuste, o dubleto não foi necessário indicando uma possível reorientação dos momentos dessa fase. No ajuste da amostra moída durante 24 horas utilizou-se uma distribuição de sextetos, a fase  $\alpha$ -Fe e também foi necessário o uso do dubleto para ajuste dos vales centrais, porém, com o valor da área subespectral menor que o da mesma amostra medida em temperatura ambiente (4,4 e 6,5, respectivamente). Portanto, para essa condição de moagem, a temperatura empregada na medida não foi suficiente para que houvesse reorientação de todos os momentos magnéticos da fase paramagnética.



Figura 48: Espectro Mössbauer medidos em 26 K da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moída durante 6 e 24 horas com ciclohexano

Amostras		Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
		16k1	32,7	0,13	0,22	0,51	23,2
		16k2	35,1	0,07	0,12	0,64	23,1
		8j1	30,7	0,11	0,20	0,40	8,7
		8j2	37,3	0,29	0,58	0,55	8,7
	6 h	4e	33,0	-0,09	-0,62	0,40	5,2
350 rpm 30:1	0 11	4c	28,3	0,06	0,04	0,40	5,2
		fb'1	28,0	0,19	-0,05	0,50	3,8
		fb'2	25,0	0,07	0,04	0,50	3,8
		fb'3	22,2	0,01	0,01	0,50	3,8
		α-Fe	33,5	0,07	0,00	0,42	14,5
		B <sub>hf</sub> Dist,	25,3	0,27	0,02	0,27	55,6
	24 h	α-Fe	33,9	0,12	0,0	0,53	40,0
		Dubleto	-	0,23	0,65	0,60	4,4

Tabela 15: Parâmetros hiperfinos medidos em 26 K das amostras moídas com ciclohexano

# o Magnetização





Figura 49: Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado para as amostras moídas com heptano (a) e ciclohexano (b) durante 3, 12 e 24 horas

Nota-se que as moagens em meio úmido também não saturaram, com exceção da amostra moída com ciclohexano durante 12 e 24 horas. Para ambos os conjuntos de curvas, é visto que a moagem úmida induz uma diminuição da M<sub>F</sub>, como já observado para as amostras moídas a seco.

Na moagem com heptano, figura 49(a),  $M_F$  não revela nenhum comportamento sistemático como função do tempo de moagem, mas observa-se que a moagem de 24 horas implica no menor valor de  $M_F$ . Moendo-se com ciclohexano, figura 49(b), a  $M_F$ diminui quando se aumenta o tempo de moagem até 12 horas. Os valores de  $M_r$  e  $H_c$ variaram significativamente para as amostras moídas em meio úmido quando comparadas com o meio seco. Por exemplo, a amostra moída com ciclohexano durante 12 horas obteve um aumento de, aproximadamente, 21 % no  $H_c$  quando comparada com a amostra moída a seco nas mesmas condições.

A maioria das modificações magnéticas que ocorreram devido a moagem das amostras tanto seca quanto úmida podem ser explicadas de forma plausível pela separação da fase α-Fe e pela degradação da fase 2:14:1.

Am	ostra	M.,	п	М
Meio de moagem	Tempo de moagem (h)	$(A.m^2/Kg)$	(Oe)	$(A.m^2/Kg)$
-	0	166	156	3,5
	3	133	1290	24,9
Heptano	12	143	1528	37,7
	24	119	974	21,2
Ciclohexano	3	144	1565	39,8
	12	125	1991	38,6
	24	128	142	7,3

Tabela 16: Parâmetros magnéticos para as amostras padrão e moídas em meio úmido a 350 rpm / RMPB 30:1

A figura 50 mostra a  $\langle B_{hf} \rangle$  e a  $M_F$  em função do tempo de moagem para as amostras moídas em meio úmido. Uma correlação razoável entre as duas quantidades novamente é observada, onde  $\langle B_{hf} \rangle$  e  $M_F$  diminuem à medida que o tempo de moagem aumenta.



Figura 50: <B<sub>hf</sub>> e M<sub>F</sub> vs. tempo de moagem para as amostras moídas com heptano e ciclohexano

# **Conclusões parciais do Grupo 1**

As moagens úmidas ou a seco induzem a separação das fases α-Fe, Fe<sub>n</sub>B e Nd<sub>1-ε</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>,
a partir da fase 2:14:1.

 Variar a velocidade de rotação (350, 500 ou 600 rpm) em uma moagem seca por 6 horas não altera significativamente as quantidades relativas das fases separadas.

 Moagens em meio seco por até 12 horas apresentam a tendência de melhor preservação da fase 2:14:1; no entanto, para 24 horas essa fase é mais preservada nas moagens com heptano.

 A moagem seca é a condição mais eficiente para separação de ferro (seguida pela moagem com ciclohexano), enquanto que as moagens úmidas favorecem a separação de compostos Fe<sub>n</sub>B.

 $\circ$  As moagens úmidas ou a seco produzem amostras com maiores valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> do que aqueles do composto padrão.

 $\circ$  Os maiores valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> são aqueles medidos, dentre o Grupo 1, para as amostras moídas com ciclohexano até 12 horas.

# Grupo 2

Nessa seção são apresentados os resultados das caracterizações para as amostras do Grupo 2, isto é, para os compostos  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 e  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe2 submetidos à moagem de alta energia em meio seco e em meio úmido com ciclohexano.

#### 4.4 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1: moagens secas

## • DRX e MEV

A figura 51 apresenta os difratogramas da amostra padrão  $Nd_2Fe_{14}B$  com 10 % (em massa) de Fe1 misturados manualmente; e das amostras  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 submetidas à moagens secas nas condições dos blocos 1º e 2º.

Nos difratogramas das amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$  moídas nas condições 1º bloco nota-se que, conforme aumenta o tempo de moagem, alargam os picos da fase 2:14:1 enquanto crescem os picos característicos do  $\alpha$ -Fe, resultando no "desaparecimento" dos picos de menor intensidade da fase 2:14:1. Este comportamento pode ser relacionado a uma diminuição dos tamanhos de grãos e uma possível amorfização da fase magnética dura, o que parece ocorrer quase completamente, em 24 horas de moagem (como ocorre nas amostras de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B moídas a seco nestas mesmas condições). Além disso, pode haver uma separação de fases devido à possível amorfização do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B e a formação de cristalitos de ferro envoltos numa matriz amorfa, provocando um aumento da fase macia como fase isolada no composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1, o que é consistente com os difratogramas obtidos.

A figura 52(a) apresenta a imagem obtida por MEV da amostra  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$ onde as fases dura e macia foram misturadas manualmente, enquanto a figura 52(b) exibe a imagem da amostra  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$  moída a 350 rpm com RMPB 30:1 durante 12 horas e a figura 52(c) a mesma amostra, porém moída a 600 rpm com RMPB 10:1 durante 6 horas. Na imagem (a) nota-se que as partículas de pó não possuem um formato definido. Além disso, observa-se que mesmo após 12 horas de moagem, figura 52(b), as partículas apresentam tamanhos na ordem de micrômetros. Na imagem (c), também se nota que o tamanho das partículas se encontram na ordem dos micrômetros e que apresentam uma morfologia no formato de placas.



Figura 51: Difratogramas normalizados das amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$  misturada manualmente (a) e submetidas às condições de moagem 3, 6, 12 e 24 horas / 350 rpm / RMPB 30:1 (b)-(e) e 500 rpm, 600 rpm / 6 horas / RMPB 10:1 (f)-(g)







Figura 52: Micrografías das amostras  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 misturada manualmente (a) e moídas a seco a 350 rpm / 12 horas (b) e 600 rpm / 6 horas (c).

