



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CAMPUS FLORIANÓPOLIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Rafael Gitti Tortoretto Fim

**Técnicas de Aumento de Remanência em Ímãs Compósitos de Nd-Fe-B obtidos  
por Manufatura Aditiva**

Florianópolis

2023

Rafael Gitti Tortoretto Fim

**Técnicas de Aumento de Remanência em Ímãs Compósitos de Nd-Fe-B obtidos  
por Manufatura Aditiva**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade  
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen,  
Dr.  
Coorientador: Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra

Fim, Rafael Gitti Tortoretto

Técnicas de Aumento de Remanência em Ímãs Compósitos de Nd-Fe-B obtidos por Manufatura Aditiva / Rafael Gitti Tortoretto Fim ; orientadora, Paulo Antônio Pereira Wendhausen, coorientador, Carlos Henrique Ahrens, 2023.

141 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ciência e Engenharia de Materiais. 3. Fusão em Leito de Pó (FLPL). 4. Ímãs permanentes de terras raras. 5. Ímãs compósitos de Nd-Fe-B. I. Wendhausen, Paulo Antônio Pereira. II. Ahrens, Carlos Henrique . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Rafael Gitti Tortoretto Fim

**Técnicas de Aumento de Remanência em Ímãs Compósitos de Nd-Fe-B obtidos  
por Manufatura Aditiva**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 06 de junho de 2023, por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Fernando José Gomes Landgraf, Dr.

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP)

Prof. Rubens Nunes de Faria Júnior, Dr.

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN)

Prof.(a) Luis Eugenio Fernandez-Outon Dr.

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Prof.(a) Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen

Orientador

Florianópolis, 2023.

Com amor, carinho e gratidão, dedico este trabalho aos que sempre estiveram ao meu lado: minha família.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço ao meu orientador Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen pela oportunidade concedida para a realização desta tese de doutorado, no laboratório MAGMA. Agradeço pela orientação constante, pelas inúmeras discussões e todo o suporte oferecido neste período, que me proporcionaram crescimento profissional e pessoal.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens, do Núcleo em Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA), pela parceria frutífera ao longo destes anos, pela disponibilidade da infraestrutura e auxílio para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf, coordenador do INCT-PATRIA, projeto no qual tive o prazer de atuar. Agradeço pela oportunidade de interação com as instituições e membros parceiros do projeto.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC, na pessoa do nosso secretário Rogério Campos, pela sua agilidade, eficiência, compreensão e auxílio aos pós-graduandos.

A todos os colegas que passaram pelo MAGMA ao longo da minha jornada. Muitos de vocês tornaram os dias mais leves e alegres. Aos que se tornaram meus amigos: muito obrigado. Vocês fizeram a diferença.

Ao Prof. Dr. Oliver Gutfleisch, do Laboratório de Materiais Funcionais (Funktionale Materialien) da Universidade Técnica de Darmstadt (Technische Universität Darmstadt – TUD, Alemanha) por me receber de forma tão cordial em seu grupo para realizar parte desta tese. Agradeço a todos os colegas do grupo, que fizeram desta experiência algo único. Em especial ao Dr. Fernando Maccari, por todo o auxílio e companheirismo durante todo este período.

A minha família e amigos, por toda a compreensão, incentivo e suporte, que sempre estiveram ao meu lado, desde o primeiro dia desta jornada.

Por fim, e não menos importante, agradeço a minha melhor amiga, agora doutora e companheira de vida, minha esposa, Melissa Röhrig Martins da Silva. Desde o primeiro dia da minha jornada nesta carreira, você esteve ao meu lado, seja com lágrimas ou com sorrisos. Você, sem dúvidas, foi a minha maior incentivadora e apoiadora. Sem você, eu não chegaria até aqui. Muito obrigado pelo seu carinho, cuidado, paciência, alegria e dedicação a mim.

Não há que ser forte. Há que ser flexível. (Provérbio chinês)

## RESUMO

A possibilidade de aliar componentes com geometrias complexas, desempenhando funcionalidades que podem ser especificamente criadas para uma determinada aplicação constituem um cenário de grande potencial de inovação no que tange a produção de ímãs permanentes de Nd-Fe-B. Em termos de ímãs compósitos, a Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) destaca-se como rota promissora para obtenção desta classe de ímãs permanentes. Entretanto, no estado-da-arte, são reportados a obtenção de ímãs compósitos por esta técnica com elevado grau de porosidade e magneticamente isotrópicos. Variáveis relacionadas tanto ao processamento a *laser* como as características da carga de impressão, como a velocidade de varredura (LS) e quantidade de ligante utilizada, foram superficialmente exploradas no contexto de eliminação de porosidade. Além disso, a literatura apresenta duas formas de induzir textura cristalográfica, que utilizam um torque magnético para orientar fisicamente as partículas anisotrópicas e gerar textura. Entretanto, a orientação preferencial de partículas magneticamente isotrópicas e alongadas é observada em ímãs compósitos isotrópicos obtidos por FLPL. O torque mecânico exercido sobre estas partículas durante a construção das camadas promove tal orientação. Com base neste contexto, a presente tese de doutorado apresenta contribuições inéditas ao estado-da-arte quanto a estratégias de aumento de remanência em ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL. A primeira etapa explora a influência da velocidade de varredura (LS) do *laser*, bem como da composição da carga de impressão, nos valores de densidade dos ímãs compósitos obtidos. A segunda etapa avalia a possibilidade do desenvolvimento de textura magnética utilizando torque mecânico, explorando a anisotropia de forma e cristalográfica de partículas de Nd-Fe-B. Desta forma, na primeira etapa do trabalho, foram obtidos ímãs compósitos isotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL utilizando como matéria-prima pós comerciais de Nd-Fe-B (MQP-S-9-8) e poliamida-12 (PA-12). Foram produzidas cargas de impressão com fração de PA12 variável entre 36 e 45% em volume, e processadas via FLPL utilizando velocidades de varredura entre  $LS = 600 - 1400$  mm/s. A partir desta combinação de variáveis, foi possível obter ímãs compósitos com densidade geométrica máxima de  $\rho = 4,57$  g/cm<sup>3</sup>, representando cerca de 5% de porosidade. A combinação entre a quantidade suficiente de ligante (40% vol. PA12) e a estratégia adequada para sinterização das partículas poliméricas ( $LS = 600$  mm/s) possibilitou obter ímãs com  $J_r = 410$  mT e  $(BH)_{max} = 26,5$  kJ/m<sup>3</sup>, respectivamente. Em relação ao desenvolvimento de textura magnética via torque mecânico, foram obtidos ímãs compósitos de Nd-Fe-B (MQA-38-14) e PA12 (35 – 60% em vol.). Foi observado que, o torque mecânico causado durante o processo de construção das camadas dos ímãs compósitos foi suficiente para orientar fisicamente parte das partículas anisotrópicas de Nd-Fe-B, gerando valores médios de grau de alinhamento de  $\langle \cos\theta \rangle = 0,74$ . Ao remover as partículas menos alongadas, foi possível aumentar os valores de textura para  $\langle \cos\theta \rangle = 0,78$ , bem como os valores de  $(BH)_{max}$ , passando de  $(BH)_{max} = 21,2$  kJ/m<sup>3</sup> para  $(BH)_{max} = 28,3$  kJ/m<sup>3</sup>, nesta ordem.

**Palavras-chave:** Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL). Ímãs permanentes compósitos. Nd-Fe-B.



## ABSTRACT

The possibility to combine components with geometrical complexity, performing specific functionalities created to a given application creates a very innovative potential scenario concerning the obtention of Nd-Fe-B permanent magnets. Regarding bonded magnets, the Laser Powder Bed Fusion (LPBF) process stands out as promising fabrication route for this class of material. However, major part of the reports from the state-of-art are from highly porous and magnetically isotropic bonded magnets. Parameters regarding both the laser processing and the feedstock, such as laser scan speed (LS) and polymeric binder fraction were briefly evaluated concerning porosity elimination. Furthermore, two approaches based on the use of a magnetic torque are reported as strategies for crystallographic texture development. The physical orientation of elongated and magnetically isotropic particles, on the other hand, was reported on LPBF of bonded magnets. The mechanical torque exerted over these particles during the layer building can promote this orientation. Based on this context, the present thesis presents original contributions to the state-of-art regarding remanence enhancement strategies of Nd-Fe-B bonded magnets obtained via LPBF. The first part explores the influence of both laser scan speed (LS) values and feedstock composition on the porosity elimination step of the obtained magnets. The second part evaluates the possibility of crystallographic texture development using a mechanical torque, exploiting both morphological and magnetic anisotropy of the Nd-Fe-B particles. In this way, in the first part of this work, isotropic Nd-Fe-B bonded magnets were obtained via LPBF using commercial Nd-Fe-B (MQP-S-9-8 grade) and polyamide-12 powders. Feedstocks composed of PA12 fractions varying between 36 and 45% in volume were produced and laser processed into bonded magnets employing LS values between 600 – 1400 mm/s. From this combination, bonded magnets with maximum geometrical density values of  $\rho = 4.57 \text{ g/cm}^3$  were obtained, which corresponds to 5% of porosity. The combination between the sufficient fraction of binder (40 vol.%) and the suitable sintering strategy (LS = 600 mm/s) allowed the obtention of magnets with  $J_r = 410 \text{ mT}$  and  $(BH)_{\max} = 26.5 \text{ kJ/m}^3$ , respectively. Regarding the magnetic texture development approach using a mechanical torque, anisotropic Nd-Fe-B (MQA-38-14) and PA12 (35 – 60% vol.) composite magnets were obtained. It was observed that, the mechanical torque promoted during the layer building step was enough to physically align the Nd-Fe-B anisotropic particles, generating a mean alignment degree of  $\langle \cos\theta \rangle = 0.74$ . Using only the most elongated particles, it was possible to increase the alignment degree values up to  $\langle \cos\theta \rangle = 0.78$ , as well as the  $(BH)_{\max}$ , from 21.2 to 28.3  $\text{kJ/m}^3$ , in this order.

**Keywords:** Laser Powder Bed Fusion (LPBF). Composite permanent magnets. Nd-Fe-B.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Demanda por ímãs de Nd-Fe-B estimada para a década 2020-2030 por cada aplicação.....	16
<b>Figura 2:</b> Esquema apresentando a relação entre morfologia e orientação cristalográfica de partículas de Nd-Fe-B da classe MQA. ....	20
<b>Figura 3:</b> Curva de Bethe-Slater para diferentes elementos do tipo $3d$ , apresentando os elementos que apresentam ferromagnetismo (em azul) e antiferromagnetismo (em amarelo). ....	22
<b>Figura 4:</b> Esquema de formação de domínios magnéticos em (a) e movimentação de paredes de domínio em (b). ....	24
<b>Figura 5:</b> Configuração dos domínios magnéticos durante a aplicação de um campo externo até a polarização de saturação ( $J_s$ ). ....	24
<b>Figura 6:</b> Curvas $J \times H$ ou $B \times H$ de histerese magnética. ....	27
<b>Figura 7:</b> Curva de desmagnetização obtida a partir da curva de histerese de um material ferromagnético duro. ....	28
<b>Figura 8:</b> Evolução dos valores de produto-energia máximo ( $(BH)_{\text{máx}}$ ) dos ímãs permanentes ao longo do tempo. Os cilindros na figura representam o volume necessário para se obter o mesmo valor de $(BH)_{\text{máx}}$ para cada um dos compostos ferromagnéticos.....	33
<b>Figura 9:</b> Esquema da cadeia de produção de ímãs permanentes sinterizados de Nd-Fe-B.....	34
<b>Figura 10:</b> Microestrutura típica de um ímã de Nd-Fe-B sinterizado obtido via rota de metalurgia do pó. ....	36
<b>Figura 11:</b> Fluxograma das etapas de produção de um componente via Manufatura Aditiva.....	41
<b>Figura 12:</b> Esquema ilustrativo do processo de Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL). ....	43
<b>Figura 13:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Nd-Fe-B obtido por Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL).....	46
<b>Figura 14:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL) utilizando partículas com morfologia em floco. ....	47
<b>Figura 15:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de ímãs compostos isotrópicos de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL), utilizando partículas com morfologia de floco e com frações distintas de ligante polimérico, sendo (a,b) 34%, (c,d) 60% e (e,f) 65% em volume, respectivamente. ....	50
<b>Figura 16:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL) utilizando pós obtidos pelo processo HDDR. ....	51
<b>Figura 17:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL) utilizando partículas de morfologia em	

