

EFEITO DA ADIÇÃO DE SURFACTANTES NAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE PÓS MAGNÉTICOS À BASE DE Pr-Fe-B OBTIDOS VIA HDDR E MOAGEM DE ALTA ENERGIA

P. B. Santos^a; S. C. Silva^a; R. N. Faria^a; H. Takiishi^a
Endereço postal: Av. Professor Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000,
São Paulo – SP – Brasil. Email: pbsantos@ipen.br
^aInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Pós nanomagnéticos à base de $Pr_{12}Fe_{65,9}Co_{16}B_6Nb_{0,1}$ tem sido obtidos a partir de: a) pelo processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), b) pela variação do tempo de moagem e c) com a adição de ácido oléico como surfactante. Este último tem sido utilizado para melhorar a eficiência de moagem, evitando a aglomeração de partículas e, conseqüentemente, para melhorar a coercividade intrínseca do material. Moagem de alta energia tem sido usada para produção de nanopartículas magnéticas. Os pós foram caracterizados magneticamente utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e microestruturalmente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), MEV-FEG e Difração de Raios-X.

Palavras chave: Ímãs permanentes, Pr-Fe-B, surfactantes, materiais nanoestruturados.

INTRODUÇÃO

O processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR), desenvolvido em 1989 por Nakayama e Takeshita ⁽¹⁾, tem sido empregado em várias pesquisas para a produção de pós magneticamente coercivos, utilizados na fabricação de ímãs permanentes consolidados com resina, com resultados promissores ⁽²⁻⁶⁾. O processo HDDR é uma reação que possibilita o refinamento do grão da fase matriz, propiciando, desta maneira, a utilização do material para a preparação de ímãs permanentes com propriedades magnéticas consideráveis, e o material desta reação de HDDR também é friável ⁽⁷⁾.

Moagem de alta energia é uma típica técnica para a preparação de partículas em pó em metalurgia e indústrias de cerâmica. Tem sido adotado a adição de surfactantes para melhorar a eficiência de moagem de alta energia para produzir

nanopartículas magnéticas de várias composições, impedindo aglomeração e oxidação das partículas durante o processo de moagem ^(8, 9).

Este trabalho envolve o efeito da adição do ácido oléico como surfactante nas propriedades magnéticas e microestruturas dos ímãs permanentes HDDR à base da composição $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, utilizando o moinho de alta energia, variando-se o tempo de moagem.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma liga comercial, no estado bruto de fusão, com composição $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ foi utilizada para a produção dos pós magnéticos. A liga foi submetida ao sistema de HDDR sendo a pressão de H_2 nas etapas de hidrogenação e desproporção de 930mbar. A temperatura de dessorção e recombinação foi de 840 °C ⁽⁶⁾.

O pó HDDR foi submetido à moagem de alta energia em um moinho planetário de bolas (modelo P7 da Fritsch), utilizando um pote e esferas de aço inox, com a relação do peso do pó para as esferas de 1:10. Na moagem o ciclohexano foi utilizado como solvente e o ácido oleico como surfactante (em alguns experimentos), de 55% e de 1%, em relação ao peso do pó HDDR, respectivamente. A velocidade de moagem foi fixada à 900 rpm e variou-se o tempo de moagem de 90 a 240 minutos.

Os pós foram caracterizados magneticamente utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e microestruturalmente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), MEV-FEG e Difração de Raios-X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 1 apresenta as propriedades magnéticas obtidas por MAV dos pós HDDR sem e com adição de ácido oleico, com variação do tempo de moagem e velocidade de 900 rpm da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. O experimento com adição de ácido oleico apresentou melhores valores de remanência (B_r) e coercividade intrínseca ($\mu_0 iH_c$) comparado com o pó obtido sem adição de ácido oleico, exceto para o experimento com moagem de 240 minutos, devido a aglomeração no pote de moagem, causando diminuição na eficiência da moagem. E, com o aumento do tempo de moagem verifica-se que, para os experimentos com adição de ácido oleico há uma diminuição dos valores das propriedades magnéticas.