## • Espectroscopia Mössbauer

Na figura 53 são apresentados os espectros Mössbauer medidos para o  $Nd_2Fe_{14}B +$ Fe1 moído a seco nas condições dos blocos 1º e 2º. Para esses ajustes foram utilizados 6 sextetos referentes à fase 2:14:1, um sexteto referente ao  $\alpha$ -Fe e, quando necessário, foram acrescidos um dubleto, cuja atribuição é a mesma das amostras do Grupo 1, e um par de sextetos referentes a uma fase Fe-B. Esse par de sextetos (designados como fb1 e fb2) possuem valores próximos aos parâmetros hiperfinos da fase Fe<sub>2</sub>B revisados na literatura. Para as amostras moídas nas condições do 1º bloco a adição desses dois sextetos ocorreu somente no material moído durante 12 horas, diferentemente das amostras do Grupo 1 moídas nessas mesmas condições, que a partir de 6 horas já foi necessário incluí-los, o que pode estar relacionado com o fato das amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 preservarem mais a fase 2:14:1 com 6 horas de moagem. Em especial, no ajuste da amostra moída durante 24 horas uma distribuição de campo magnético hiperfino teve que ser usada, substituindo os seis locais discretos do composto, o que confirma a degradação da fase 2:14:1 após longos tempos de moagem.

De modo geral, não houve variações significativas nos parâmetros hiperfinos da fase dura.



Figura 53: Espectros Mössbauer das amostras moídas a seco nas condições dos blocos 1º e 2º

Nas tabelas 17 e 18 são apresentados os valores dos parâmetros hiperfinos das fases presentes nessas amostras.

Amo	stras	Sítios	Bhf	δ	2ε	Γ	Área
	501 45	511105	(T)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
		16k1	28,7	-0,04	0,26	0,28	23,0
		16k2	30,6	-0,10	0,14	0,28	23,0
NdaFe	•R +	8j1	27,6	-0,06	0,27	0,30	13,9
Fe	-14D -	8j2	34,3	0,09	0,68	0,30	12,3
1	01	4e	29,0	-0,15	-0,68	0,35	7,0
		4c	24,7	-0,05	-0,06	0,32	7,3
		α-Fe	32,7	0,02	-0,04	0,28	13,5
		16k1	28,5	-0,05	0,15	0,40	21,9
		16k2	31,0	-0,06	0,13	0,40	20,8
		8j1	28,6	-0,03	0,44	0,28	9,8
	3 h	8j2	34,3	0,11	0,62	0,31	9,8
	3 h	4e	30,0	-0,24	-0,76	0,35	5,1
		4c	25,3	-0,04	0,02	0,35	5,1
		α-Fe	33,0	0,01	0,00	0,26	25,2
		Dubleto	-	0,12	0,75	0,38	2,3
		16k1	28,6	-0,06	0,15	0,45	21,7
		16k2	31,1	-0,08	0,13	0,40	21,4
		8j1	28,6	-0,03	0,41	0,28	10,1
	6 h	8j2	34,2	0,13	0,60	0,37	10,1
	0 11	4e	30,0	-0,23	-0,77	0,35	5,2
350		4c	25,3	-0,04	0,02	0,35	5,2
rpm		α-Fe	33,0	0,01	0,00	0,26	23,8
30:1		Dubleto	-	0,21	0,85	0,40	2,5
		16k1	29,0	-0,03	0,20	0,51	14,9
		16k2	31,3	-0,05	0,13	0,37	14,9
		8j1	28,0	-0,05	0,28	0,45	5,4
		8j2	34,3	0,09	0,68	0,48	5,4
	12 h	4e	30,0	-0,25	-0,77	0,50	2,7
	12 11	4c	25,3	-0,04	-0,02	0,60	2,7
		fb1	23,5	0,06	0,14	0,56	3,4
		fb2	17,0	0,01	0,17	0,56	3,4
		α-Fe	33,0	0,0	0,0	0,32	44,2
		Dubleto	-	0,15	0,85	0,50	3,0
		B <sub>hf</sub> Dist.	25,3	-0,10	0,17	0,30	17,5
	24 h	α-Fe	33,0	0,00	0,00	0,35	74,0
		Dubleto	-	0,42	0,85	0,60	8,5

Tabela 17: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 submetida à moagem de alta energia nas condições do 1º bloco

Na figura 54 é mostrado o comportamento das áreas médias subespectrais *versus* tempo de moagem, para as amostras moídas a 350 rpm com RMPB 30:1 e para a amostra misturada manualmente. Verifica-se que a área média para os sítios 16k, 8j e 4c:e diminuem, enquanto o crescimento da fase de ferro aumenta, o que está de acordo com a

análise difratométrica para esta série de amostras. Observa-se também um aumento nas áreas relativas do dubleto e do Fe<sub>2</sub>B.

Amostros		Sítica	Bhf	δ	2ε	Г	Área
Amostr	as	51008	(T)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
		16k1	28,3	-0,07	0,25	0,32	18,7
		16k2	30,5	-0,07	0,16	0,36	16,8
		8j1	28,3	0,03	0,33	0,26	6,2
		8j2	34,2	0,11	0,71	0,25	6,5
500 rpm		4e	29,9	-0,22	-0,69	0,28	5,4
10:1		4c	25,1	-0,07	0,05	0,35	5,8
		fb1	24,0	0,15	0,06	0,45	2,9
		fb2	20,	0,18	0,01	0,55	2,9
		α-Fe	32,8	0,01	0,01	0,29	31,9
	6 h	Dubleto	-	0,11	0,60	0,60	2,9
600 rpm	0 11	16k1	28,4	-0,05	0,17	0,31	16,7
		16k2	30,5	-0,06	0,12	0,37	15,5
		8j1	28,3	-0,03	0,56	0,25	6,0
		8j2	34,1	0,10	0,66	0,26	5,3
		4e	29,9	-0,21	-0,76	0,38	5,3
10:1		4c	25,2	-0,06	0,00	0,52	5,5
		fb1	24,0	0,12	0,06	0,50	3,6
		fb2	20,0	0,18	0,01	0,60	3,6
		α-Fe	32,8	0,01	0,01	0,33	35,4
		Dubleto	-	0,12	0,54	0,38	3,1

Tabela 18: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 submetida à moagem de alta energia nas condições do 2º bloco



Figura 54: Áreas médias subespectrais vs. tempo de moagem, para as amostras moídas a seco nas condições do 1º bloco

Na figura 55 são apresentadas as áreas médias subespectrais em função da velocidade de rotação das amostras dos blocos 1° e 2° moídas durante 6 horas para todos os sítios que foram identificados nos espectros Mössbauer apresentados na figura 52. Nota-se que as áreas subespectrais dos locais 16k, 8j e 4c:e diminuem, enquanto as áreas dos sítios fb1:2,  $\alpha$ -Fe e do dubleto aumentam com a velocidade de rotação, sendo mais acentuado para a condição de 600 rpm. Esse mesmo comportamento foi observado nas amostras do Grupo 1 moídas nessas mesmas condições. O crescimento da fase  $\alpha$ -Fe está de acordo com a análise difratométrica para este grupo de amostras.



Figura 55: Áreas médias subespectrais vs. velocidade de rotação das amostras moídas durante 6 horas nas condições do 1º e 2º blocos

# o Magnetização

Na figura 56 são apresentadas as curvas de magnetização *versus* campo magnético aplicado, obtidas nos quadrantes 1º e 2º para as amostras moídas a seco, nas condições do 1º e 2º blocos. Na tabela 19 são apresentados os dados obtidos por esta técnica.

Nota-se que a moagem diminui a  $M_F$ , sendo que o mínimo é alcançado para a amostra moída durante 24 horas. Como já mencionado, isto pode ser atribuído ao aumento da contribuição paramagnética como revelado pelo componente do dubleto observado nos espectros Mössbauer. Logo, as únicas amostras que saturaram foram as moídas a 350 rpm durante 12 e 24 horas. O *insert* na figura 55 mostra um zoom do 2º para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 misturada manualmente e para as amostras moídas a seco. Observa-se que os valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> para as amostras moídas durante 3 e 6 horas são iguais, o que concorda com os dados obtidos via espectroscopia Mössbauer, em que não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros hiperfinos. Aliás, verifica-se que nessas condições os valores de M<sub>r</sub> e H<sub>c</sub> não sofreram variações quando comparados com a amostra sem moagem. Nas amostras moídas durante 12 e 24 horas nota-se que os valores de H<sub>c</sub> diminuem (praticamente) a metade do valor da amostra sem moagem. Para as amostras moídas a sofor a mostra sem moagem. Para as condições do 2º bloco as melhores propriedades magnéticas foram obtidas para as amostras moídas a 500 rpm, assim como para as amostras do Grupo 1.