floco. Destaca-se a orientação física das partículas no sentido de espalhamento durante o processamento FLPL, como visto no mapa de cores em (b).....	52
<b>Figura 18:</b> Diferentes rotas de desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos por Manufatura Aditiva reportadas no estado-da-arte.....	53
<b>Figura 19:</b> Arranjo experimental desenvolvido para orientação “ <i>in-situ</i> ” de partículas anisotrópicas magnéticas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub> contidas em um filamento compósito, desenvolvido para a técnica de Extrusão de Material. ....	55
<b>Figura 20:</b> Arranjo experimental desenvolvido para orientação “ <i>in-situ</i> ” de partículas anisotrópicas magnéticas de SmCo <sub>5</sub> e Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub> /Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B contidas em um filamento compósito, desenvolvido para a técnica de Extrusão de Material.....	56
<b>Figura 21:</b> Arranjo experimental desenvolvido para orientação “ <i>in-situ</i> ” de partículas de Nd-Fe-B para obtenção de ímãs compósito anisotrópicos via Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL).....	57
<b>Figura 22:</b> Arranjo experimental desenvolvido para obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos híbridos de Nd-Fe-B/Sm-Fe-N após o processo de MA. Destaca-se o comprometimento da geometria dos ímãs após o processo de texturização.....	59
<b>Figura 23:</b> Equipamento de FLPL (Sinterit Lisa Pro) utilizado na obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B.....	67
<b>Figura 24:</b> Esquema de caracterização das amostras anisotrópicas obtidas.....	71
<b>Figura 25:</b> Valores de densidade geométrica ( $\rho$ ) dos ímãs compósitos obtidos em função da variação de velocidade de varredura (LS) adotada para cada carga de impressão utilizada.....	74
<b>Figura 26:</b> Densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) dos ímãs compósitos obtidos em função da variação de velocidade de varredura (LS) para cada carga de impressão utilizada.....	76
<b>Figura 27:</b> Representação do processo de sinterização assistida por fase líquida.....	80
<b>Figura 28:</b> Valores de densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) de ímãs compósitos a base de terras-raras reportados na literatura em função da composição da carga de impressão comparados aos obtidos no presente trabalho (pontos estrelados).....	80
<b>Figura 29:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da superfície de fratura dos ímãs compósitos obtidos via FLPL utilizando 45% em volume de PA-12 e velocidades de varredura de (a) 600 mm/s e (b) 1400 mm/s, respectivamente.....	82
<b>Figura 30:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da superfície de fratura dos ímãs compósitos obtidos via FLPL utilizando LS = 600 mm/s e (a,d) 36% , (b,e) 40% e (c,f) 45% em volume de PA-12, respectivamente.....	84
<b>Figura 31:</b> Curvas de desmagnetização à temperatura ambiente dos ímãs compósitos obtidos via FLPL utilizando diferentes frações volumétricas de ligante e valores de velocidade de varredura (LS).....	86

<b>Figura 32:</b> Valores de produto-energia máximo ( $(BH)_{\text{máx}}$ ) de ímãs compósitos a base de terras-raras obtidos via FLPL e comerciais reportados na literatura, em comparação aos obtidos no presente trabalho (pontos estrelados), em função da composição da carga de impressão. ....	88
<b>Figura 33:</b> Medidas de propriedades magnéticas a temperatura ambiente do pó ferromagnético MQA-38-14 na condição “como recebido”. ....	90
<b>Figura 34:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da matéria-prima ferromagnética, na condição “como recebido”, em (a) 200x e (b) 500x de magnificação, além de sua respectiva distribuição do tamanho de partícula via difração a <i>laser</i> em (c). ....	91
<b>Figura 35:</b> Análise termogravimétrica (TGA) dos ímãs compósitos obtidos via FLPL a partir das diferentes cargas de impressão. ....	96
<b>Figura 36:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da superfície de fratura dos ímãs compósitos obtidos via FLPL utilizando (a) 35%, (b) 40%, (c) 45%, (d) 50% (e) 55% e (f) 60% em volume de PA-12, respectivamente. ....	98
<b>Figura 37:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) das regiões paralelas (A, em vermelho) e perpendiculares (B, em verde) ao eixo de construção (z) de um ímã anisotrópico obtido via FLPL utilizando o pó de Nd-Fe-B na condição “como recebido”. ....	99
<b>Figura 38:</b> Microscopia ótica com efeito Kerr da superfície perpendicular ao eixo de construção de um ímã compósito obtido via FLPL, apresentando partículas de Nd-Fe-B com diferentes orientações, sendo em (I) com eixo de fácil magnetização direcionado fora do plano da imagem e (II) distribuído verticalmente ao plano observado, respectivamente. ....	101
<b>Figura 39:</b> Curvas de desmagnetização dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos via FLPL com as diferentes cargas de impressão nas direções de fácil (linhas contínuas) e de difícil magnetização (linhas tracejadas). ....	102
<b>Figura 40:</b> Difrátogramas de um ímã compósito anisotrópico de Nd-Fe-B obtido via FLPL na superfície paralela (linha vermelha) e perpendicular (linha preta) ao eixo de construção (z), conforme a <b>Figura 24</b> . ....	104
<b>Figura 41:</b> Aspecto macroscópico analisado via MEV (SE) das partículas anisotrópicas de Nd-Fe-B (MQA-38-14), nas condições (a) como recebido, (b) peneirado 1 ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e peneirado 2 ( $< 63 \mu\text{m}$ ), respectivamente. A distribuição de tamanho de partículas de cada um dos pó é apresentada em (d). ....	107
<b>Figura 42:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) das regiões paralelas (em vermelho) e perpendiculares (em verde) ao eixo de construção (z) dos ímãs anisotrópicos obtidos via FLPL com cada fração de pó de Nd-Fe-B, sendo (a,b) como recebido, (c,d) peneirado 1 ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e (e,f) ( $< 63 \mu\text{m}$ ), respectivamente. ....	110
<b>Figura 43:</b> Curvas de desmagnetização dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos com os diferentes pó peneirados, medidos na direção de fácil magnetização (linhas contínuas) e de difícil magnetização (linhas tracejadas). ....	111

<b>Figura 44:</b> Difractogramas dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL a partir de cada pó de Nd-Fe-B, somente da direção de fácil magnetização.....	113
<b>Figura 45:</b> Grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) de ímãs compósitos anisotrópicos reportados no estado-da-arte, utilizando diferentes métodos de desenvolvimento de textura, em comparação com os resultados obtidos neste trabalho (pontos estrelados).....	115
<b>Figura 46:</b> Difractogramas dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL a partir de cada pó de Nd-Fe-B, na direção perpendicular ao plano de espalhamento da carga de impressão (eixo de fácil magnetização). .....	130
<b>Figura 47:</b> Distribuição gaussiana da relação ( $I/I_0$ ) dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos via FLPL para cada tamanho de partícula. ....	132
<b>Figura 48:</b> Exemplos de ímãs compósitos com geometrias complexas e não-convencionais fabricados a partir das otimizações descritas no presente trabalho. ....	133

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Volume da produção mundial de ímãs permanentes em 2020, e estimativas para a década de 2030-2040. ....	16
<b>Tabela 2:</b> Propriedades físicas e magnéticas das pós utilizados como matéria-prima para obtenção de ímãs compósitos de Nd-Fe-B via FLPL. ....	62
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros do processo FLPL adotados na obtenção dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B. ....	63
<b>Tabela 4:</b> Propriedades físicas e magnéticas das pós utilizados como matéria-prima para obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL. ....	66
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros do processo FLPL adotados na obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B. ....	67
<b>Tabela 6:</b> Composição das cargas de impressão utilizadas para obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B. ....	68
<b>Tabela 7:</b> Tamanho de partícula do MQA-38-14 utilizado em cada etapa de obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos. ....	69
<b>Tabela 8:</b> Valores de densidade geométrica média ( $\rho$ ), densidade máxima ( $\rho_{\max}$ ) dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos em função da fração de ligante utilizada e da velocidade de varredura (LS) adotada. ....	74
<b>Tabela 9 :</b> Valores de densidade teórica ( $\rho_{\text{teo}}$ ), densidade geométrica média ( $\rho_{\text{med}}$ ), densidade relativa ( $\rho_{\text{med}}/\rho_{\text{teo}}$ ) e porosidade ( $100-(\rho_{\text{med}}/\rho_{\text{teo}})$ ) dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos a partir de cada carga de impressão e de LS. ....	76
<b>Tabela 10:</b> Valores de remanência ( $J_r$ ), coercividade intrínseca ( $H_{cj}$ ) e produto-energia máximo ( $(BH)_{\max}$ ) dos ímãs compósitos obtidos com diferentes frações volumétricas de ligantes de valores de LS, respectivamente, para cada valor de densidade geométrica máxima ( $\rho_{\max}$ ) e porosidade ( $100-\rho_{\text{med}}/\rho_{\text{teo}}$ ). ....	86
<b>Tabela 11:</b> Propriedades magnéticas e grau de alinhamento do pó ferromagnético MQA-38-14 na condição “como recebido”. ....	90
<b>Tabela 12:</b> Valores de densidade geométrica média ( $\rho$ ), densidade máxima (ou teórica, $\rho_{\text{teo}}$ ) e porosidade ( $100-\rho/\rho_{\text{teo}}$ ) dos ímãs compósitos obtidos via FLPL em função dos valores de distância entre linhas (HS). ....	93
<b>Tabela 13:</b> Densidade geométrica média ( $\rho_{\text{med}}$ ), densidade máxima ( $\rho^{\text{teo}}$ ) e porosidade ( $100-(\rho/\rho_{\text{teo}})$ ) dos ímãs compósitos obtidos via FLPL em função da fração de ligante utilizada na carga de impressão. ..	95
<b>Tabela 14:</b> Fração volumétrica e mássica nominal e medida via TGA de pó ferromagnético MQA nos ímãs compósitos obtidos via FLPL. ....	97

<b>Tabela 15:</b> Valores de remanência ( $J_r$ ) medidos nos eixos de fácil e de difícil magnetização, produto-energia máximo ( $(BH)_{\max}$ ) e grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) calculado dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos.....	103
<b>Tabela 16:</b> Grau de alinhamento de um ímã compósito anisotrópico obtido via FLPL calculado a partir de medidas de propriedades magnéticas e por Difração de Raios-X, respectivamente.....	105
<b>Tabela 17:</b> Densidade geométrica ( $\rho$ ) e porosidade ( $100-(\rho/\rho_{\text{teo}})$ ) dos ímãs anisotrópicos de Nd-Fe-B obtidos com cada uma das frações de pó de Nd-Fe-B. ....	108
<b>Tabela 18:</b> Densidade geométrica ( $\rho$ ), valores de remanência ( $J_r$ ), produto-energia máximo ( $(BH)_{\max}$ ) e grau de alinhamento ( $\langle \cos \theta \rangle$ ) dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B obtidos utilizando os diferentes pós. ....	112
<b>Tabela 19:</b> Grau de alinhamento calculado via magnetometria e Difração de Raios-X, respectivamente, dos ímãs compósitos obtidos.....	114
<b>Tabela 20:</b> Grau de alinhamento medido via magnetometria ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) de ímãs compósitos anisotrópicos reportados no estado-da-arte, utilizando diferentes métodos de desenvolvimento de textura, em comparação com os resultados obtidos neste trabalho.....	115
<b>Tabela 21:</b> Planos cristalográficos e seus respectivos ângulos formados com o eixo c da estrutura cristalina $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ( $\Psi$ ), intensidades de reflexão dos planos cristalográficos da amostra isotrópica ( $I_0$ ) e do ímã compósito anisotrópico (I) utilizando o pó $D_{50} = 81,1 \mu\text{m}$ . ....	130
<b>Tabela 22:</b> Planos cristalográficos e seus respectivos ângulos formados com o eixo c da estrutura cristalina $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ( $\Psi$ ), intensidades de reflexão dos planos cristalográficos da amostra isotrópica ( $I_0$ ) e do ímã compósito anisotrópico (I) utilizando o pó $D_{50} = 18,5 \mu\text{m}$ . ....	131
<b>Tabela 23:</b> Tabela 24: Planos cristalográficos e seus respectivos ângulos formados com o eixo c da estrutura cristalina $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ( $\Psi$ ), intensidades de reflexão dos planos cristalográficos da amostra isotrópica ( $I_0$ ) e do ímã compósito anisotrópico (I) utilizando o pó $D_{50} = 105,5 \mu\text{m}$ .....	131
<b>Tabela 25:</b> Grau de alinhamento calculado a partir das medidas de magnetometria e de Difração de Raios-X para os ímãs compósitos anisotrópicos utilizando pós com diferentes tamanhos médio de partícula. ....	132