Tabela 1 – Propriedades Magnéticas dos pós HDDR sem e com adição de ácido oleico (AO), com velocidade de 900 rpm e variação do tempo de moagem, obtidas por MAV.

Tempo Moagem (min)	B_r (emu/g)	iH_c (Oe)	Tempo Moagem (min)	B_r (emu/g)	$\mu_0 iH_c$ (Oe)
90 – sem AO	12,674	171	90 – com AO	29,933	653
120 – sem AO	13,832	158	120 – com AO	22,581	641
180 – sem AO	11,305	142	180 – com AO	12,814	169
240 – sem AO	17,095	205	240 – com AO	11,640	134

A Fig. 1 apresenta a curva de desmagnetização do pó magnético dos experimentos com tempo de moagem de 90 min. com e sem ácido oleico, verificando que com a adição do ácido oleico há um aumento nas propriedades magnéticas.

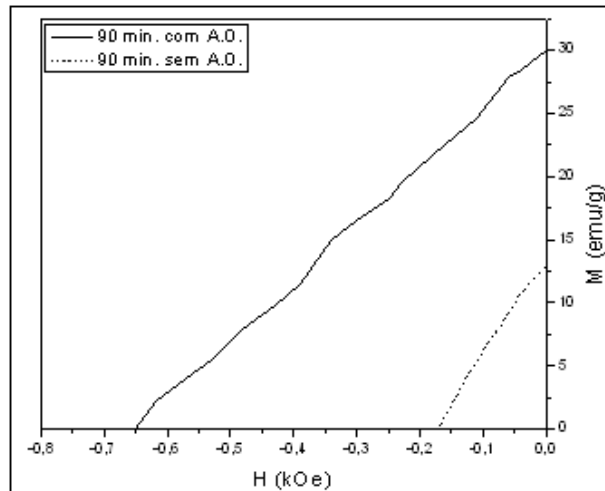


Figura 1 – Curva de desmagnetização dos pós magnéticos obtidos após moagem de 90 min. com e sem ácido oléico (A.O.).

Após o processo de moagem de alta energia, verificou-se que, os experimentos com tempo de moagem superior a 90 minutos, sem adição de ácido oleico, ocorreram a aglomeração do pó no pote de moagem de aço inox, dificultando a moagem. Com a adição de ácido oléico houve aglomeração a partir de 240 minutos.

A Fig. 2 apresenta as micrografias (MEV) do pó magnético com tempo de moagem de 90 minutos sem e com adição do ácido oleico.

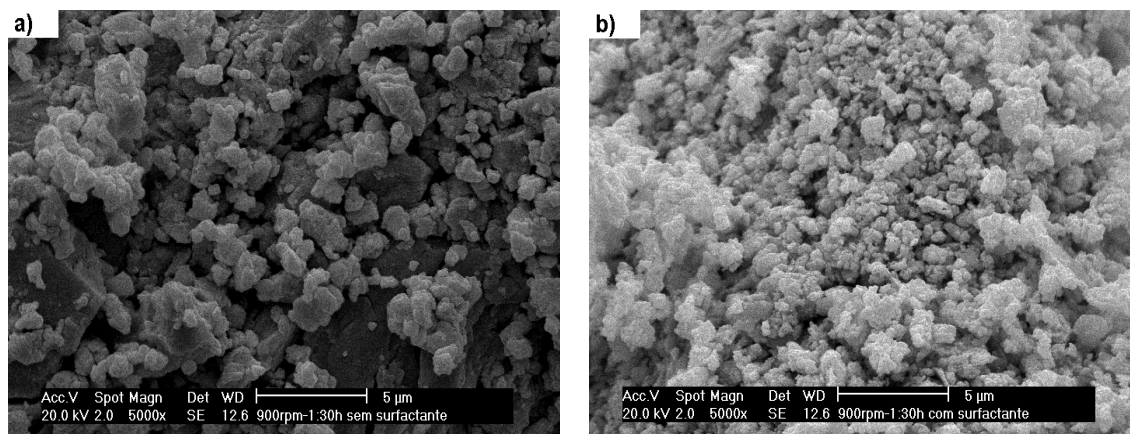


Figura 2 – Micrografia obtida através do MEV, com aumento de 5000X, do pó magnético com 90 min. de moagem: a) sem ácido oleico e b) com ácido oleico.