Figura 56: Magnetização vs. campo magnético aplicado para as amostras moídas a seco nas condições dos blocos 1º e 2º. O *insert* é um zoom do 2º quadrante

	Amostra		M <sub>F</sub>	Hc	Mr
RMPB	Velocidade de Rotação (rpm)	Tempo de Moagem (h)	(A.m <sup>2</sup> /Kg)	(Oe)	(A.m <sup>2</sup> /Kg)
-	-	0	163	538	15,5
30:1		3	149	537	16,0
	350	6	154	537	16,0
		12	147	282	14,0
		24	136	259	15,2
10.1	500	6	142	949	26,1
10:1	600	6	149	321	13,4

Tabela 19: Parâmetros magnéticos para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 misturada manualmente e moídas

#### 4.5 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe<sub>2</sub>: moagens secas

#### o DRX

Na figura 57 são mostrados os difratogramas das amostras  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe2 submetidas as condições de moagens dos blocos 1º e 2º.

Diferentemente das amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$ , após 3 horas já se verifica que o pico (110) da fase  $\alpha$ -Fe acentua-se para as amostras moídas nas condições do 1º bloco. Numa inspeção visual, nota-se que, para o tempo de 24 horas, o difratograma apresenta somente os picos referentes ao  $\alpha$ -Fe, sendo que os picos dessa fase estão mais alargados do que aqueles obtidos para 12 horas. Não foram identificadas diferenças consideráveis entre as amostras de  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_2$  moída a 500 e 600 rpm.

Em todos os casos, observou-se que o pico correspondente ao plano (110) da fase α-Fe aumentou após a moagem, enquanto a intensidade dos picos da fase dura diminuiu.



Figura 57: Difratogramas normalizados da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 misturada manualmente (a) e das amostras  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe2 submetidas às condições de moagem 3, 6, 12 e 24 horas / 350 rpm / RMPB 30:1 (b)-(e) e 500 rpm, 600 rpm / 6 horas / RMPB 10:1 (f)-(g)

# o Espectroscopia Mössbauer

Na figura 58 são apresentados os espectros Mössbauer medidos para o  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_2$  moído a seco nas condições dos blocos 1º e 2º. Na tabela 20 são mostrados os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos.

No ajuste da amostra moída durante 3 horas utilizou-se 6 sextetos referentes à fase 2:14:1, um sexteto referente ao  $\alpha$ -Fe, um dubleto e, diferentemente da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 moída nessa mesma condição, foram acrescidos mais dois sextetos, cujo parâmetros hiperfinos são semelhantes ao Fe2B, mesmo não sendo identificado no difratograma de raios X. A partir de 6 horas de moagem foi necessário utilizar nos ajustes uma distribuição de sextetos ao invés de seis sextetos referentes a fase dura e dois ao Fe<sub>2</sub>B. Essa metodologia está de acordo com os resultados de difratometria de raios X, em que notase que a partir de 6 horas ocorre, praticamente, a desestruturação da fase 2:14:1, restando em 24 horas, apenas planos alargados da fase  $\alpha$ -Fe. A distribuição de campo magnético hiperfino da amostra moída durante 6 horas (1º bloco) possui o valor médio de Bhf 28,7 T e em 12 horas esse passa a ser de 26,7 T. Essa redução no valor de Bhf pode estar relacionada com o aumento da área subespectral da fase paramagnética que em 6 horas era de 2,7 e em 12 horas foi para 13,7. Além do que, em 12 horas o gráfico da distribuição apresenta dois vales, sendo o primeiro com campos magnéticos hiperfinos próximos a 20 T e o segundo campos de, aproximadamente, 30 T. Em 24 horas de moagem ocorre diminuição da área subespectral da fase paramagnética, aumentando, com valores próximos a de 6 horas, a área da distribuição de sextetos. Entretanto, o valor de Bhf é de 26,3 T (próximo a de 12 horas) o que também pode ser consequência da formação de outras fases amorfas além da fase principal 2:14:1.

A metodologia usada para ajustar o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+Fe1 moído na condição do 2º bloco também foi aplicada para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+Fe2 moídas nessas condições, exceto para a amostra de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moída a 600 rpm, para a qual foi adicionado um singleto. Como tendência geral para esse bloco, os parâmetros hiperfinos não se alteram significativamente para as amostras moídas em diferentes velocidades de rotação, e também quando comparados com os encontrados para as amostras moídas a seco de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sem e com adição da fase macia. Nota-se que os parâmetros hiperfinos do dubleto para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+Fe2 moídas nas condições citadas aumentam com o tempo de moagem, principalmente para as amostras do 1º bloco, cuja explicação pode ser atribuída à mesma do Grupo 1.



Figura 58: Espectros Mössbauer das amostras moídas a seco nas condições dos blocos 1º e 2º

No entanto, vale ressaltar que o singleto encontrado para a amostra de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moída a 600 rpm é um resultado peculiar. O estado final desta amostra apresenta menos ferro e mais 2:14:1 do que a amostra moída a 500 rpm. A ocorrência deste componente (super)paramagnético indica que a 600 rpm, o caminho de transformação de fase é único. Como essa diferença não foi identificada a partir dos respectivos difratogramas de raios X, é plausível atribuir o singleto a cristalitos de Fe<sub>n</sub>B (com  $1 \leq n \leq 3$ ) muito pequenos.

Amostras		Sítios	Bhf	δ	2ε	Г	Área
Allio	stras	Sitios	(T)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
		16k1	28,5	-0,07	0,21	0,39	16,1
		16k2	30,8	-0,08	0,15	0,40	15,4
		8j1	28,4	0,03	0,40	0,40	6,9
		8j2	34,2	0,13	0,60	0,40	6,3
	2 h	4e	30,0	-0,21	-0,77	0,50	5,1
	5 11	4c	25,3	-0,04	0,02	0,50	5,1
		fb1	23,0	0,09	-0,02	0,65	5,7
		fb2	17,0	0,18	0,05	0,65	5,7
350		α-Fe	33,0	0,01	0,00	0,28	31,4
rpm		Dubleto	-	0,21	0,70	0,40	2,3
30:1		B <sub>hf</sub> Dist.	28,7	-0,05	0,04	0,28	36,8
	6 h	α-Fe	33,2	0,0	0,0	0,37	60,5
		Dubleto	-	0,25	0,80	0,45	2,7
		B <sub>hf</sub> Dist.	26,7	-0,07	0,06	0,28	17,1
	12 h	α-Fe	33,0	0,0	0,0	0,38	69,2
		Dubleto	-	0,60	0,95	0,80	13,7
		B <sub>hf</sub> Dist.	26,3	0,00	0,04	0,28	38,0
	24 h	α-Fe	33,0	0,0	0,0	0,38	54,1
		Dubleto	-	0,42	1,16	0,70	7,9
500 rpm 10:1		16k1	28,8	-0,04	0,24	0,33	19,9
		16k2	30,8	-0,10	0,17	0,35	18,8
		8j1	27,5	-0,04	0,26	0,34	5,8
		8j2	34,4	0,08	0,60	0,25	5,8
		4e	28,9	0,01	-0,76	0,30	5,1
		4c	25,5	-0,09	0,10	0,38	5,2
		fb1	23,0	0,10	-0,03	0,65	4,2
		fb2	20,0	0,18	0,04	0,60	4,2
		α-Fe	33,0	0,00	0,00	0,30	25,6
		Dubleto	-	0,13	0,52	0,60	5,4
	6 h	16k1	28,8	-0,03	0,23	0,29	19,1
		16k2	30,6	-0,10	0,17	0,31	18,1
		8j1	27,9	-0,08	0,34	0,34	6,1
		8j2	34,2	0,10	0,65	0,30	7,0
600		4e	29,2	0,00	-0,73	0,30	5,0
rpm		4c	25,9	-0,09	0,05	0,29	5,0
10:1		fb1	23,0	0,08	-0,03	0,65	4,7
		fb2	20,0	0,18	0,05	0,60	4,7
		α-Fe	33,0	0,00	0,00	0,35	19,4
		Dubleto	-	0,13	0,64	0,60	3,8
		Singleto	-	-0,09	-	0,41	7,1

Tabela 20: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe2 submetida à moagem de alta energia nas condições dos blocos 1º e 2º

• Magnetização

Na figura 59 são apresentadas as curvas de magnetização *versus* campo magnético aplicado, obtidas nos quadrantes 1º e 2º para as amostras moídas a seco nas condições do 1º e 2º blocos. O *insert* na figura 58 mostra um zoom do 2º quadrante das curvas de magnetização para o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moídas a seco. Na tabela 21 são apresentados os dados obtidos por esta técnica.