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSE	<i>Backscattered electrons</i> - Elétrons Retroespalhados
DRX	Difração de Raios X
FLPL	Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i>
HS	<i>Hatch spacing</i> – Espaçamento entre varreduras
<i>Laser</i>	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LP	<i>Laser power</i> – potência do <i>laser</i>
LS	<i>Laser scan speed</i> – velocidade de varredura
LT	<i>Layer thickness</i> – espessura de camada
MA	Manufatura Aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Nd	Neodímio
PA-12	Poliamida-12
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> – Sistema de Medidas de Propriedades Físicas
SE	<i>Secondary Electrons</i> - Elétrons Secundários
Sm	Samário
STL	<i>Standard Tessellation Language</i>
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometry</i> – Magnetometria de Amostra Vibrante



## LISTA DE SÍMBOLOS

B	Indução Magnética (T)
$(BH)_{\max}$	Produto de Energia Máximo ( $\text{kJ/m}^3$ )
$E_D$	<i>Energy density</i> , Densidade de Energia ( $\text{J/mm}^3$ )
H	Campo Aplicado (A/m)
$H_A$	Campo de Anisotropia (A/m)
$H_{cb}$	Coercividade Indutiva (A/m)
$H_{cj}$	Coercividade Intrínseca (A/m)
J	Polarização Magnética (T)
$J_A$	Polarização Magnética Medida em Circuito Aberto (T)
$J_r$	Remanência (T)
$J_s$	Polarização de Saturação (T)
M	Magnetização (A/m)
$T_a$	Temperatura Ambiente (K ou °C)
$T_c$	Temperatura de Curie (K ou °C)
$\mu_0$	Permeabilidade magnética absoluta no vácuo ( $4\pi 10^{-7} \text{ H/m}$ )
$\rho$	Densidade da amostra ( $\text{g/cm}^3$ )
$\rho_{\text{theo}}$	Densidade Teórica ( $\text{g/cm}^3$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO .....	15
1.2	OBJETIVOS .....	20
1.3	Objetivos gerais .....	20
1.4	Objetivos específicos .....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
2.1	Conceitos básicos.....	21
2.1.1	Ferromagnetismo dos materiais.....	21
2.1.2	Domínios magnéticos .....	23
2.1.3	Temperatura de Curie ( $T_C$ ) .....	25
2.1.4	Anisotropia Magnetocristalina.....	25
2.1.5	Curva de Histerese e Propriedades Magnéticas.....	26
2.2	ÍMÃS PERMANENTES A BASE DE TERRAS RARAS .....	30
2.2.1	Histórico e progressos.....	30
2.2.2	Ímãs permanentes de Nd-Fe-B sinterizados .....	34
2.2.3	Ímãs permanentes compósitos de Nd-Fe-B .....	37
2.2.3.1	<i>Moldagem por compressão</i> .....	38
2.2.3.2	<i>Moldagem por injeção</i> .....	39
2.3	Manufatura Aditiva (AM).....	41
2.4	Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL).....	43
2.5	REVISÃO DO ESTADO-DA-ARTE.....	45
2.5.1	Fusão em Leito de Pó a <i>Laser</i> (FLPL) de ímãs compósitos a base de TR-Fe-B... 45	
2.5.2	Estratégias de desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos obtidos via MA.....	53
2.5.2.1	<i>Desenvolvimento de textura magnética durante MA (“in-situ”)</i> .....	54
2.5.2.2	<i>Desenvolvimento de textura magnética após MA (post-processing)</i> .....	58

<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1</b>	<b>PARTE I – TÉCNICAS DE REDUÇÃO DE POROSIDADE.....</b>	<b>61</b>
3.1.1	Obtenção dos ímãs isotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL .....	61
3.1.1.1	<i>Matéria-prima e produção das cargas de impressão – influência da composição da carga de impressão.....</i>	<i>61</i>
3.1.1.2	<i>Influência da velocidade de varredura (LS).....</i>	<i>62</i>
3.1.2	Caracterização dos ímãs compósitos obtidos via FLPL .....	64
3.1.2.1	<i>Propriedades Físicas.....</i>	<i>64</i>
3.1.2.2	<i>Propriedades Magnéticas.....</i>	<i>64</i>
3.1.2.3	<i>Propriedades Microestruturais .....</i>	<i>64</i>
<b>3.2</b>	<b>PARTE II – MÉTODOS DE INDUÇÃO DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA.....</b>	<b>65</b>
3.2.1	Obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos via FLPL – Definição da janela de processamento .....	65
3.2.1.1	<i>Matéria-prima e produção das cargas de impressão.....</i>	<i>65</i>
3.2.1.2	<i>Definição da janela de processamento.....</i>	<i>66</i>
3.2.1.3	<i>Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL).....</i>	<i>68</i>
3.2.2	Produção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B – método de indução de textura via torque mecânico.....	68
3.2.3	Variação do grau de textura via seleção de partículas .....	69
3.2.4	Caracterização do pó anisotrópico de Nd-Fe-B.....	69
3.2.4.1	<i>Propriedades magnéticas e grau de alinhamento .....</i>	<i>69</i>
3.2.4.2	<i>Propriedades tecnológicas e microestruturais – morfologia e tamanho de partícula.....</i>	<i>70</i>
3.2.5	Caracterização dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos .....	70
3.2.5.1	<i>Propriedades Físicas.....</i>	<i>70</i>
3.2.5.2	<i>Propriedades Microestruturais .....</i>	<i>70</i>
3.2.5.3	<i>Propriedades Magnéticas e avaliação do grau de textura via magnetometria.....</i>	<i>71</i>

3.2.5.4	<i>Avaliação do grau de textura via difração de raios-x</i> .....	72
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>73</b>
4.1	<b>PARTE I – TÉCNICAS DE ELIMINAÇÃO DE POROSIDADE</b> .....	<b>73</b>
4.1.1	Obtenção dos ímãs compósitos isotrópicos de Nd-Fe-B.....	73
4.1.1.1	<i>Influência da velocidade de varredura (LS) na porosidade dos ímãs compósitos obtidos</i> .....	73
4.1.1.2	<i>Influência da composição da carga de impressão</i> .....	78
4.1.1.3	<i>Propriedades microestruturais – superfície de fratura dos ímãs obtidos</i> .....	81
4.1.1.4	<i>Propriedades magnéticas</i> .....	85
<b>4.2</b>	<b>PARTE II – MÉTODOS DE INDUÇÃO DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA</b> .....	<b>89</b>
4.2.1	Caracterização da matéria-prima ferromagnética – MQA-38-14.....	89
4.2.1.1	<i>Propriedades magnéticas e grau de alinhamento</i> .....	89
4.2.1.2	<i>Propriedades tecnológicas – morfologia e tamanho de partícula</i> .....	91
4.2.2	Obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B .....	93
4.2.2.1	<i>Definição da janela de processamento – influência do espaçamento entre linhas (HS)</i> .....	93
4.2.2.2	<i>Propriedades físicas dos ímãs compósitos obtidos</i> .....	94
4.2.2.3	<i>Propriedades microestruturais – superfície de fratura e orientação das partículas anisotrópicas</i> .....	97
4.2.2.4	<i>Propriedades magnéticas e grau de alinhamento <math>\langle \cos \theta \rangle</math></i> .....	101
4.2.2.5	<i>Avaliação do grau de textura via Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	103
4.2.3	Influência da morfologia das partículas magnéticas.....	105
4.2.3.1	<i>Variação da morfologia das partículas de MQA em função do tamanho</i> .....	106
4.2.3.2	<i>Propriedades físicas dos ímãs obtidos – porosidade</i> .....	108
4.2.3.3	<i>Propriedades microestruturais – orientação das partículas anisotrópicas em função do tamanho de partícula</i> .....	109
4.2.3.4	<i>Propriedades magnéticas – variação do grau de alinhamento</i> .....	110

4.2.3.5	<i>Avaliação do grau de textura via DRX.....</i>	<i>112</i>
4.2.3.6	<i>Torque mecânico versus magnético – comparativo entre os métodos de desenvolvimento de textura magnética.....</i>	<i>114</i>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>119</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>122</b>
	<b>APÊNDICE A – Cálculo do grau de alinhamento (<math>\langle \cos\theta \rangle</math>) via difração de raios-x.....</b>	<b>129</b>
	<b>APÊNDICE B – FIGURAS SUPLEMENTARES – EXEMPLO DE ÍMÃS COMPÓSITOS COM GEOMETRIAS COMPLEXAS OBTIDOS.....</b>	<b>133</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

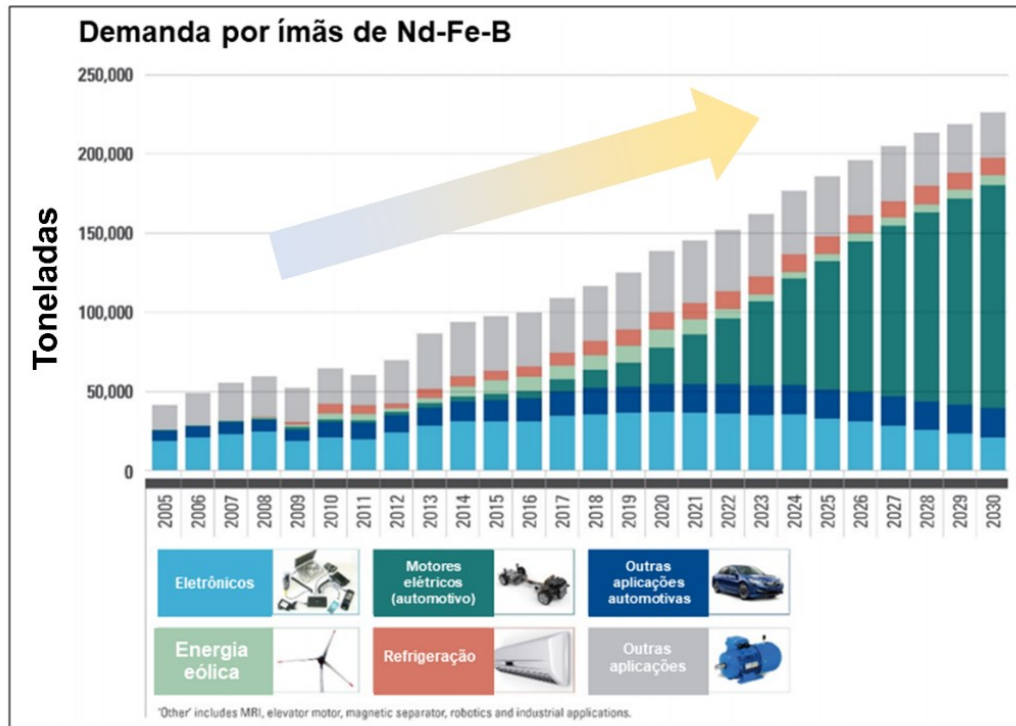
A crescente demanda prevista para esta década (2020-2030) por fontes renováveis de produção de energia, bem como da necessidade urgente de descarbonização dos sistemas energéticos e de mobilidade, levam a um cenário de aumento na demanda por materiais funcionais, como por exemplo ímãs permanentes a base de terras-raras (TR) [1].

Os ímãs permanentes de Nd-Fe-B, atualmente figuram como o tipo dominante comercialmente disponível, em termos de desempenho. Em 2020, estes ocuparam cerca de 17% do mercado global de ímãs permanentes em termos de volume de produção, somando cerca de 190 mil toneladas produzidas globalmente, representando cerca de \$ 13 bi [2].

Estes, são produzidos a partir de elementos classificados como críticos, como por exemplo o neodímio (Nd), o praseodímio (Pr) e o disprósio (Dy) [3,4]. O aumento da demanda por tecnologias de produção de energia a partir de fontes renováveis e da mobilidade elétrica, somado a ausência de rotas industriais de reciclagem e/ou reaproveitamento de ímãs permanentes no final do ciclo de vida, compõem um cenário de iminente escassez dos elementos citados.

As previsões para esta década (2020-2030) projetam o aumento na demanda por ímãs permanentes de Nd-Fe-B, passando das atuais 190 mil toneladas em 2020 para cerca de 455 mil toneladas em 2030, puxadas pelo setor energético e automobilístico, como apresentado na **Figura 1**. A **Tabela 1** sumariza as previsões para o setor produtivo de ímãs permanentes para o período entre 2020-2040 [2].

**Figura 1:** Demanda por ímãs de Nd-Fe-B estimada para a década 2020-2030 por cada aplicação.



Fonte: Adaptado de [1].