A Fig. 3 apresenta as micrografias (MEV) do pó magnético com tempo de moagem de 120 minutos sem e com adição do ácido oleico.

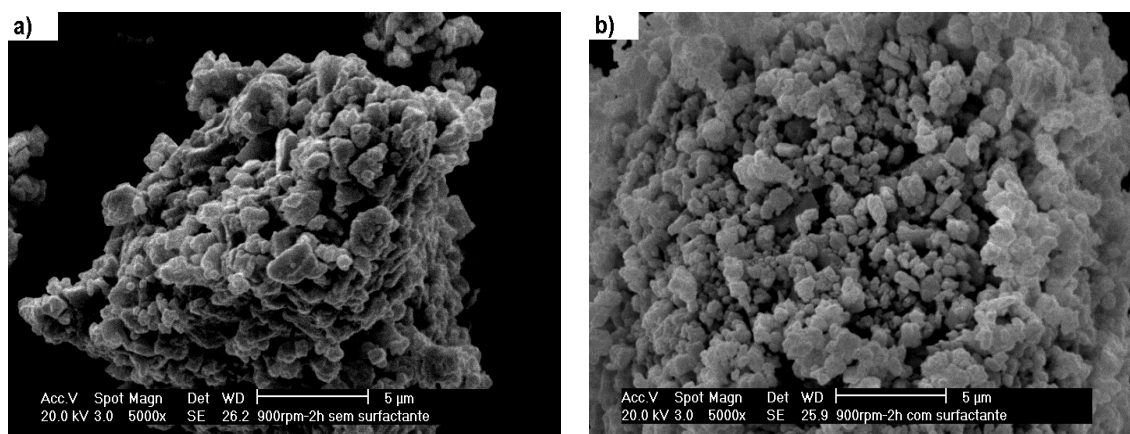


Figura 3 – Micrografia obtida através do MEV, com aumento de 5000X, do pó magnético com 120 min. de moagem: a) sem ácido oleico e b) com ácido oleico.

A Fig. 4 apresenta as micrografias (MEV) do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos sem e com adição do ácido oleico.

A Fig. 5 apresenta as micrografias (MEV) do pó magnético com tempo de moagem de 240 minutos sem e com adição do ácido oleico.