De forma geral, observa-se que a moagem diminui a  $M_F$  das amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_2$ , assim como, para o Grupo 1 e o  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$ , moídos nas mesmas condições. Isso pode ser atribuído à maior quantidade de fases ferromagnéticas macias (isto é,  $\alpha$ -Fe e Fe<sub>2</sub>B) e paramagnéticas (por exemplo,  $Nd_{1-\epsilon}Fe_4B_4$ ), como consequência da degradação na fase 2: 14: 1 pela moagem de alta energia. Os maiores valores de  $H_c$  e  $M_r$  para essas amostras foram obtidos para a amostra moída a 500 rpm, como também observado no Grupo 1 e nas amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$ . Nota-se que esses parâmetros tendem a diminuir drasticamente com o tempo de moagem, ver tabela 21.



Figura 59: Magnetização vs. campo magnético aplicado para as amostras moídas a seco nas condições dos blocos 1º e 2º. O *insert* é um zoom do 2º quadrante

Tabela 21: Parâmetros magnéticos para a amostra misturada manualmente (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1) e para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moídas

|--|

RMPB	Velocidade de Rotação (rpm)	Tempo de Moagem (h)	(A.m <sup>2</sup> /Kg)	(Oe)	(A.m <sup>2</sup> /Kg)
-	-	-	163	538	15,5
		3	158	697	19,2
30:1	250	6	169	324	17,0
	330	12	147	279	10,0
		24	161	257	8,0
10.1	500	6	148	868	23,0
10:1	600	6	171	289	8,1

Os parâmetros de  $H_c e M_r$  reduzem para as amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe_2$  moídas a seco na condição 350 rpm / RMPB 30:1 com o aumento do tempo de moagem; os maiores valores de  $H_c e M_r$  também são apresentados pela amostra moída a 500 rpm.

A figura 60 mostra a  $\langle B_{hf} \rangle$  e a  $M_F$  em função do tempo de moagem para as amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe1:2$ . Nota-se uma correlação entre  $\langle B_{hf} \rangle$  e a  $M_F$  para ambas as amostras, onde  $\langle B_{hf} \rangle$  e  $M_F$  diminuem para a amostra  $Nd_2Fe_{14}B + Fe1$  à medida que o tempo de moagem aumenta e para  $Nd_2Fe_{14}B + Fe2$  verifica-se uma queda em 12 horas para ambas as quantidades. Esta queda pode ser atribuída a maior quantidade de fases paramagnéticas e do aumento da fase  $\alpha$ -Fe que surgem de 6 para 12 horas de moagem, como indicado pela espectroscopia Mössbauer.



Figura 60:  $\langle B_{hf} \rangle$  e M<sub>F</sub> vs. tempo de moagem para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1:2

#### 4.6 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe<sub>1</sub>:2 - moagem com ciclohexano

Analisando os dados de  $H_c$  e  $M_r$  obtidos até o momento, nota-se que, os maiores valores foram obtidos para as amostras moídas a **500 rpm / RMPB 10:1 / 6 horas**. Logo, esses materiais foram moídos com **ciclohexano** nas condições referidas.

#### o DRX

A figura 61 exibe os difratogramas das amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe1 e Nd_2Fe_{14}B + Fe2$ moídas com ciclohexano a 500 rpm durante 6 horas. As duas condições apresentam perfis difratométricos semelhantes.



Figura 61: Difratogramas normalizados das amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 (a) e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 (b)

#### Espectroscopia Mössbauer

Na figura 62 são apresentados os espectros Mössbauer medidos para o  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 e o  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe2, moídos com ciclohexano nas condições 500 rpm durante 6 horas. Como para as demais amostras moídas em meio úmido, os ajustes foram realizados com um dubleto (aqui, também, atribuído àquelas fases comentadas no Grupo 1) e dez sextetos: seis sextetos respectivos à fase 2:14:1, um sexteto referente ao  $\alpha$ -Fe e três sextetos referentes à fase Fe<sub>3</sub>B. Na tabela 22 são apresentados os parâmetros hiperfinos obtidos para essas amostras.



Figura 62: Espectros Mössbauer das amostras  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 e  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe2 submetidas à moagem com ciclohexano a 500 rpm

Amostras	Sítios	Bhf (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
	16k1	29,4	0,00	0,19	0,45	13,3
	16k2	31,5	0,00	0,09	0,45	13,3
	8j1	28,4	-0,05	0,27	0,35	6,2
	8j2	34,3	0,11	0,70	0,50	6,2
$Nd_2Fe_{14}B + Fe2$	4e	30,3	-0,17	-0,60	0,50	4,9
	4c	25,7	-0,04	0,02	0,50	4,9
	fb'1	25,4	0,05	-0,05	0,65	5,5
	fb'2	23,3	0,01	0,02	0,65	5,5
	fb'3	17,0	0,01	0,01	0,65	5,5
	α-Fe	32,9	0,0	0,0	0,28	32,2
	Dubleto	-	0,21	0,73	0,40	2,5
$Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$	16k1	29,1	0,00	0,24	0,45	13,4

Tabela 22: Parâmetros hiperfinos das amostras  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1 e  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe2 moídas com ciclohexano na condição 500 rpm / 6 horas

16k2	31,0	-0,01	0,09	0,45	13,4
8j1	28,4	-0,05	0,27	0,35	6,3
8j2	34,3	0,11	0,70	0,50	6,3
4e	30,0	-0,17	-0,60	0,50	4,9
4c	25,8	-0,04	0,08	0,50	4,9
fb'1	25,1	0,05	-0,05	0,65	5,5
fb'2	22,9	0,01	0,02	0,65	5,5
fb'3	16,0	0,01	0,01	0,65	5,5
α-Fe	32,9	0,0	0,0	0,28	29,6
Dubleto	-	0,21	0,74	0,53	4,7

#### o Magnetização

Na figura 63 são apresentadas as curvas de magnetização *versus* campo magnético aplicado, obtidas nos quadrantes 1º e 2º para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moídas com ciclohexano na condição 500 rpm (RMPB 10:1) durante 6 horas. O *insert* na figura 63 mostra um zoom do 2º quadrante das curvas de magnetização para essas amostras. Na tabela 23 são apresentados os dados obtidos por esta técnica.

Os valores de H<sub>c</sub> e Mr para a amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 aumentam quando comparados com a mesma amostra moída a seco (H<sub>c</sub> = 868 Oe e M<sub>r</sub> = 23 A.m<sup>2</sup>/Kg). Entretanto, para a amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 nota-se que não houve mudanças significativas nessas propriedades magnéticas quando comparadas com a moagem seca (H<sub>c</sub> = 949 Oe e M<sub>r</sub> = 26 A.m<sup>2</sup>/Kg). A diminuição dos valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> da amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 pode estar relacionada com o aumento de fases paramagnéticas, como indicado pela espectroscopia Mössbauer.