**Tabela 1:** Volume da produção mundial de ímãs permanentes em 2020, e estimativas para a década de 2030-2040.

Material	2020	2030	2040
	Volume (ton)	Volume (ton)	Volume (ton)
<b>Nd-Fe-B sinterizado</b>	190.000	450.000	650.000
<b>Nd-Fe-B compósito</b>	12.000	14.000	18.000
<b>Ferrite</b>	900.000	950.000	1.000.000
<b>Sm-Co</b>	4.400	4.700	5.000
<b>Alnico</b>	6.750	6.850	7.000
<b>Outros</b>	2.200	2.500	3.000

Industrialmente, os ímãs permanentes de Nd-Fe-B são produzidos em duas classes distintas: os sinterizados e os compósitos de matriz polimérica [5]. A primeira classe, segue a rota tradicional de metalurgia do pó, onde são produzidas peças sinterizadas que posteriormente são submetidas a processos de corte e usinagem para adequação geométrica.



Dependendo do nível de complexidade geométrica pretendida, os resíduos provenientes desta etapa podem somar até 30% da massa do componente, que é composto por terras raras críticas (Nd, Pr e Dy) [6,7]. Além disso, os ímãs sinterizados de Nd-Fe-B são frágeis mecanicamente, sendo de difícil usinabilidade.

Já os ímãs permanentes compósitos são produzidos pelos processos de moldagem por compressão [8] ou injeção [9], que consistem na compactação ou injeção de uma carga composta por um sistema ligante polimérico e pós de Nd-Fe-B, em cavidades ou moldes. Por esta rota, são obtidos ímãs compósitos próximos do seu formato final de aplicação (*near-net-shape*), com elevado grau de complexidade geométrica, onde os processos posteriores de correção geométrica são mínimos ou inexistentes, reduzindo o volume de resíduo gerado proveniente destes processos [8,9].

Entretanto, a geometria do ímã compósito está limitada a geometria da matriz/molde, e dependendo do grau de complexidade geométrico pretendido para uma dada aplicação, a obtenção do ímã pode se tornar inviável devido a fatores econômicos e técnicos [8,9].

No caso de ímãs compósitos, estes são utilizados majoritariamente no setor automotivo para aplicações em sensores e ocupam cerca de 5% do mercado mundial (em valor) de ímãs permanentes, em crescente expansão [2]. Ao longo dos anos, os ímãs compósitos, por sua vez se tornaram altamente competitivos, principalmente por [9]:

- i. Ampla diversidade de distribuição campos magnéticos que podem ser obtidos;
- ii. Geometria intrincada, produzindo peças perto de seu formato final de aplicação (*near-net-shape*), graças aos métodos de produção da indústria do plástico;
- iii. Fácil integração destes ímãs em sistemas com diversas partes.

Os processos de Manufatura Aditiva (MA), especificamente voltados para produção de ímãs compósitos, vêm ganhando espaço graças ao potencial que estas apresentam em relação aos métodos convencionais de produção [10–17]. Graças ao seu princípio de construção camada-a-camada, a MA possibilita a obtenção de ímãs permanentes *net-shape* sem a necessidade de utilizar moldes ou matrizes, bem como ferramental específico, viabilizando a produção altamente customizada e a prototipagem em um espaço curto de tempo [10–17].

As técnicas de MA têm ganhado espaço no desenvolvimento de componentes cada vez mais eficientes, agregando diferentes funcionalidades e utilizando recursos escassos de forma consciente [18]. A possibilidade de aliar componentes com geometrias complexas,

desempenhando funcionalidades que podem ser especificamente criadas para uma determinada aplicação constituem um cenário de grande potencial de inovação no que tange a produção de ímãs permanentes de terras-raras.

Segundo a literatura, dentre as principais técnicas de MA, a Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) figura como técnica promissora para obtenção de ímãs compósitos a base de terras raras [19–24]. A FLPL promove a consolidação das camadas do objeto a partir de uma carga de impressão na forma de particulado, composta por uma mistura de ligante polimérico e o pó ferromagnético.

As propriedades finais dos componentes obtidos via FLPL dependem tanto de parâmetros relacionados ao processamento a laser (variáveis relativas ao laser, a estratégia de varredura e temperatura) quanto da matéria-prima utilizada (propriedades tecnológicas dos pós utilizados, tamanho e morfologia das partículas selecionadas, quantidade de ligante empregado [25]).

No estado-da-arte, é reportada a obtenção via FLPL de ímãs compósitos a base de terras raras com elevado grau de porosidade e magneticamente isotrópicos [19–24]. A combinação destes fatores tem como resultado a obtenção de ímãs compósitos com desempenho aquém dos convencionalmente obtidos. As principais propriedades magnéticas como a remanência ( $J_r$ ) e o produto-energia máximo ( $(BH)_{max}$ ), que são figuras de mérito de um ímã permanente, são proporcionais ao grau de porosidade e ao nível de textura cristalográfica do ímã obtido. Estratégias de redução de porosidade e desenvolvimento de textura magnética nos ímãs compósitos obtidos via FLPL são o grande desafio acerca do tema.

Técnicas para a redução de porosidade em ímãs compósitos de terras raras obtidos via FLPL foram exploradas parcialmente, avaliando a influência de parâmetros relacionados laser (potência do laser, LP) e a estratégia de varredura (distância entre linhas de varredura – *hatch spacing*, HS), com limitado efeito sobre a porosidade. Outros parâmetros, tanto relacionados com o processamento a laser, como por exemplo a velocidade de varredura (LS), quanto variáveis relacionadas a matéria-prima, como a quantidade de ligante utilizada na carga de impressão, ainda são parâmetros inexplorados neste contexto.

No caso de métodos de desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos obtidos por MA, o estado-da-arte apresenta duas formas distintas de realizar tal procedimento: durante a impressão dos ímãs compósitos (“*in-situ*”) [26–31] ou posterior ao processo de fabricação na forma de um pós-processamento (“*post-processing*”) [32–34]. Ambas se baseiam

na utilização do torque magnético para promover o alinhamento físico das partículas anisotrópicas magnéticas.

O primeiro, consiste em expor a carga de impressão sob a ação de campos magnéticos, com o objetivo de orientar as partículas ferromagnéticas anisotrópicas em um sentido preferencial, conferindo textura magnética [26-31]. No segundo caso, o ímã compósito obtido na etapa de fabricação é submetido a um aquecimento até temperaturas próximas da temperatura de fusão do ligante polimérico utilizado sob um campo magnético externo. A redução de viscosidade do polímero permite que as partículas magnéticas se orientem com o campo magnético externo aplicado, promovendo o desenvolvimento de textura magnética [31-34]. Os métodos acima citados foram reportados majoritariamente para técnicas de MA baseadas na Extrusão de Material, sendo muito pouco explorada para Fusão em Leito de Pó.

Especificamente para o caso da FLPL, é reportado na literatura, o efeito do alinhamento das fibras de acordo com o sentido de espalhamento da carga de impressão em pó, no caso da obtenção de compósitos de matriz poliméricas reforçados por fibra via FLPL [35]. Este efeito está relacionado com a elevada razão de aspecto do reforço (fibras), que são alinhadas devido ao torque mecânico exercido sobre as mesmas [35].

Efeito similar foi reportado para obtenção de ímãs compósitos isotrópicos de Sm-Fe-N, cuja matéria-prima ferromagnética utilizada apresentava morfologia do tipo placa (também elevada razão de aspecto) [22,23]. Como as partículas utilizadas eram magneticamente isotrópicas, o efeito de textura não foi produzido, apesar do alinhamento físico das placas de Sm-Fe-N [22,23].

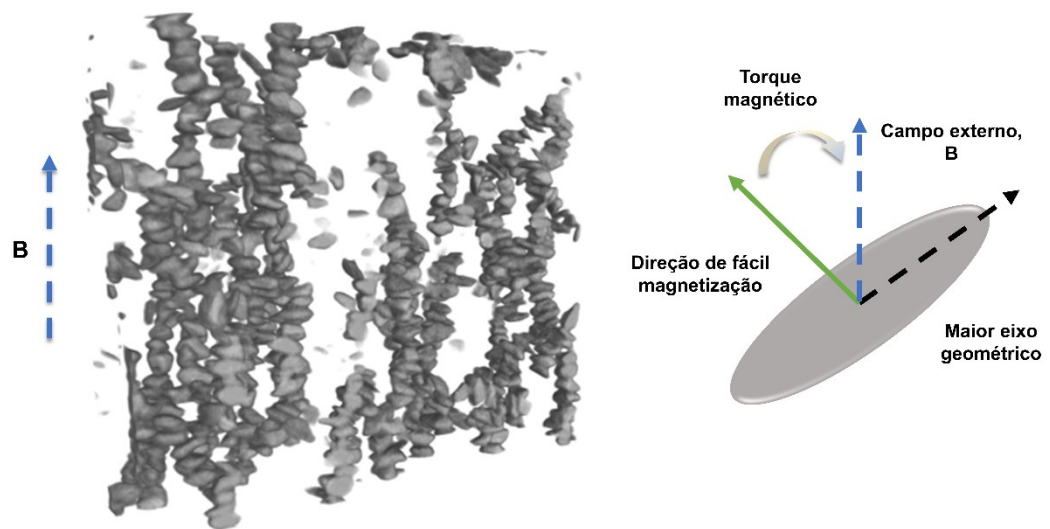
O uso de um torque mecânico ao invés de um magnético para promover o alinhamento físico das partículas magnéticas poderia ser vantajoso no processo de desenvolvimento de textura. Além de eliminar a necessidade de se fazer uso de pós-processamentos, como os mencionados anteriormente, também elimina o desenvolvimento de arranjos experimentais específicos ou adaptações de equipamentos preexistentes.

Pós magnéticos de Nd-Fe-B que apresentem tanto anisotropia morfológica e magnética poderiam ser utilizados para obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos, fazendo uso do torque mecânico para desenvolvimento de textura. O pó anisotrópico de Nd-Fe-B da classe MQA (Neo Magnequench) atende aos requisitos acima descritos, exibindo uma relação entre morfologia das partículas e anisotropia magnética [36-40].

Esta classe pó é obtido via processo de deformação à quente [36-40], que apresenta morfologia alongada/elipsoidal, sendo que a direção de fácil magnetização está distribuída

perpendicularmente ao eixo geométrico de maior dimensão da partícula, como visto na **Figura 2** [41]. O alinhamento físico destas partículas em uma única direção poderá produzir o efeito de textura magnética na direção perpendicular.

**Figura 2:** Esquema apresentando a relação entre morfologia e orientação cristalográfica de partículas de Nd-Fe-B da classe MQA.



**Fonte:** Adaptado de [41].

Diante deste contexto, espera-se que o presente trabalho possa contribuir para o estado-da-arte, apresentando estratégias de redução de porosidade em ímãs compósitos de Nd-Fe-B, investigando a influência de parâmetros relacionados ao processamento a laser e a matéria-prima utilizada. Além disso, avaliar o desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos obtidos via FLPL pelo alinhamento físico das partículas anisotrópicas utilizando torque mecânico.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.3 OBJETIVOS GERAIS

Constitui-se como objetivo geral da presente tese a obtenção de ímãs compósitos de Nd-Fe-B via Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL) com baixa porosidade e providos de textura magnética.

## 1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Avaliar a influência de parâmetros relacionados ao processamento a *laser*, como a velocidade de varredura (LS) no processo de redução de porosidade;
- II. Investigar o impacto da fração de ligante polimérico utilizado em cargas de impressão para FLPL de ímãs compósitos de Nd-Fe-B no processo de redução de porosidade;
- III. Obter ímãs anisotrópicos compósitos de Nd-Fe-B utilizando a rota de alinhamento físico de partículas anisotrópicas via torque mecânico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo divide-se em cinco seções: I) na primeira, busca-se revisar alguns conceitos básicos sobre o magnetismo, materiais magnéticos e propriedades magnéticas relevantes para a compreensão dos resultados expostos posteriormente; II) na segunda seção, encontra-se o histórico sobre o desenvolvimento dos ímãs permanentes, com ênfase nos ímãs compósitos a base Nd-Fe-B; III) na terceira, as técnicas de Manufatura Aditiva (MA) e seus princípios; IV) na quarta seção, uma revisão sobre a técnica de Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL) e suas particularidades; V) na quinta, e última seção deste capítulo, apresenta-se o estado da arte em FLPL de ímãs permanentes compósitos de Nd-Fe-B, cujo é o tema central da presente tese, bem como seus principais desafios acerca do tema.

### 2.1 CONCEITOS BÁSICOS

#### 2.1.1 Ferromagnetismo dos materiais

O modelo atômico proposto por Rutherford representa o átomo como um sistema planetário, onde os elétrons transladam ao redor do núcleo, bem como rotacionam em torno do seu próprio eixo. O movimento de rotação ao redor do próprio eixo dos elétrons dá origem a aos momentos angulares orbitais e de *spin*. A interação destes momentos angulares determina o comportamento de um tipo de material ou composto sob a ação de um campo magnético externo [41,42].