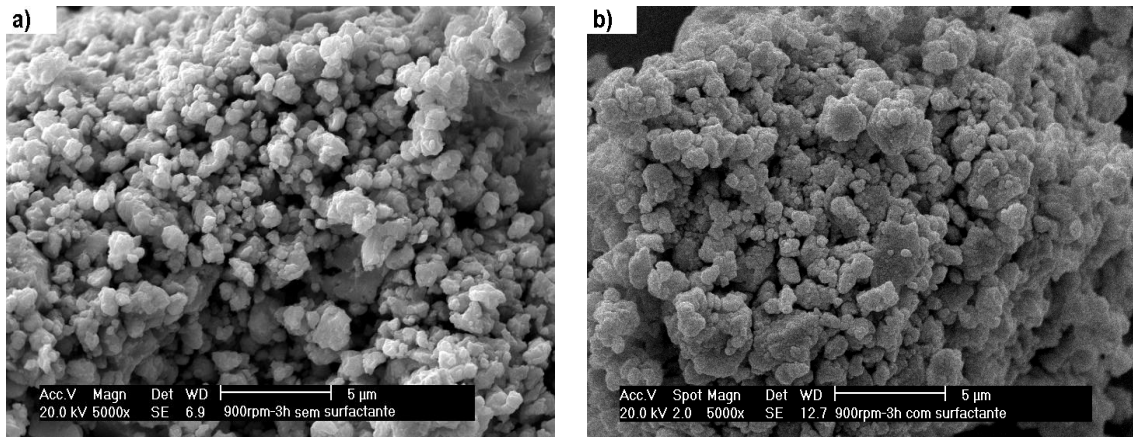


Figura 4 – Micrografia obtida através do MEV, com aumento de 5000X, do pó magnético com 180 min. de moagem: a) sem ácido oleico e b) com ácido oleico.

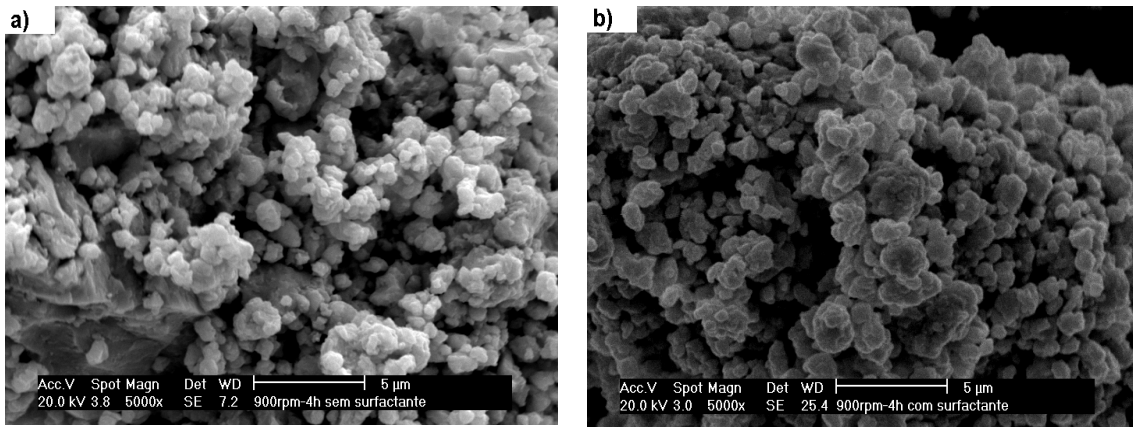


Figura 5 – Micrografia obtida através do MEV, com aumento de 5000X, do pó magnético com 240 min. de moagem: a) sem ácido oleico e b) com ácido oleico.

Pode-se observar nas Fig. de 2 a 5 dos pós magnéticos, que apresentam aglomerados e tamanho de partículas maiores que 1 µm.

A Fig. 6 apresenta as micrografias obtidas através do MEV-FEG do pó magnético com tempo de moagem de 180 minutos com adição do ácido oleico. Pode-se observar que as partículas estão aglomeradas e são maiores que 1 µm (comparar com a Fig. 4 b). Para obtenção de nanopartículas será necessário aumentar a concentração de ácido oleico e o tempo de moagem.

A Fig. 7 a e b apresentam os difratogramas de raios-X dos pós magnéticos de todos os experimentos e do pó HDDR sem moagem.