Figura 63: Magnetização vs. campo magnético aplicado para as amostras  $Nd_2Fe_{14}B + Fe1 e Nd_2Fe_{14}B + Fe2 moidas com ciclohexano (500 rpm / RMPB 10:1 / 6 horas) e Nd_2Fe_{14}B + Fe1 misturado manualmente. O$ *insert*é um zoom do 2º quadrante

Tabela 23:	Parâmetros	magnéticos	para as	amostras	$Nd_2Fe_{14}B$	+ Fe1 @	e Nd <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub>	$_{4}\mathrm{B}$ + Fe2,	moídas	com
ciclohexano	• (500 rpm /	RMPB 10:1	/ 6 horas	s), e para a	ı mistura N	d <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	+ Fe1 m	isturada ma	anualmer	nte

Amostra	M <sub>F</sub> (A.m <sup>2</sup> /Kg)	Hc (Oe)	Mr (A.m²/Kg)
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B + Fe1 (mistura manual)	163	538	15,5
$Nd_2Fe_{14}B + Fe_1$	120	916	25,0
$Nd_2Fe_{14}B + Fe2$	127	2623	48,0

## □ Conclusões parciais do Grupo 2

 As moagens conduzidas em meio seco induzem preferencialmente a separação do ferro, em quantidades que aumentam progressivamente com o tempo de moagem e com a velocidade de rotação.

 O acréscimo de ferro em pó misturado ao composto padrão Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B não inibiu a separação do próprio ferro a partir da fase 2:14:1.

• As moagens conduzidas em meio úmido induzem preferencialmente a separação do ferro, mas também significativas quantidades da fase Fe<sub>3</sub>B.
• Para as moagens na condição de 500 rpm / 6 horas, são aquelas conduzidas em meio seco as que mais preservam a fase 2:14:1, quando comparado às moagens em meio úmido.

 $\circ$  O tipo de ferro metálico em pó reunido com o composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, se com tamanho médio de cristalito de 128 nm (como-recebido) ou 40 nm (pré-moído com alta energia), não influencia significativamente a separação de fases.

 $\circ$  As moagens a seco na condição 350 rpm / RMPB 30:1 para as amostras Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+Fe1 não alteram significativamente os parâmetros H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub>, exceto para tempos de moagens iguais ou superiores a 12 horas, quando H<sub>c</sub> fica reduzido a, aproximadamente, metade do valor da mistura manual.

 $\circ$  Os parâmetros H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> para a amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moída a seco por 3 horas na condição 350 rpm / RMPB 30:1 são maiores do que os respectivos à mistura manual, mas diminuem progressivamente com o aumento do tempo de moagem.

 $\circ~$  Os maiores valores de  $H_c$  e  $M_r$  são apresentados pelas amostras  $Nd_2Fe_{14}B$  + Fe1:2 moídas a seco com 500 rpm / RMPB 10:1.

 $\circ$  Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moído com ciclohexano a 500 rpm / RMPB 10:1 apresentou os maiores valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub>, considerando todas as amostras do Grupo 2.

# Grupo 3

Nessa seção são apresentados os resultados das caraterizações para as amostras do Grupo 3, isto é, para o composto  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  quando submetido à moagem de alta energia em meio seco.

# 4.7 (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe)<sub>FT</sub>: moagens secas

#### • DRX e MEV

Na figura 64 são exibidos os difratogramas das amostras  $(-Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão e submetidas à moagem de alta energia. Dois blocos de condições de moagem foram aplicados: 1°) 350 rpm / RMPB 30:1 / 3, 6, 12 e 24 horas; 2°) 500 e 600 rpm / RMPB 10:1 / 6 horas.



Figura 64: Difratogramas normalizados das amostras  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão (a) e moídas nas seguintes condições 350 rpm / 3, 6, 12 e 24 horas / RMPB 30:1 (b)-(e), 500 rpm / 6 horas / RMPB 10:1 (f) e 600 rpm / 6 horas / RMPB 10:1 (g)

As amostras do 1° bloco apresentam o mesmo comportamento observado nos difratogramas dos demais grupos, isto é, conforme aumenta-se o tempo de moagem verifica-se uma desestruturação cada vez maior da fase 2:14:1 restando, em 24 horas, apenas picos alargados correspondentes à fase  $\alpha$ -Fe. Os difratogramas desse bloco tem comportamento similar aos do Grupo 2, mais especificamente do Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe1 moído nas mesmas condições. Nota-se que a fase 2:14:1 nas amostras do 2° bloco separa-se em  $\alpha$ -Fe, sendo que em 600 rpm os planos do ferro são mais acentuados. O difratograma da amostra moída a 500 rpm apresenta padrão difratométrico similar à amostra moída a 350 rpm com RMPB 30:1 durante 6 horas, logo observa-se que há uma compensação entre velocidades mais altas (ou mais baixas) com a RMPB quanto à estrutura cristalina.

Nas figuras 65(a)-(d) são apresentadas as imagens obtidas por MEV para a amostra  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão e quando submetida à moagem de alta energia. Na imagem da amostra  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão observa-se agregados com morfologia irregular. Não houve mudanças significativas no aspecto morfológico da amostra  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão, figura 65(a), para a amostra moída a 350 rpm (b). Na imagem da figura 65(c) verifica-se que há maior regularidade no tamanho das partículas, agora no formato de placas, enquanto que nas amostras moídas a 600 rpm, figura 65(d), observa-se partículas pequenas sobre outras maiores.





Figura 65: Micrografia da amostra  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão (a); 350 rpm e RMPB 30:1 durante 12 horas (b); 500 rpm (c) e 600 rpm (d) ambas com RMPB 10:1 durante 6 horas

#### • Espectroscopia Mössbauer

Na figura 66 são apresentados os espectros Mössbauer medidos para as amostras do Grupo 3 e nas tabelas 24 e 25 estão os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados para essas amostras moídas nas condições do 1º e 2º blocos.

A metodologia de ajuste Mössbauer desse Grupo de amostras é igual ao dos Grupos 1 e 2, ou seja, utilizou-se seis sextetos referentes à fase 2:14:1, um sexteto com os parâmetros hiperfinos do  $\alpha$ -Fe e, quando necessário, utilizou-se um dubleto no ajuste e dois sextetos referentes à fase Fe-B. Somente a amostra moída a 350 rpm durante 24 horas foi ajustada com uma distribuição de sextetos.

Os parâmetros hiperfinos da amostra  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão apresentam valores bem próximos aos do  $Nd_2Fe_{14}B + Fe1$  misturado manualmente, em especial  $< B_{hf} > e$  $< \delta >$ . Os valores dos parâmetros hiperfinos das amostras moídas nas condições do 1º bloco não sofreram variações quando comparados com os da amostra  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$ padrão.

Os valores dos parâmetros hiperfinos da fase 2:14:1 das amostras moídas nas condições do 2º bloco também não apresentaram grandes variações quando comparadas com a fase 2:14:1 das amostras anteriores. Entretanto, para esse bloco de amostras, foram acrescidos dois sextetos referentes à fase Fe<sub>2</sub>B. Como já mencionado, essa fase não foi identificada nos difratogramas, pois seus picos mais intensos se encontram em posições angulares muito próximas aos da fase 2:14:1, dificultando sua identificação.

No 2° bloco de amostras, assim como nas amostras dos demais grupos, também se nota um aumento das fases  $\alpha$ -Fe e paramagnética com o aumento da velocidade de rotação. Observa-se também que, assim como nos demais Grupos, os valores dos parâmetros hiperfinos do dubleto aumentaram com a velocidade de rotação, o que pode ser explicado com os mesmos argumentos discorridos no Grupo 1.