Muitos materiais não apresentam magnetismo externo, devido ao momento angular resultante ser nulo. Átomos com elétrons desemparelhados em sua camada mais externa,

entretanto, possuem uma resultante não-nula, e estes elétrons podem interagir fortemente com os átomos vizinhos. Este é o caso dos metais de transição do tipo 3d, especificamente o ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni) [41,42].

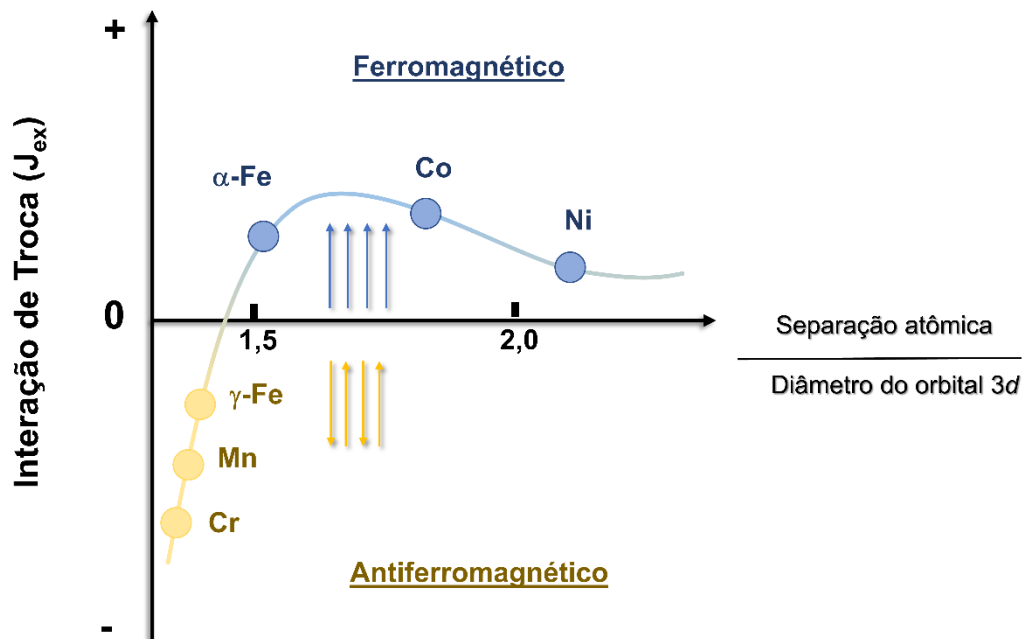
Essa interação é chamada interação de troca ( $J_{ex}$ ), descrita pelo modelo quântico de Heisenberg [44]. A interação coletiva dos momentos atômicos resulta em um potencial energético ( $E_{ex}$ ), que pode ser definida pela relação entre estes momentos (vetor do *spin*  $S$  e de *spins* adjacentes  $S_i$  e  $S_j$ ) e o ângulo entre eles ( $\theta$ ), pela Equação 1:

$$E_{ex} = -J_{ex} S_i S_j = -J_{ex} S_i S_j \cos \theta \quad (1)$$

O alinhamento paralelo e espontâneo dos momentos ocorre se  $J_{ex} > 0$ , resultando em um comportamento ferromagnético [41–43]. No caso dos metais de transição 3d, deve-se levar em consideração a sobreposição dos orbitais de átomos vizinhos. Baseado nisso, a relação entre o espaçamento interatômico ( $a_0$ ) e o raio iônico ( $r_i$ ) é utilizada para descrever tais interações de troca, como descrito na curva de Bethe-Slater, apresentada na

**Figura 3** [43].

**Figura 3:** Curva de Bethe-Slater para diferentes elementos do tipo 3d, apresentando os elementos que apresentam ferromagnetismo (em azul) e antiferromagnetismo (em amarelo).



Fonte: Adaptado de [44,45].

Como visto na acima, existem apenas 3 elementos que exibem ferromagnetismo à temperatura ambiente: Fe, Co, Ni. Vale a pena ressaltar que o ferro pode exibir tanto ferromagnetismo como antiferromagnetismo, dependendo de sua estrutura cristalina (espaçamento interatômico) [41–43].

### 2.1.2 Domínios magnéticos

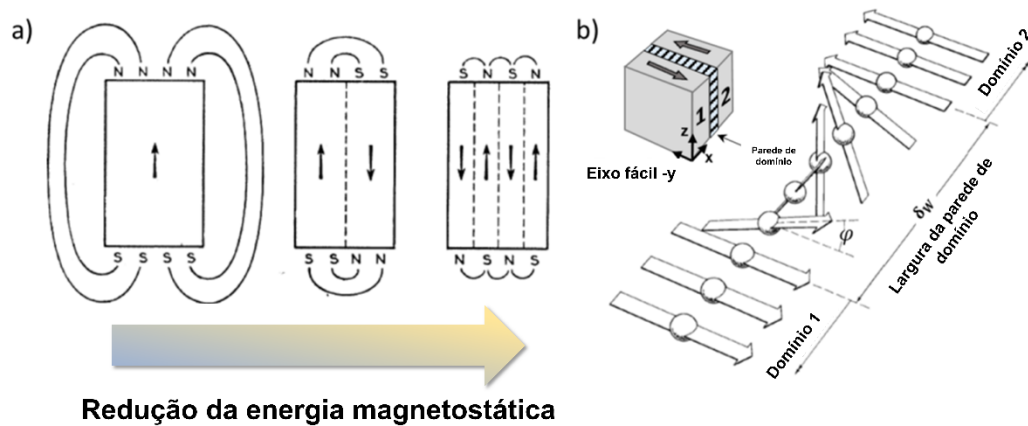
Domínios magnéticos são regiões no volume de um material ferromagnético que se formam, onde os momentos magnéticos ou *spins* alinham-se espontaneamente de forma paralela. Juntamente com os domínios magnéticos, as regiões de interface, chamadas de paredes de domínio, são formadas de modo que a energia magnetoestática ( $E_{\text{magnetoestática}}$ ) de uma amostra magnetizada seja minimizada [41,44].

Tanto a orientação dos domínios quanto seu tamanho são determinados em função da minimização das demais energias – magnetoestática ( $E_{\text{magnetoestática}}$ ), magnetocristalina ( $E_{\text{magnetocristalina}}$ ), magnetoelástica ( $E_{\text{magnetoelástica}}$ ) e energia de parede de domínio ( $E_{\text{dw}}$ ) [41,44].

As paredes de domínio apresentam uma energia associada à sua formação, resultado da competição entre a energia de troca ( $E_{\text{troca}}$ ) e de anisotropia do cristal ( $E_{\text{anisotropia}}$ ). Estas se movem, em um material ferromagnético, de acordo com o campo magnético externo, dependendo da magnitude ( $H$ ) e de propriedades intrínsecas do próprio material. Nesta região, a orientação dos momentos magnéticos altera-se gradualmente até que adquira a configuração do domínio adjacente, como visto na **Figura 4** [41,44].

Durante a magnetização de um material ferromagnético, as paredes de domínio movem-se de tal maneira que, os domínios magnéticos que estejam alinhados de forma paralela ao campo externo cresçam às custas daqueles que não estão. Este processo ocorre até que todo o material seja composto por apenas um único domínio [41,42,44].

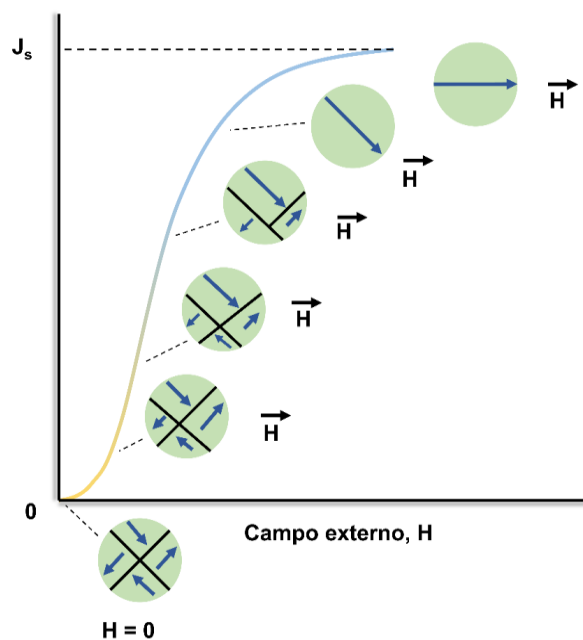
**Figura 4:** Esquema de formação de domínios magnéticos em (a) e movimentação de paredes de domínio em (b).



Fonte: Adaptado de [41,44].

Após este único domínio se orientar de forma paralela ao campo magnético externo, diz-se que o material atingiu sua magnetização de saturação ( $M_s$ ). Multiplicando  $M_s$  pela permeabilidade magnética no vácuo ( $\mu_0$ ) passa a ser referida de polarização de saturação ( $J_s$ ) [41,42,44].

**Figura 5:** Configuração dos domínios magnéticos durante a aplicação de um campo externo até a polarização de saturação ( $J_s$ ).



Fonte: Adaptado de [45].



### 2.1.3 Temperatura de Curie ( $T_C$ )

Materiais ferromagnéticos são caracterizados pelo ordenamento espontâneo de longo alcance de seus momentos magnéticos, orientados de forma paralela em cada domínio magnético. Entretanto, esse ordenamento é conservado até uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie ( $T_C$ ).

Acima desta, o efeito da desorientação causado pelo aumento da energia térmica supera a energia de interação entre os átomos, promovendo a transição ferromagnetismo-paramagnetismo [41,42,44].

A temperatura de Curie ( $T_C$ ) é uma propriedade intrínseca de cada material, sendo 355°C, 771°C e 1131 °C para o Ni, Fe e Co, respectivamente [41,42,44].

### 2.1.4 Anisotropia Magnetocristalina

Em um material ferromagnético, os momentos magnéticos exibem uma preferência de orientação de acordo com determinados eixos cristalográficos, chamado de anisotropia magnetocristalina [41–46]. O eixo ou direção de alinhamento preferencial dos momentos magnéticos é chamado de eixo de fácil magnetização, cuja configuração de menor energia magnetocristalina é a orientação nesta direção. Independentemente da simetria do cristal, tais direções em que ocorre a saturação completa com baixos valores de campo magnético existem [41–46]

As demais direções não-favoráveis a orientação dos momentos magnéticos é chamada de direção de difícil magnetização. O campo magnético necessário para alcançar a saturação na direção de difícil magnetização é chamada de campo de anisotropia ( $H_A$ ), dado pela Equação 2 [41–46]:

$$H_A = \frac{2K_1}{J_S} \quad (2)$$

Onde  $K_1$  é a constante de anisotropia do material e  $J_S$  é a polarização de saturação. Desta forma, para orientar os momentos magnéticos em uma direção não-favorável é necessário aplicar um campo magnético de valor igual ou superior ao  $H_A$  [41–46].

A energia associada à direção de magnetização é chamada de energia de anisotropia ( $E_A$ ), e está relacionada à simetria da estrutura cristalina e ao valor da constante de anisotropia do material ( $K_1$ ). Em estruturas cristalinas simétricas, como por exemplo as do sistema cúbico, o potencial energético para orientar os momentos magnéticos em direções diferentes é baixo quando comparado a células cristalinas não-simétricas, como a tetragonal ou hexagonal [46].

Em ímãs permanentes, por exemplo, é de grande interesse que  $E_A$  seja ampliado ao máximo. Por essa razão, diversos intermetálicos baseados em estruturas não-simétricas, que possuem apenas uma direção de fácil magnetização (anisotropia uniaxial), são considerados como potenciais para tal uso [46]. A energia anisotrópica ( $E_A$ ) pode ser expressa pela Equação 3 [46]:

$$E_A = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta \quad (3)$$

$K_1$  é a constante de anisotropia do material,  $V$  é o volume do cristal e  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e a direção de fácil magnetização. Os valores de  $K_1$  para o Fe (cúbico) e o Co (hexagonal compacta), são respectivamente 0,05 MJ/m<sup>3</sup> e 0,5 MJ/m<sup>3</sup>. No caso dos intermetálicos a base de TR-MT, utilizados como ímãs permanentes, como o Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (tetragonal) e SmCo<sub>5</sub> (hexagonal), os valores de  $K_1$  são 5,0 MJ/m<sup>3</sup> e 17,0 MJ/m<sup>3</sup>, nesta ordem [46].

A anisotropia elevada apresentada pelos intermetálicos do tipo TR-MT tem origens nas interações entre os metais 3d e os lantanídeos 4f, como por exemplo o acoplamento spin-órbita resultante, bem como interações entre os campos eletrostáticos destes elementos. Estes fenômenos podem ser melhor compreendidos nas Refs [46,47].