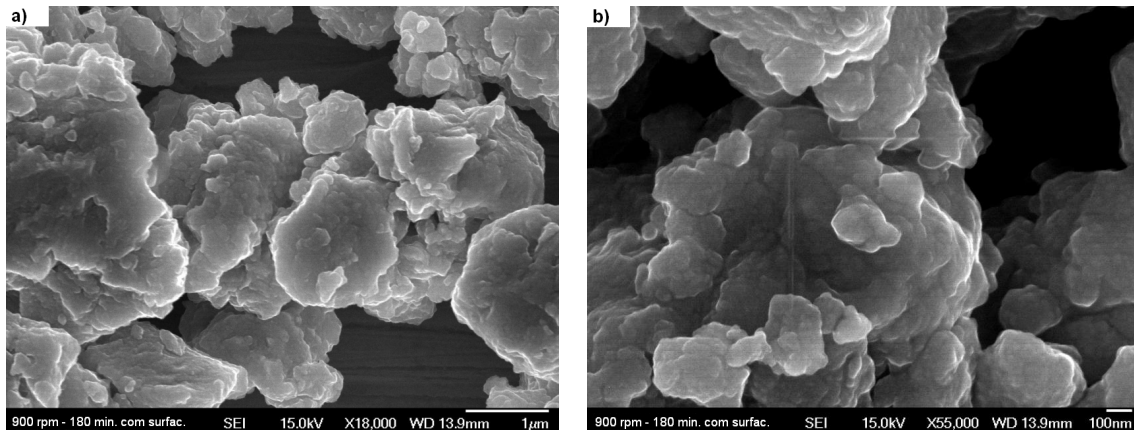


Figura 6 – Micrografia obtida através do MEV-FEG do pó magnético com 180 min. de moagem com ácido oleico: a) aumento de 18.000X e b) 55.000X.

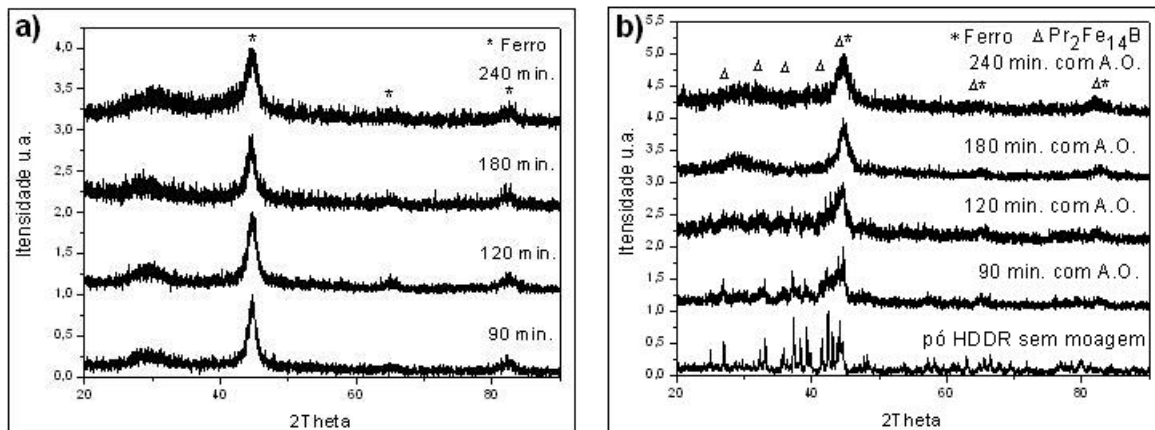


Figura 7 – Difratoformas de raios-X dos pós magnéticos, da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, obtidos via HDDR a) sem adição de ácido oléico na moagem de alta energia, b) com adição de ácido oleico (A.O.) na moagem de alta energia e pó HDDR sem moagem.

Foi identificado em todos os experimentos a fase Fe- α (fase com simetria cúbica) e para os experimentos do pó HDDR sem moagem e com tempo de moagem de 90 min. e adição de ácido oleico a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fase com simetria tetragonal). Observa-se que, a fase Fe- α apresenta tendência em diminuir o tamanho do cristalito e a fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de armofização com o aumento do tempo de moagem. A armofização da fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ está relacionada com a diminuição das propriedades magnéticas (Tab. 1).

Tratamentos térmicos nos pós magnéticos obtidos via HDDR e moagem de alta energia, sem e com ácido oleico da liga $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{65,9}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$, serão realizados para restaurar a estrutura cristalina dos pós e as propriedades magnéticas.