Figura 66: Espectros Mössbauer das amostras  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão e submetidas à moagens em meio seco

Tabela 24: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  padrão e submetida à moagem de alta energia nas condições do 1º bloco

А	mostras	Sítios	B <sub>hf</sub> (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
		16k1	29,0	-0,05	0,20	0,32	27,9
		16k2	30,7	-0,11	0,17	0,37	26,4
(Nd <sub>2</sub> F	$e_{14}B + Fe)_{FT}$	8j1	28,5	-0,02	0,45	0,25	9,3
r	oadrão	8j2	34,2	0,11	0,68	0,25	10,7
		4e	30,0	-0,19	-0,76	0,31	6,4
		4c	25,6	-0,08	0,04	0,25	7,0
		α-Fe	32,8	0,01	0,00	0,26	12,3
		16k1	28,5	-0,09	0,24	0,40	25,2
		16k2	30,7	-0,11	0,14	0,46	25,2
		8j1	28,6	0,04	0,34	0,26	9,6
	3 h	8j2	34,2	0,11	0,66	0,28	8,5
		4e	29,7	-0,21	-0,75	0,39	6,2
		4c	25,3	-0,06	0,02	0,34	6,2
		α-Fe	32,8	0,0	0,0	0,32	19,1
		16k1	28,5	-0,09	0,24	0,41	18,4
		16k2	31,1	-0,04	0,13	0,47	21,5
		8j1	28,4	0,03	0,30	0,26	8,6
	6 h	8j2	34,0	0,12	0,65	0,30	6,9
	0 11	4e	29,8	-0,20	-0,79	0,30	5,7
350		4c	25,0	-0,03	-0,05	0,34	5,7
30:1		α-Fe	32,8	0,01	0,00	0,27	29,8
0011		Dubleto	-	0,11	0,60	0,60	3,4
		16k1	28,4	-0,04	0,15	0,40	11,3
		16k2	30,5	-0,06	0,11	0,40	11,5
		8j1	28,7	-0,02	0,46	0,42	6,9
	12 h	8j2	34,2	0,14	0,66	0,40	5,1
	12 11	4e	30,1	-0,27	-0,65	0,55	5,3
		4c	24,8	0,00	0,00	0,55	5,3
		α-Fe	32,9	0,00	0,00	0,38	51,5
		Dubleto	-	0,11	0,60	0,60	3,1
		B <sub>hf</sub> Dist.	29,5	-0,02	0,01	0,26	31,1
	24 h	α-Fe	33,0	0,00	0,00	0,37	65,5
		Dubleto	-	0,07	0,60	0,60	3,4

Amo	stras	Sítios	Bhf (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Г (mm/s)	Área (%)
		16k1	28,9	-0,09	0,28	0,36	21,0
		$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	20,8				
		8j1	Bhr (T) $\delta$ (mm/s) $2\epsilon$ (mm/s) $\Gamma$ (mm/s)28,9-0,090,280,3631,1-0,080,150,4828,80,070,320,2634,60,110,700,3530,4-0,21-0,700,2625,5-0,060,000,3524,00,140,060,5020,00,170,010,6033,10,000,040,38-0,060,600,6028,7-0,040,250,2530,6-0,120,140,2727,5-0,080,290,2834,40,100,660,2627,1-0,10-0,720,4826,0-0,030,070,2525,00,13-0,030,5018,00,180,050,5033,00,000,000,34-0,280,730,64	7,2			
500		8j2		6,9			
rpm		4e	30,4	-0,21	δ $2ε$ Γ(mm/s)(mm/s)(mm/s)-0,090,280,36-0,080,150,480,070,320,260,110,700,35-0,21-0,700,26-0,060,000,350,140,060,500,170,010,600,000,040,380,060,600,60-0,040,250,25-0,120,140,27-0,080,290,280,100,660,26-0,10-0,720,48-0,030,070,250,13-0,030,500,180,050,500,000,000,340,280,730,64	5,9	
10:1		4c	25,5	-0,06	0,00	0,35	5,9
		fb1	24,0	0,14	0,06	0,50	3,8
		fb2	20,0	0,17	0,01	0,60	3,8
		α-Fe	33,1	0,00	0,04	0,38	21,2
	61	Dubleto	-	0,06	0,60	0,60	3,5
	0 11	16k1	28,7	-0,04	0,25	0,25	17,1
		16k2	30,6	-0,12	0,14	0,27	16,2
		8j1	27,5	-0,08	0,29	0,28	6,3
600		8j2	34,4	0,10	0,66	0,26	7,7
rpm		4e	27,1	-0,10	-0,72	0,48	3,6
10:1		4c	26,0	-0,03	0,07	0,25	3,6
		fb1	25,0	0,13	-0,03	0,50	2,7
		fb2	18,0	0,18	0,05	0,50	2,7
		α-Fe	33,0	0,00	0,00	0,34	30,8
		Dubleto	-	0,28	0,73	0,64	9,3

Tabela 25: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais das amostras  $(Nd_2Fe_{14}B + Fe)_{FT}$  submetidas a moagens de alta energia nas condições do 2º bloco

Na figura 67 é mostrado o gráfico das áreas relativas dos sítios em função do tempo de moagem para as amostras moídas nas condições do 1º bloco. Com o aumento de tempo de moagem verifica-se o crescimento da fase  $\alpha$ -Fe e a diminuição das áreas subespectrais dos sítios referentes à fase 2:14:1. O dubleto que surge a partir de 6 horas não sofreu variações significativas nos parâmetros hiperfinos com o aumento do tempo de moagem.



Figura 67: Áreas relativas dos sítios vs. tempo de moagem para as amostras moídas nas condições do 1º bloco

#### o Magnetização

Na figura 68 são mostradas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas nos quadrantes 1º e 2º para as amostras moídas a seco nas condições dos blocos 1º e 2º. Nota-se que as curvas não saturaram no campo máximo aplicado, com exceção da amostra moída a 350 rpm por 24 horas. A M<sub>F</sub> das amostras moídas diminui com o aumento do tempo de moagem, como já observado nos demais Grupos.

O *insert* na figura 68 é um zoom das curvas no 2º quadrante. A tabela 26 apresenta os valores de  $H_c$ ,  $M_r$  e  $M_F$  das amostras medidas no Grupo 3. Verifica-se que para as amostras moídas a 350 rpm a melhor condição de moagem foi obtida para o tempo de 6 horas, acima deste tempo à uma queda acentuada nos valores das propriedades magnéticas, sendo a pior condição 24 horas. Esses resultados concordam com os difratogramas obtidos, pois a amostra moída durante 6 horas apresenta tanto a fase 2:14:1 quanto a  $\alpha$ -Fe, enquanto que em 24 horas de moagem já não se observa mais no difratograma a fase 2:14:1 somente a fase macia do material, indicando que houve

amorfização da fase dura. Já para as amostras moídas a 500 e 600 rpm observa-se que a condição mais eficiente para o aumento dos valores de  $H_c$  e Mr é a 600 rpm.



Figura 68: Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado nas amostras do Grupo 3

	Amostra		Ma	п	м	
RMPB	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	$(A.m^2/Kg)$	(Oe)	$(A.m^2/Kg)$	
-	-	-	167	229	8,3	
		3	158	405	13,1	
20.1	350 rpm	6	160	412	15,0	
50.1		12	153	215	8,0	
		24	104	192	7,0	
10.1	500 rpm	6	132	314	10,3	
10:1	600 rpm	6	146	964	29,0	

Tabela 26: Parâmetros magnéticos para as amostras  $(Nd_2Fe_{14}B+10\% Fe)_{FT}$  padrão e submetidas a moagens a seco

A figura 69 exibe uma relação entre os valores da média ponderada dos  $B_{hfs}$  das fases existentes nas amostras moídas a 350 rpm, isto é, 2:14:1,  $\alpha$ -Fe e a fase paramagnética, com seus respectivos valores de M<sub>F</sub>. A relação entre  $< B_{hf}>$  e M<sub>F</sub> está em função do tempo de moagem. Nota-se que o  $< B_{hf}>$  aumenta em 24 horas, enquanto a M<sub>F</sub> decae com o aumento do tempo de moagem, o que pode ser atribuído ao aumento da quantidade da fase  $\alpha$ -Fe nesta condição, como observado pela espectroscopia Mössbauer.



Figura 69: <B<sub>hf</sub>> e M<sub>F</sub> vs. tempo de moagem para as amostras do Grupo 3

# Conclusões parciais do Grupo 3

A maior concentração de ferro da liga Nd<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>B, relativamente ao composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B
não inibiu a separação do próprio ferro a partir da fase 2:14:1.

• A moagem na condição 350 rpm / 3 horas apresentam a tendência de melhor preservação da fase 2:14:1, seguida da condição 500 rpm / 6 horas.

• A condição mais eficiente para separação de ferro é a 350 rpm / 24 horas.

 Não houve evidências de separação de compostos de Fe<sub>n</sub>B para as amostras moídas a 350 rpm.