### 2.1.5 Curva de Histerese e Propriedades Magnéticas

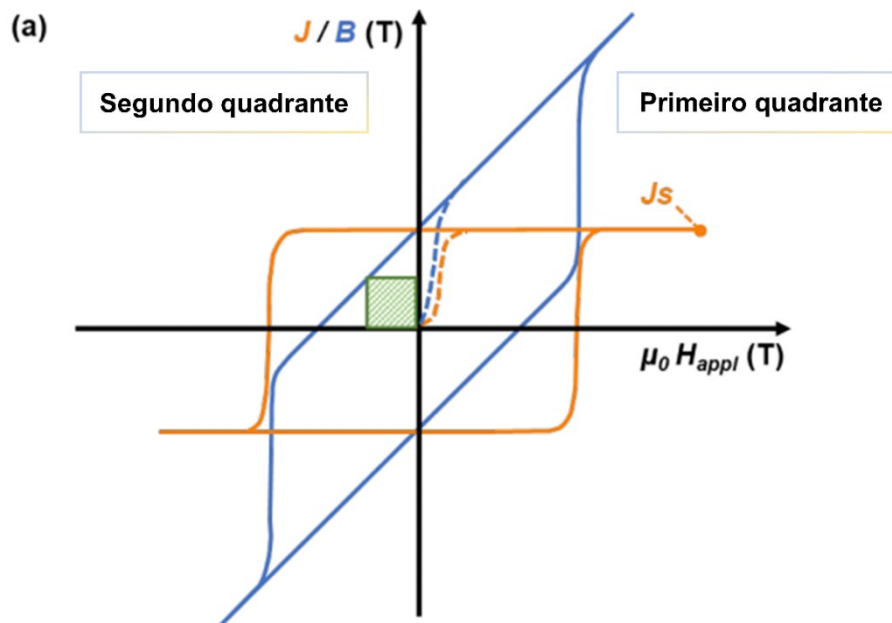
Quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético externo ( $H$ ), sua resposta é chamada de polarização ( $J$ ). A somatória destas contribuições resulta na indução magnética ou densidade de fluxo ( $B$ ) [41,42,44]. Estas duas grandezas podem ser representadas pela Equação 4:

$$B = \mu_0 (H + J) \quad (4)$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo ( $4\pi 10^{-7}$  T.m.A<sup>-1</sup>).

A partir da representação gráfica de  $J$  ou  $B$  em função do campo externo  $H$  obtém-se curvas de histerese magnética, como apresentado na **Figura 6** [41,42,44].

**Figura 6:** Curvas  $J \times H$  ou  $B \times H$  de histerese magnética.



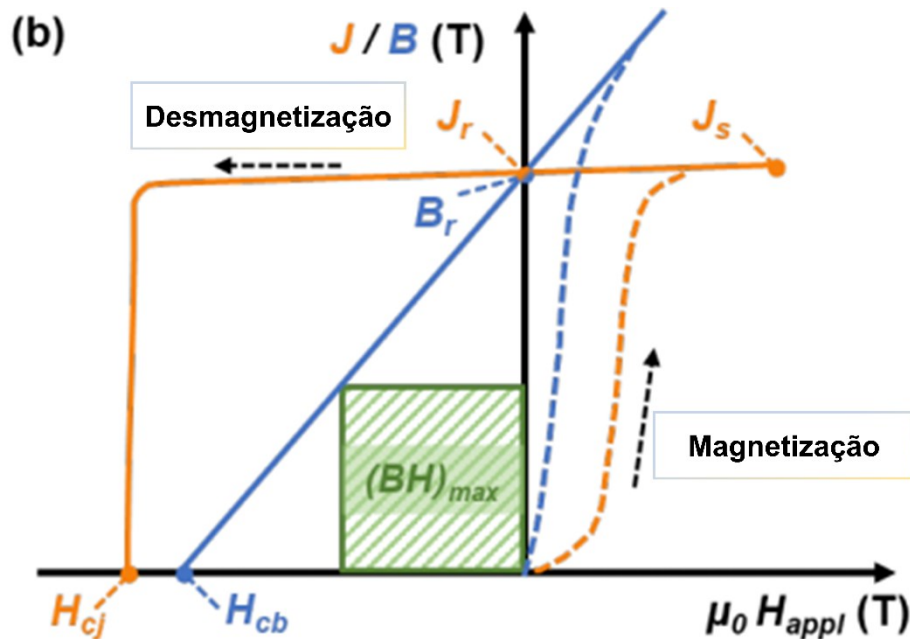
**Fonte:** O próprio autor.

No primeiro quadrante, na curva  $J$ - $H$ , o ponto máximo é chamado de polarização de saturação ( $J_s$ ). A partir deste ponto, os valores de  $J_s$  são constantes independentemente da magnitude de  $H$ . Na curva  $B$ - $H$ , o ponto máximo aumenta conforme  $H$ , uma vez que  $B$  contém  $H$  em uma de suas componentes [41,42,44].

Ao retirar o campo magnético externo ( $H=0$ ), as curvas iniciais de magnetização (em destaque) não retornam para seus pontos iniciais, dando origem a histerese magnética. Conforme os valores de  $H$  aumentam, agora no sentido oposto à magnetização inicial, o valor de  $J_s$  adquire polarização oposta. Ao reverter mais uma vez o sentido de aplicação do campo externo  $H$ , o processo se repete, formando uma histerese completa [41,42,44].

A partir do segundo quadrante da curva de histerese, chamado de curva de desmagnetização, são extraídas as propriedades magnéticas de um ímã permanente [41,42,44].

**Figura 7:** Curva de desmagnetização obtida a partir da curva de histerese de um material ferromagnético duro.



Fonte: O próprio autor.

Ao remover o campo magnético externo ( $H = 0$ ), as curvas J-H e B-H encontram-se e, um ponto comum, denominado remanência ( $J_r$  ou  $B_r$ ). Neste ponto, a indução magnética é resultado somente da magnetização do material ( $B = J$ ) [41,42,44]. A remanência depende tanto de propriedades intrínsecas da fase ferromagnética como de propriedades extrínsecas do ímã permanente, como descrito na Equação 5:

$$J_r = \langle \cos\theta \rangle f P J_s \quad (5)$$

Onde  $\langle \cos\theta \rangle$  é a orientação cristalográfica dos grãos da fase ferromagnética,  $f$  é fração volumétrica de grãos desta fase,  $P$  é o nível de porosidade do ímã e  $J_s$  é a polarização de saturação da fase em questão. O limite superior teórico para os valores de  $B_r$  é o próprio valor de  $J_s$  da fase em questão, condição na qual onde todos os grãos da fase ferromagnética estariam orientados na mesma direção ( $\langle \cos\theta \rangle = 1$ ). O desenvolvimento de textura cristalográfica ao longo do eixo de fácil magnetização criaria uma condição energética favorável tal qual a magnetização estaria distribuída ao longo de uma direção apenas [41,42,44].

No caso de um ímã permanente sem textura cristalográfica, ou seja, isotrópico ( $\langle \cos\theta \rangle = 0,5$ ), a direção de fácil magnetização de cada grão individual do ímã estaria orientada de

forma aleatória, resultando em valores de remanência correspondentes à metade de um ímã anisotrópico [41,42,44].

O ponto em que a curva J-H cruza o eixo das abcissas é chamado de coercividade intrínseca ( $H_{cj}$ ). Este ponto é o valor de campo magnético necessário para reduzir a polarização do material à zero ( $J = 0$ ), representando a resistência a desmagnetização que o material oferece frente ao campo externo aplicado. O limite superior para  $H_{cj}$  em um ímã permanente é o campo de anisotropia da fase ferromagnética ( $H_A$ ), derivado do modelo de Stoner-Wohlfart. Na realidade, os ímãs permanentes obtidos apresentam cerca 20-30% do valor de  $H_A$  [41,42,44]. Tal contradição entre teoria e prática é chamada de Paradoxo de Brown. Isto deve-se ao fato de que as considerações realizadas no modelo teórico de Brown para o limite de  $H_{cj}$  consideram cristais livres de defeitos e perfeitamente esféricos. Entretanto, cristais reais são heterogêneos e contêm defeitos, locais onde a propagação de domínios reversos se inicia.

Ainda no mesmo ponto, na curva B-H, temos a coercividade indutiva ( $H_{cb}$ ), representando o valor de campo magnético externo necessário para reduzir a indução magnética a zero ( $B = 0$ ). A somatória de H e J é nula neste ponto, apesar de o material não estar completamente desmagnetizado [41,42,44].

O quadrilátero de maior área inscrito na curva B-H é chamado de produto-energia máximo ( $(BH)_{max}$ ). Esta propriedade é a principal figura de mérito de um ímã permanente, que representa a quantidade de energia armazenada por volume de material (em  $\text{kJ/m}^3$ ), frequentemente utilizada para determinar a classe de um ímã permanente. O  $(BH)_{max}$  pode ser expresso pela Equação 6:

$$(BH)_{max} = \frac{J_r^2}{4\mu_0} \quad (6)$$

Os valores de produto-energia máximo variam com o quadrado da remanência do ímã, mostrando que para aumentar o desempenho se faz necessário desenvolver textura ao máximo possível [41,42,44].

## 2.2 ÍMÃS PERMANENTES A BASE DE TERRAS RARAS

### 2.2.1 Histórico e progressos

As propriedades extrínsecas de um ímã permanente, como por exemplo  $J_r$ ,  $H_{cj}$ ,  $H_{cb}$  e  $(BH)_{\max}$ , são resultado de uma combinação entre as propriedades magnéticas intrínsecas de uma determinada fase ( $J_s$ ,  $H_A$  e  $T_c$ ) e a microestrutura gerada a partir de um determinado processamento. Ao longo da história, buscou-se otimizar tanto os processos produtivos em termos microestruturais como desenvolver fases ferromagnéticas com propriedades intrínsecas cada vez mais elevadas [41,42,44].

Até o século XIX, ímãs permanentes eram produzidos a partir de ligas de aço, contendo até 5% em massa de W. Mais tarde, ímãs de aço contendo Cr também foram produzidos e rapidamente se tornaram populares. Estes apresentavam valores de  $H_{cj}$  da ordem de 5 kA/m e  $(BH)_{\max} \sim 3 \text{ kJ/m}^3$ . Em meados de 1917, um importante avanço nesta classe de ímãs permanentes foi realizado no Japão, por K. Honda [50], que inventou a classe “KS” de ímãs de aço. Utilizando teores de Co de até 30% em massa, foi possível dobrar os valores de  $(BH)_{\max}$  dos ímãs produzidos, alcançando valores da ordem de  $7,5 \text{ kJ/m}^3$  [48].

Em 1931, os ímãs permanentes chamados de “Alnico” foram descobertos pelo pesquisador japonês T. Mishima [51]. Estes eram produzidos a partir de ligas de Fe que continham alumínio (Al), níquel (Ni) e cobalto (Co) e foram considerados como a primeira classe de ímãs permanentes, por combinarem características microestruturais e de forma [49].

Na década de 1950, o primeiro ímã permanente cerâmico foi descoberto pelo grupo de pesquisa da Phillips holandesa [52], chamado de “ferrite”. Eram produzidos a partir de óxidos de bário (Ba) ou estrôncio (Sr), e na época combinavam o custo relativamente baixo com propriedades magnéticas até então não presentes em nenhuma classe de ímãs, como valores de  $(BH)_{\max} \sim 30 \text{ kJ/m}^3$  [50]. Atualmente são a classe de ímãs permanentes mais utilizados no mundo em termos de volume de produção, alcançando a marca de 900 mil toneladas apenas no ano de 2020.

Nos anos seguintes, as pesquisas relacionadas a materiais magnéticos estavam focadas no desenvolvimento de materiais magnéticos com alta anisotropia magnetocristalina ao invés de anisotropia de forma, como no caso dos Alnicos. A identificação de fases ferromagnéticas duras providas de elevada anisotropia magnetocristalina e magnetização de saturação era o caminho das pesquisas na época. Foi observado que, a combinação entre elementos terras raras

(TR) e metais de transição (MT) formavam compostos satisfaziam tais condições. Além destes fatores, a temperatura de Curie ( $T_c$ ) também era um atrativo destes compostos [53].

Strnat e Buschow [54] descobriram em 1966, que o composto a base de ítrio-cobalto ( $YCo_5$ ) exibia elevados valores de anisotropia magnetocristalina, podendo ser um novo candidato para ímãs permanentes. Ainda nesse ano, Velge e Buschow [55] produziram o primeiro ímã permanente de TR-MT, a base de samário-cobalto ( $SmCo_5$ ). A partir deste ponto, foram desenvolvidos os famosos ímãs sinterizados a base de  $SmCo_5$ , cujo  $(BH)_{\max} \sim 199 \text{ kJ/m}^3$  [56].