CONCLUSÃO

- A adição de ácido oléico na moagem de alta energia com velocidade de 900 rpm, melhora as propriedades magnéticas dos pós magnéticos, comparados com os experimentos sem adição de ácido oleico;

- Tempos superiores a 120 min. de moagem, sem adição de ácido oleico, inicia-se a aglomeração do pó no pote de moagem. Já, a adição de 1% de ácido oléico melhora a eficiência na moagem, visto que, a aglomeração ocorre somente após 240 min. de moagem;

- As partículas apresentaram tamanhos acima de 1 μm , aglomerações entre si.

- Com o aumento do tempo de moagem a fase Fe- α apresenta tendência em diminuir o tamanho do cristalito e a fase Pr₂Fe₁₄B de armofização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e IPEN-CNEN/SP pelo apoio financeiro e infra-estrutura disponibilizados para a realização deste trabalho e ao Laboratório de Materiais Magnéticos do IPT pela caracterização magnética dos pós HDDR.

REFERENCIAS

1. TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R.; Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnetic powder produced by hydrogen treatment. In: 10th INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE – EARTH MAGNETS AND THEIR APPLICATIONS, Kyoto, 551-557, 1989.
2. FARIA, R. N.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I.R. High anisotropy in Pr-Fe-Co-B-Zr HDDR powders. ***J. Alloys and Compounds***, p. 287, L10-12, 1999.
3. BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. The effect of niobium content on the magnetic properties and microstructures of PrFeCoBNb HDDR magnets and alloys. ***J. Magnetism and Magnetic Materials***, v.283, p.263-269, 2004.
4. BARBOSA, L.P.; TAKIISHI, H.; LIMA, L.F.C.P.; FARIA, R.N. Effect of boron content on properties and microstructure of PrFeCoBNb HDDR permanent magnets. ***J. Magnetism and Magnetic Materials***, v.285, p.290-295, 2005.

5. SILVA, S.C.; DUVAIZEM, J. H.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. Crystallite size and magnetic properties of HDDR powders obtained from PrFeCoBNb alloys. **18ºCbecimat**, Porto de Galinhas, 2008.
6. SILVA, S. C.; FERREIRA, E. A.; FARIA, R. N.; TAKIISHI, H. The effect of the processing temperature on the microstructures of Pr-Fe-Co-B-Nb HDDR magnets. **Mat. Science Fórum**, v. 591-593, p. 108-113, 2008.
7. FARIA, R. N.; LIMA, L.F.C.P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**, São Paulo, Livraria da Física, 2005.
8. WANG, Y.; LI, W.; RONG, C.; LIU, J.P. Sm-Co hard magnetic nanoparticles prepared by surfactant-assisted ball milling. **Nanotechnology**, v. 18, p. 1-4, 2007.
9. KADOGAN, N.G.; HADJIPANAYIS, G.C.; SELLMYER, D.J. Anisotropic PrCo₅ nanoparticles by surfactant-assisted ball milling. **IEEE Trans. Magn.**, v. 45, n. 10, p. 4417-4419, 2009.

THE EFFECT OF SURFACTANT ADDITION ON HIGH-ENERGY MILLING UPON THE MAGNETIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF THE Pr-Fe-B HDDR MAGNETIC POWDERS

ABSTRACT

Nanomagnetic powders based on the composition Pr₁₂Fe_{65.9}Co₁₆B₆Nb_{0.1} have been obtained from using (a) the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination (HDDR) process; (b) by varying of milling time and (c) with the addition of an oleic acid as a surfactant. The latter has been used to enhance milling condition by preventing the agglomeration of particles and hence to improve the intrinsic coercivity of the material. High-energy mechanical milling has been used to yield magnetic nanoparticles. Powders were characterized magnetically using vibrating sample magnetometer (VSM) and microstructurally by Scanning Electron Microscopy (SEM), Field Emission Gun SEM (FEG-SEM) and X-ray diffraction.

Key-words: Permanent bonded magnets, Pr-Fe-B based, surfactants, nanostructured materials.