 $\,\circ\,$  As moagens na condição de rotação 600 rpm, resultam nos maiores valores de  $H_c$  e  $M_r.$ 

Logo, os maiores valores de  $H_c$  e  $M_r$  (quando comparados com os valores das amostras não moídas) dos Grupos 1, 2 e 3 estão reunidos na tabela 27. E as condições de moagem no qual esses dois parâmetros se destacaram foram 500 rpm / 6 h / RMPB 10:1 em ciclohexano. A figura 70 reúne as curvas de desmagnetização das amostras da tabela 27.

T 1 1 07 D 1	· . •	,	• 1	1 11 16
Labela //· Parametro	os magneticos nai	a as amostras com	os maiores valore	s de H. e M.
1 u o o u 2 / 1 u u u u o o u c	so magneticos pa	a ab amobilab com		b de lic e mir

Amostras	Meio de moagem	RMPB	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	M <sub>F</sub> (A.m <sup>2</sup> /Kg)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (A.m <sup>2</sup> /Kg)
<b>Grupo 1</b> Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	ciclohexano	30:1	350	12	125	1991	38,6
<b>Grupo 2</b> Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B+Fe2	ciclohexano	10:1	500	6	127	2623	48,0
Grupo 3 (Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B+Fe) <sub>FT</sub>	seco	10:1	600	6	146	964	29,0



Figura 70: Curvas de magnetização vs. campo magnético das amostras com os maiores valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> obtidos neste trabalho

# **Conclusões Gerais**

A proposta inicial deste trabalho foi a de caracterizar o sistema Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (fase magneticamente dura) moído com alta energia, reunido ou não com ferro metálico (fase magneticamente macia), e estudar a influência dos parâmetros da moagem nas propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas do material, tendo como escopo a preparação de amostras com valores de H<sub>c</sub> e M<sub>r</sub> mais altos que o do composto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B padrão. Os estudos foram conduzidos com três sistemas: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>B e Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + 10 % (em massa) de  $\alpha$ -Fe, sendo que neste último caso duas misturas foram utilizadas, cada qual com um tipo de ferro (em pó).

Pode-se dividir nos tópicos que seguem as conclusões gerais dessa pesquisa, válidas para os três sistemas estudados:

#### Transformações de Fase (induzidas pela moagem de alta energia)

1- A moagem de alta energia induz a separação do ferro a partir da fase 2:14:1; há, ainda, indicativos de separação das fases Nd<sub>1-e</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>B e Fe<sub>3</sub>B, também a partir da fase 2:14:1, revelando que esta estrutura tetragonal não é estável quando processada nesta condição extrema.

2 - As quantidades relativas das fases separadas dependem das condições dinâmicas de moagem; em geral, o tempo de moagem e a velocidade de rotação favorecem a separação de fases, resultando a moagem seca mais efetiva na separação do ferro, enquanto que a moagem em meio úmido produz as maiores quantidades das fases Nd<sub>1</sub>.  ${}_{\epsilon}Fe_4B_4$ , Fe<sub>2</sub>B e Fe<sub>3</sub>B.

#### Transformações Magnéticas

1- A moagem de alta energia produz amostras com  $H_c$  e  $M_r$  mais altos que aqueles do sistema não-moído.

2- No maior campo magnético aplicado, a magnetização das amostras moídas, seja ou não de saturação, diminui com o tempo de moagem e a velocidade de rotação.

3- Os valores de  $H_c$  para as amostras moídas a seco diminuem com o aumento do tempo de moagem; enquanto que para as moagens úmidas  $H_c$  é máximo para 12 horas.

Além disso, verificou-se que os valores mais altos de  $H_c$  e  $M_r$  foram obtidos especificamente para a amostra Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe2 moída em meio úmido (ciclohexano), a 500 rpm (RMPB 10:1), por 6 horas. Assim, verifica-se que a moagem de alta energia em condições iguais ou, ao menos, similares à anterior é uma rota de síntese viável para a preparação de pós à base de Nd-Fe-B com altos valores de  $H_c$  e  $M_r$ , que possam ser usados na fabricação de ímãs permanentes. Saliente-se que os resultados do presente trabalho não são suficientes para apontar a interação *exchange-spring* como o único ou, mesmo, principal mecanismo responsável pela melhoria daqueles parâmetros magnéticos. Caracterizações mais sofisticadas de microscopia eletrônica seriam necessárias para avaliar a real presença dessa interação, tida como plausível no atual ponto desta investigação.

Apêndice

### Fe1 e Fe2 - Caracterizações

#### o DRX e MEV

A figura 1 mostra o difratograma refinado da amostra Fe1. Esse difratograma é típico de uma amostra monofásica que, nesse caso, corresponde ao  $\alpha$ -Fe. O difratograma refinado da amostra Fe2 (figura 2) apresentou, como o Fe1, somente os picos característicos da fase  $\alpha$ -Fe. Em ambas as figuras os *inserts* de MEV revelam uma transformação estrutural do Fe1 quando submetido a moagem úmida com hexano, através da qual partículas esféricas micrométricas (Fe1) resultam em placas de espessuras submicrométrica e nanométricas (Fe2).

Os parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras Fe1 e Fe2 se encontram na tabela 1. Observa-se que os parâmetros de rede da fase  $\alpha$ -Fe não variaram expressivamente.



Figura 1: Difratograma refinado do pó de ferro Fe1. O *insert* exibe os agregados típicos presentes numa amostra de ferro comercial sem processamento (magnificação x5000)



Figura 2: Difratograma refinado do Fe2. O *insert* exibe os agregados presentes na amostra Fe2 (magnificação x5000)

Tabela 28: Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras Fe1 e Fe2

Fases	<i>a=b=c</i> (Å)	Fases (%)
Fe1	2,86579 (10)	100
Fe2	2,86554 (13)	100

# • Espectroscopia Mössbauer

A figura 3 exibe os espectros Mössbauer de Fe1 e Fe2. Ambos os espectros foram ajustados apenas com um sexteto correspondente à fase  $\alpha$ -Fe. Para o ajuste do Fe2 foi necessário utilizar o parâmetro a23 livre, pois, como observado pelo MEV, o material apresenta morfologia de placas devido à moagem em meio úmido, o que induziu no material uma textura magnética.



Figura 3: Espectros Mössbauer dos pós de ferros Fe1 e Fe2

Tabela 2: Parâmetros hiperfinos de Fe1 e Fe2

Fases	Bhf (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Г (mm/s)	A23
Fe1	33,0	0,00	0,00	0,26	2,0*
Fe2	33,0	0,00	-0,01	0,37	2,5

\* Parâmetro fixado

## o Magnetização

A figura 4 exibe as histereses magnéticas de Fe1 e Fe2. Os valores da magnetização de saturação ( $M_{sat} = M_F$ ) de ambas as amostras de ferro estão bem próximos dos valores encontrados na literatura [10]. O *insert* nessa figura é um zoom do centro das histereses de Fe1 e Fe2. A tabela 3 exibe os valores das propriedades magnéticas encontradas neste trabalho para o Fe1 e Fe2.



Figura 4: Curvas de magnetização vs. campo aplicado para as amostras Fe1 e Fe2

Amostras	H <sub>c</sub> (Oe)	$\frac{Mr}{(\frac{A.m^2}{Kg})}$	$\frac{M_{\rm F}}{(\frac{A.m^2}{Kg})}$
Fe1	11	0,51	194,1
Fe2	12,3	1,00	182,6

Tabela 4: Propriedades magnéticas de Fe1 e Fe2

# Referências

1) C. D. Cullity, B.D.; Graham, Introduction to Magnetic Materials. 2009.

2) "Permanent Magnet Market Size, Share & Trend Analysis Report By Product (Ferrite Magnet, Rare Earth), By Application (Automotive, Electronics, Industrial) By Region, And Segment Forecasts, 2018 - 2024,"

Disponível em: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysi. Acesso: 17 de abril 2019.

3) O. Gutfleisch, **Basic Principles of Hard Magnetic Materials**. In: Advances in Materials Sciences and Engineering, K.H.J. Buschow, 2006.

4) O. Gutfleisch *et al.*, "Nanocrystalline high performance permanent magnets," J. Magn. Magn. Mater., vol. 242–245, n°. PART II, p. 1277–1283, 2002.