Posteriormente, o composto  $Sm_2Co_{17}$  atraiu a atenção, justamente por exibir todos os elementos básicos para produção de um ímã permanente de elevada performance: estrutura cristalina com simetria uniaxial e anisotropia magnetocristalina elevada, elevada magnetização de saturação e alta temperatura de Curie ( $T_c = 917 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Com o passar do tempo, os ímãs a base de  $Sm_2Co_{17}$  atingiram valores de  $(BH)_{\max} = 255 \text{ kJ/m}^3$  [57].

Os ímãs a base de Sm-Co foram utilizados em aplicações visando a miniaturização de dispositivos eletromagnéticos, como computadores e motores elétricos, bem como outras aplicações onde o custo não era um fator preponderante. Entretanto, no final da década de 1970, devido às incertezas de fornecimento de cobalto e de variações amplas no preço deste elemento, alternativas ao uso de Co foram amplamente estudadas.

Em 1983, a fase intermetálica  $Nd_2Fe_{14}B$  foi descoberta simultaneamente nos laboratórios de pesquisa da General Motors (por Croat) [56, 57] e da Sumitomo Special Metals (por Sagawa) [60], a partir de rotas distintas. Enquanto que Croat [56,57] investigava a obtenção de intermetálicos metaestáveis a partir do resfriamento rápido de ligas de TR-Fe, Sagawa [58] estudava a obtenção de intermetálicos de TR-Fe-X utilizando os processos de metalurgia do pó do Sm-Co.

A fase  $Nd_2Fe_{14}B$  apresentava o maior valor de magnetização de saturação dentre todos os outros compostos ( $M_s = 1,6 \text{ T}$ ), elevada anisotropia magnetocristalina ( $H_A \sim 7,6 \text{ T}$ ) de caráter uniaxial e temperatura de Curie em torno de  $T_c = 310 \text{ }^\circ\text{C}$ . A partir da modernização e otimização dos processos de fabricação (da liga ao ímã sinterizado), aliado ao controle microestrutural, os ímãs permanentes de Nd-Fe-B atuais apresentam valores de  $(BH)_{\max} \sim 400 \text{ kJ/m}^3$ . Estes figuram como a classe mais importante de ímãs permanentes comercialmente disponíveis, utilizados principalmente no setor de eletromobilidade e de produção de energia a partir de fontes renováveis.

Em 1993, Coey e Sun [61] desenvolveram o composto intermetálico  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $x = 3$ ), a partir de uma reação gás-sólido entre a liga a base  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  e amônia ( $\text{NH}_3$ ). A fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  não é adequada para uso como ímãs permanentes, muito em função de suas propriedades intrínsecas. Apresenta anisotropia magnetocristalina planar ( $H_A < 1$  T), baixa magnetização de saturação ( $M_S = 1,1$  T) e  $T_c = 116$  °C [59].

A introdução do nitrogênio de forma intersticial na estrutura cristalina da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , entretanto, causa uma mudança expressiva de suas propriedades intrínsecas. A anisotropia magnetocristalina passa a ter caráter fortemente uniaxial, com  $H_A = 14$  T, os valores de magnetização de saturação são elevados para  $M_S = 1,56$  T e a  $T_C = 476$  °C, tornando comparável ao  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [59].

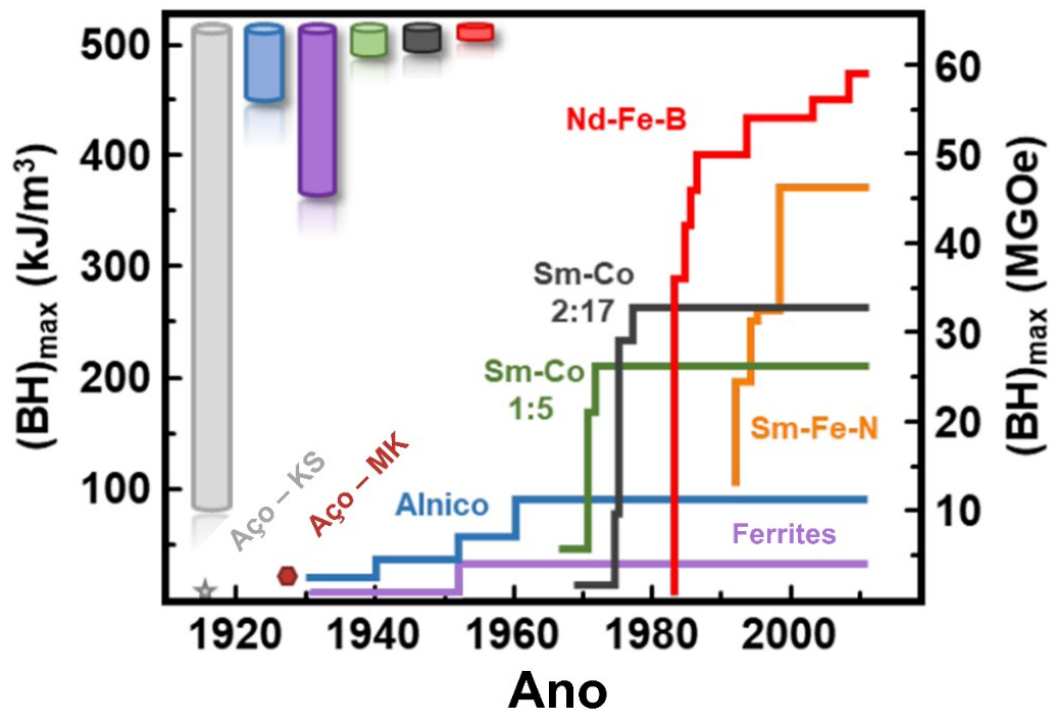
O  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  torna-se atraente do ponto de vista econômico, pois utiliza elementos terras raras de menor criticidade (Sm), além do teor maior de Fe quando comparado ao  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , por exemplo. Entretanto, a fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  é metaestável, cuja decomposição ocorre a temperaturas acima de 500 °C, inviabilizando a produção de ímãs permanentes densos via processos convencionais de sinterização, limitando a aplicações em ímãs compósitos [59].

A

**Figura 8** sumariza a evolução dos valores de produto-energia máximo  $((BH)_{\max})$  dos ímãs permanentes ao longo da história, onde alguns pontos podem ser destacados [62].



**Figura 8:** Evolução dos valores de produto-energia máximo ( $(BH)_{\max}$ ) dos ímãs permanentes ao longo do tempo. Os cilindros na figura representam o volume necessário para se obter o mesmo valor de  $(BH)_{\max}$  para cada um dos compostos ferromagnéticos.



Fonte: Adaptado de [62].

O primeiro é a evolução dos valores de  $(BH)_{\max}$  ao longo do tempo para o mesmo sistema, muito em função dos avanços tecnológicos relacionados aos métodos de produção,

desde a fabricação das ligas de partida até otimizações em termos de controle microestrutural, visando a obtenção de propriedades extrínsecas cada vez maiores.

Outro ponto importante é o salto nos valores de  $(BH)_{\max}$  a partir da introdução dos TR's como matéria-prima para fabricação de ímãs permanentes quando comparados aos demais que não continham TR's. As propriedades intrínsecas destes elementos possibilitaram o descobrimento de sistemas ferromagnéticos com elevadas propriedades intrínsecas, levando ao aumento das propriedades magnéticas extrínsecas dos ímãs fabricados.

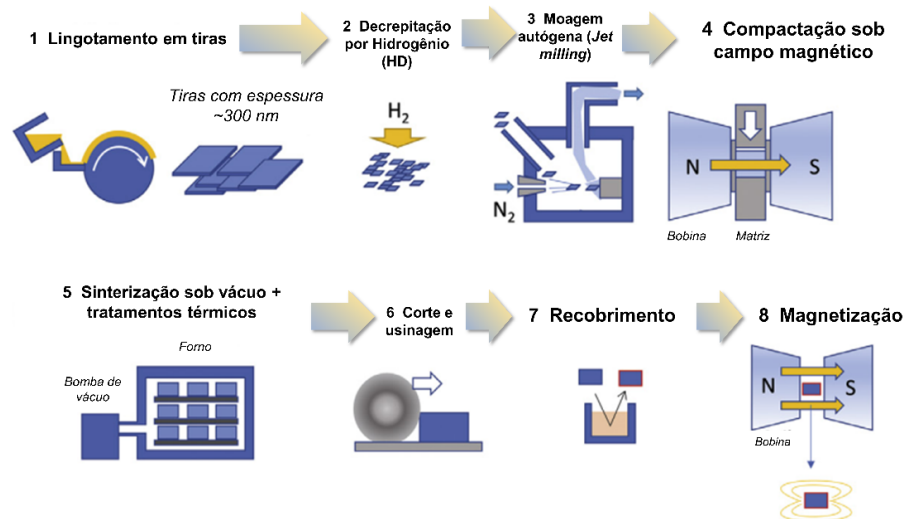
### 2.2.2 Ímãs permanentes de Nd-Fe-B sinterizados

Os ímãs permanentes sinterizados de Nd-Fe-B é a classe de ímã permanente mais importante nos tempos atuais. Desde sua descoberta, em meados da década de 1980 [56-58] se tornaram componentes indispensáveis em muitos setores de alta tecnologia. Estes compõem a espinha dorsal de tecnologias voltadas à descarbonização dos sistemas de produção de energia elétrica e de mobilidade, sendo aplicados em geradores eólicos e motores de alta eficiência para veículos elétricos e híbridos.

Os ímãs sinterizados de Nd-Fe-B são produzidos a partir da rota convencional de metalurgia do pó, inicialmente desenvolvida com base na rota de fabricação dos seus antecessores a base de Sm-Co [56-58]. A sinterização é método mais popular para fabricação de ímãs sinterizados densos e de alto desempenho e predomina até o momento atual como principal rota de produção.

De forma resumida, as principais etapas de produção de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B são (1) a preparação da liga de partida, (2) preparação do pó, (3) orientação e compactação, (4) sinterização sob vácuo e (5) tratamentos térmicos posteriores. Após todas estas etapas, os ímãs sinterizados são usinados de acordo com as especificações geométricas em função da aplicação e recebem um tratamento superficial anticorrosão, como apresentado na **Figura 9** abaixo [63].

**Figura 9:** Esquema da cadeia de produção de ímãs permanentes sinterizados de Nd-Fe-B.



Fonte: Adaptado de [63].

Inicialmente, as ligas de Nd-Fe-B são produzidas pelo processo de lingotamento em tiras (*strip-casting*). A liga de Nd-Fe-B é fundida e posteriormente vertida sobre um rolo de cobre resfriado a água, resultando no resfriamento rápido do material fundido. Ao tocar na superfície do rolo, a liga fundida solidifica rapidamente formando tiras com espessura de algumas centenas de micrometros [64].

Em seguida, as tiras obtidas são submetidas ao processo de decrepitação por hidrogênio (HD), que consiste na exposição da liga de Nd-Fe-B a uma atmosfera de hidrogênio ( $H_2$ ). O  $H_2$  é absorvido tanto pela fase ferromagnética  $Nd_2Fe_{14}B$  quanto pela fase de contornos de grão rica em Nd, formando hidretos. A expansão volumétrica distinta de cada uma das fases promove a formação de trincas, resultando na fragilização da liga, aumentando a eficiência do processo subsequente de produção de pós via moagem. Parte do  $H_2$  é removido antes da etapa de moagem, submetendo a liga hydrogenada ao processo de desidrogenação sob vácuo a temperaturas entre 400-500°C [65].