5)D. Goll e H. Kronmüller, "High-performance permanent magnets," Naturwissenschaften, vol. 87, nº. 10, p. 423–438, 2000.

6) E. F. Kneller; R. Hawig, "The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets," IEEE Transactions on Magnetics, vol. 27, n°. 4, p. 3588–3600, 1991.

7) J. H. L. Voncken, The Rare Earth Elements: an Introduction. 2016.

8) H. Nakamura, "The current and future status of rare earth permanent magnets," Scr. Mater., vol. 154, pp. 273–276, 2017.

9) "Brasil tem potencial para vender 150 mil carros elétricos ao ano." Disponível em: <u>https://fgvenergia.fgv.br/noticias/brasil-tem-potencial-para-vender-150-mil-carros-</u> <u>eletricos-ao-ano</u>. Accesso: 06 de agosto de 2018.

10) S. M.,V., Pop; O. Isnard; I. Chicinas, Propriétés magnétiques et structurales des nanocomposites magnétiques  $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe obtenus par broyage mécanique de haute énergie, 2014.

11) E. E. Fullerton; J. S. Jiang; S. D., Bader, "Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets". J. Magn. Magn. Mat. v. 2000, p. 392-404, 1999.

12) R., Skomski; M. D., Coey, "Giant energy product in nanostructured two-phase magnets". Phy. Rev. B. v. 48, n. 21, p. 812-816, 1993.

13) J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton, "Relationships Between Crystal Structure and Magnetic Properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B," n<sup>o</sup>. Jul. 2015, 1984.

14) J. F. Herbst, " $R_2Fe_{14}B$  materials: Instrinsic properties and technological aspects," Rev. Mod. Phys., vol. 63, n<sup>o</sup>. 4, p. 819–898, 1991.

15) F. Grandjean, G. J. Long, O. A. Pringle, J. Fu, "A Mössbauer effect study of the  $RE_2Fe_{14}B$  magnets, where RE is Y, Pr, Nd, and Gd," Hyperfine Interact., vol. 62, n<sup>o</sup>. 1–2, p. 131–146, 1990.

16) K. E. BURZO; H.R, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol 21, n°. 1–2. 1997.

17) S.C. Wang; Y., Li, "A new structure of  $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$  phase in NdFeB magnet." J. Mater Sci., vol 40, 2005.

18) T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol 1, American Society for Metals, vol. 1. p. 3589, 1990.

19) R. Coehoorn; D. B. de Mooij; J. P. W. B. Duchateau, K. H. J. Buschow, "Novel permanent magnetic materials made by rapid quenching," nº. 12, p. 12–13, 1988.

20) H. Onodera; A. Fujita; H. Yamamoto; M. Sagawa; S. Hirosawa, "Mössbauer study of the intermetallic compound Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. I. interpretation of complex spectrum," J. Magn. Magn. Mater., vol. 68, n<sup>o</sup>. 1, p. 6–14, 1987.

21) R. Fruchart *et al.*, "Mössbauer spectroscopy of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B," J. Phys. F Met. Phys., vol. 17, p. 483–501, 1987.

22) D. Niarchos, "Mössbauer spectroscopy in modern permanent magnet alloys," vol. 49, p. 367–392, 1989.

23) G. J. Long; R. Kulasekere; O. A. Pringle; F. Grandjean; K. H. J. Buschow, "A comparison of the Mössbauer effect spectra of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B," J. Magn. Magn. Mater., vol. 117, p. 239–250, 1992.

24) N. Maât; R. Lardé; V. Nachbaur; J. Le Breton, "Investigation by Mössbauer spectroscopy and atom probe tomography of the phase transformation of Nd-Fe-B alloys after high-energy ball milling phase transformation of Nd-Fe-B alloys after high-energy ball milling," vol. 223905, 2018.

25) J. Chaboy; C. Piquer; N. Plugaru; F. Bartolomé; M. A. Laguna-Marco; F. Plazaola, "<sup>57</sup>Fe Mössbauer and x-ray magnetic circular dichroism study of magnetic compensation of the rare-earth sublattice in Nd<sub>2-x</sub>Ho<sub>x</sub>Fe<sub>14</sub>B,", 2007.

26) F. Grandjean *et al.*, "An analysis of the Mössbauer Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B in terms of a new model", 1988.

27) Q. Ling, J. M. Cadogan, e J. M. D. Coey, "Mössbauer spectra of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B and related compounds," *Hyperfine Interact.*, vol. 28, nº. 1–4, p. 655–658, 1986.

28) G. J. Long; F. Grandjean, "The importance of the Wigner-Seitz cell volume in determining the cobalt site occupancy in Nd<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>14</sub>B," J. Magn. Magn. Mater., vol. 162, n°. 2–3, p. 162–166, 1996.

29) J. Y., Choong; Yang, J.; E. B., Park; "Mössbauer study on Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B composite magnet treated by an external magnetic field", J. Magn. Magn. Mater., vol. 168, p. 278–284, 1997.

30) H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, A Review with a Collection of Reprints (W. A. Benjamin, New York, 1963).

31) K. A. Murphy; N. Hershkowitz, "Temperature-Dependent Hyperfine Interactions in Fe<sub>2</sub>B", Phy. Rev. B, vol. 7, nº 1, 1973.

32) S. PAN, *Rare Earth Permanent-Magnet Alloys High*. In Situ and Dynamic Observation and Its Application in Material Desig Temperature Phase Transformat. China: Springer, p. 290, 2013.

33) R. W. McCALLUM *et al.* "High performance isotropic permanent magnet based on Nd-Fe-B", Appl. Phys., p. 3577-3579, 1987.

34) G. B. CLEMENTE; J. E. KEEM; J. P. BRADLEY, "The microstructural and compositional influence upon HIREM behavior in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B", J. Appl. Phys., vol. 64, n° 10, p. 5299-5301, 1988.

35) A. MANAF, et al., "Enhanced magnetic properties in rapidly solidified Nd-Fe-B based alloys", J. Magn. Magn. Mat., vol. 101, p. 360-362, 1991.

36) A. MANAF; A. BUCKLEY; H. A. DAVIES, "New nanocrystalline high-remanence Nd-Fe-B alloys by rapid solidification" J. Magn. Magn. Mat., vol. 128, p. 302-306, 1993.

37) H. A. DAVIES, "Nanocrystalline exchange-enhanced hard magnetic alloys" J. Magn. Magn. Mat., vol. 157/158, p. 11-14, 1996.

38) Y. S. CHO *et al.* "Magnetic Properties of New Nd-Fe-B Nanocrystalline with  $\alpha$ -Fe as Main Phase" IEEE Transactions on Magnetics., vol. 32, n° 3, p. 1964-1966, 1996.

39) V. NEU *et al.* "High remanence Nd-Fe-B-X (X = Cu, Si, Nb<sub>3</sub>Cu, Zr) powders by mechanical alloying", J. Magn. Magn. Mat., vol. 157/158, p. 61-62, 1996.

40) S. Mican, O. Isnard, V. Pop, "Microstructure and interphase magnetic coupling in  $Nd_2Fe_{14}B / 10 \% \alpha$ -Fe nanocomposites obtained by mechanical milling and short time annealing," *Journ. Phys.*, vol. 61, p. 506–517, 2016.

41) C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling Mechanical Engineering*, Prog. Mater. *Sci.*, vol. 46, p. 1–184, 2001.

42) R. Hirian, "Exchange coupling in hard-soft magnetic nanocomposites," Tese de doutorado, Faculty of Physics Babes - Bolyai University Cluj-Napoca Romania 2017.

43) K. Simeonidis, C. Sarafidis, E. Papastergiadis, M. Angelakeris, I. Tsiaoussis, O. Kalogirou, "Evolution of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling", Intermetallics, vol 19, p. 589-595, 2011.

44) L. V. B. Diop, "Structure et proprietes physiques de composes magnetiques de type  $RT_{12}B_6$  et (Hf, Ta)Fe<sub>2</sub> et leur dependance en fonction de la pression ( physique ou chimique )," Tese de doutorado, 2014.