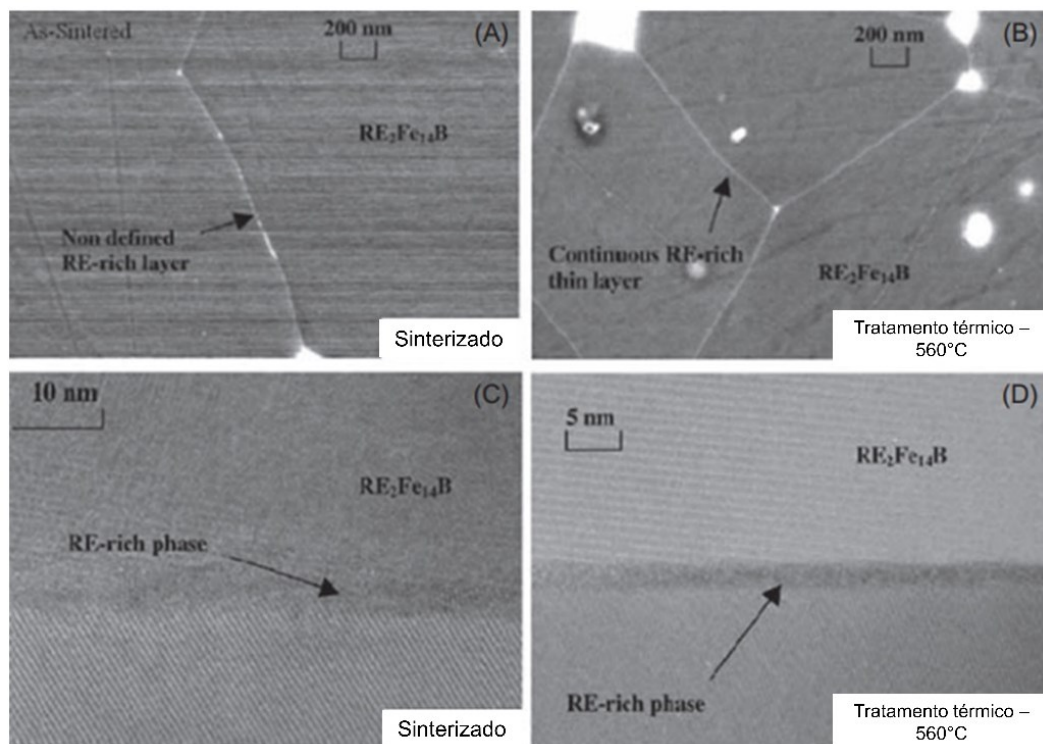
A liga fragilizada então segue para uma etapa de pré-moagem, e em seguida é submetida a moagem fina via moagem autógena (*jet-milling*). A moagem autógena consiste na moagem da liga fragilizada pela colisão das partículas de Nd-Fe-B umas contra as outras. Em geral, fluxos opostos de gás inerte ( $N_2$  ou Ar) que carregam as partículas são utilizados, e pelo choque das partículas a redução de partícula é alcançada. Por essa rota, partículas monocristalinas com tamanho médio variando entre 3 – 5  $\mu m$  e distribuição estreita são obtidas, ideais para sinterização [61].

O pó obtido então é utilizado para preencher as cavidades de moldes para compactação uniaxial. Nesta etapa, a compactação é realizada sob campo magnético, de modo a induzir textura cristalográfica no compactado. Uma vez que cada partícula consiste de apenas um único cristal, cada uma destas alinha seu eixo de fácil magnetização de forma paralela ao campo externo, criando textura em uma determinada direção [61].

Os ímãs compactados são submetidos ao ciclo de sinterização sob vácuo, que é realizado em duas etapas, sendo (1) remoção do  $H_2$  residual, proveniente da etapa de HD e (2) densificação via sinterização assistida por fase líquida. A etapa de desidrogenação ocorre à temperaturas entre  $600 - 800^\circ C$ , removendo o residual de  $H_2$  da fase rica em Nd, formando a fase líquida. A sinterização ocorre a temperaturas que variam entre  $1000 - 1100^\circ C$ , por um tempo variável de até 4 horas, que depende do tamanho das partículas utilizadas e composição química. A sinterização assistida por fase líquida permite a fabricação de ímãs sinterizados com densificação de 99% [61].

Tratamentos posteriores ao ciclo de sinterização são realizados em duas etapas, sendo a primeira (1) realizada em temperaturas da ordem de  $800^\circ C$  e a segunda (2) em torno de  $500^\circ C$ . Estes são realizados de modo a ajustar a microestrutura dos ímãs sinterizados obtidos, principalmente a região de contornos de grão, geralmente resultando em acréscimo de coercividade intrínseca ( $H_{cj}$ ). Ao final deste ciclo, os ímãs sinterizados apresentam uma microestrutura composta por grãos da fase  $Nd_2Fe_{14}B$  com tamanho médio em torno de  $5 \mu m$  cercados por um filme fino paramagnético de Nd, com espessura aproximada de  $3 \text{ nm}$ .

**Figura 10:** Microestrutura típica de um ímã de Nd-Fe-B sinterizado obtido via rota de metalurgia do pó.



Fonte: Adaptado de [61].

O último passo antes do recobrimento é a etapa de corte e usinagem para adequação geométrica. Durante a sinterização, os ímãs sinterizados apresentam uma elevada retração, necessitando de uma etapa de correção geométrica. Entretanto, esta operação apresenta diversos problemas. O primeiro é que o Nd-Fe-B é frágil e de difícil usinabilidade, podendo resultar na perda do componente durante a operação de corte/usinagem [63].

Além disso, a etapa de usinagem promove uma redução no fator de quadratura do ímã sinterizado, devido aos defeitos induzidos durante esse processo, como por exemplo a degradação superficial dos grãos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e arrancamento das fases de contorno de grão [6,7].

Outro ponto importante a ser considerado é em relação ao volume de resíduos gerados durante esta etapa, principalmente [6,7]. Em função da geometria do ímã sinterizado, a quantidade de material a ser retirada pode somar cerca de 30% da massa do ímã original. Esse resíduo, muitas vezes, não é recuperado ou reutilizado, sendo uma das principais fontes de descarte de elementos críticos, como por exemplo o disprósio (Dy) e o térbio (Tb) [6,7].

### 2.2.3 Ímãs permanentes compósitos de Nd-Fe-B

Ímãs compósitos de Nd-Fe-B são produzidos, em geral, utilizando uma mistura entre um ligante polimérico e pós de Nd-Fe-B. Essa mistura pode ser compactada em uma matriz, no caso da moldagem por compressão, ou injetada em moldes ou cavidades no caso da moldagem por injeção. Estas duas técnicas figuram como as de maior importância industrial, fabricando componentes para diversos setores tecnológicos [8].

Uma das grandes diferenças dos processos de compressão/injeção para o de sinterização é a produção de ímãs permanentes próximos ao seu formato final de aplicação (*near-net-shape*), reduzindo ou eliminando as etapas de usinagem ou corte para adequação geométrica, também eliminando a geração de resíduos associada à esta etapa. Uma vantagem dos ímãs compósitos, neste caso, é a fabricação de componentes com certo grau de complexidade geométrica, que via sinterização é extremamente complicado ou impossível [8].

Além disso, outra diferença está na composição das ligas utilizadas para fabricação dos pós. Enquanto que na fabricação de ímãs sinterizados de elevada performance são utilizadas ligas ricas em terras-raras, as ligas obtidas pelos processos de resfriamento rápido utilizadas na fabricação de compósitos são ricas em ferro, reduzindo o consumo de elementos críticos [8].

Uma desvantagem dos ímãs compósitos está nos valores de  $B_r$  e  $(BH)_{\text{máx}}$  em comparação aos sinterizados, já que são fabricados utilizando uma mistura de polímero e matéria-prima ferromagnética [8].

### 2.2.3.1 Moldagem por compressão

A moldagem por compressão de ímãs compósitos de Nd-Fe-B é o processo mais popular de produção de ímãs desta classe. A elevada adaptabilidade de produção de ímãs com paredes finas, principalmente anéis com elevada relação comprimento/diâmetro tornou este processo um dos mais importantes. Diversas classes de motores elétricos (*brushless motors*), motores de passo e servomotores são as principais aplicações dos ímãs fabricados por moldagem por compressão [8].

O processo de moldagem por compressão de ímãs compósitos de Nd-Fe-B pode ser dividido em 4 principais etapas, sendo (1) fabricação dos pós a base de Nd-Fe-B, (2)

encapsulamento do pó com resina termofixa, (3) compactação do pó recoberto e (4) cura da resina. No final da cadeia de produção estão as etapas de limpeza e recobrimento dos ímãs [8].

**Fabricação dos pós a base de Nd-Fe-B:** os principais processos de fabricação de pós isotrópicos e anisotrópicos de Nd-Fe-B são baseados nas técnicas de resfriamento rápido, principalmente o *melt-spinning*. O processo de resfriamento rápido é semelhante ao processo de lingotamento em tiras, apresentado na seção anterior, porém compreende taxas de resfriamento ainda mais elevadas, da ordem de  $10^5$  K/segundo. A partir desta rota, são obtidas fitas de Nd-Fe-B isotrópicas, compostas por grãos nanocristalinos com tamanho médio de 30 – 100 nm. Estas fitas são pulverizadas em partículas grosseiras, com aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ .

No caso de pós anisotrópicos, o processo de deformação à quente é o principal método, que consiste na deformação à quente das tiras de Nd-Fe-B isotrópicas obtidas por *melt-spinning*. Este processo termomecânico promove a orientação do eixo de fácil magnetização das células da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  de forma perpendicular ao sentido de deformação, criando textura cristalográfica [8].

**Encapsulamento do pó com resina:** o pó de Nd-Fe-B é colocado em um tanque misturador, junto com uma mistura de resina epóxi e um solvente (geralmente acetona). O tanque então é evacuado e preenchido com argônio. A mistura é rotacionada até que o pó de Nd-Fe-B seja completamente recoberto por epóxi. A quantidade de epóxi no pó de Nd-Fe-B após este processo fica em torno de 20% em volume [8].

**Compactação em matriz e cura da resina epóxi:** uma matriz de carbetto de tungstênio (WC) é preenchida com o pó recoberto, e então compactado em pressões variando entre 800 – 900 MPa, resultando em um corpo a verde com cerca de  $6,0 \text{ g/cm}^3$  (ou 79% de densidade relativa). Em seguida, os ímãs compósitos compactados são transportados até um forno do tipo caixa, onde a resina epóxi é curada em  $175^\circ\text{C}$  sob atmosfera de gás inerte.

O processo de produção de ímãs anisotrópicos via moldagem por compressão segue o mesmo fluxo de trabalho descrito acima, exceto por uma etapa adicional de orientação do pó anisotrópico durante a compactação [8].

Uma grande vantagem dos ímãs compósitos obtidos por moldagem por compressão é a elevada carga de material magnético dentre todos os tipos, o que resulta em valores elevados de  $B_r$  e  $(BH)_{\text{max}}$ . Por outro lado, uma desvantagem deste método de fabricação é a limitação

geométrica, onde formatos mais complexos são muito difíceis de serem obtidos. Outro problema associado a esta rota é o fenômeno de recuperação elástica, onde o ímã compactado libera parte da energia elástica acumulada após ser removido da matriz, resultando em uma variação dimensional, além das trincas que podem ser formadas nesta etapa [8].

### 2.2.3.2 Moldagem por injeção

Os principais nichos de aplicação dos ímãs compósitos obtidos por moldagem por injeção são os setores de sensores magnéticos, pequenos motores elétricos e outras diversas aplicações. Especialmente no setor de sensoriamento, a geometria dos ímãs é um fator preponderante para seu uso [9].

O processo de moldagem por injeção de ímãs compósitos de Nd-Fe-B pode ser dividido em duas etapas principais, sendo (1) fabricação da carga de impressão e (2) o processo de injeção [9].

**Fabricação da carga de injeção:** de forma semelhante ao processo de encapsulamento da moldagem por compressão, aqui a carga de injeção precisa ser fabricada, o que consiste na mistura entre o ligante (ou sistema ligante) e o pó ferromagnético. Neste caso, o pó ferromagnético também é o mesmo utilizado no processo anterior, fabricado por técnicas de resfriamento rápido, principalmente. No processo de moldagem por injeção, pós ferromagnéticos de Nd-Fe-B isotrópicos obtidos via atomização também são utilizados.

O pó ferromagnético então é misturado com um ligante termoplástico, baseados na poliamida (6, 11, 12 ou 66) ou sulfeto de polifenileno (PPS). A mistura então é inserida em uma extrusora, onde a mistura dos componentes é realizada à temperaturas entre 150 – 170°C. O produto dessa operação são grânulos (ou pequenos *pellets*) compósitos, de alguns mm de diâmetro. Comercialmente, esses grânulos são compostos por uma fração de ligante variando entre 30 – 50% em volume, dependendo do material ferromagnético utilizado [9].

**Processo de injeção:** os grânulos fabricados na etapa anterior são utilizados para alimentar uma extrusora. A carga de impressão é aquecida a temperaturas do regime plástico do ligante e em seguida é injetada em um molde. Para fabricação de ímãs anisotrópicos, a magnetização de certas áreas do molde pode ser realizada, com campos magnéticos de magnitude máxima de  $H = 1,2 \text{ T}$  [9].



Uma das grandes vantagens da moldagem por injeção de ímãs permanentes é a fabricação de componentes, com elevado volume de produção, já em seu formato final (*net-shape*) e com grau de complexidade geométrica superior ao do processo de moldagem por compressão. Outra vantagem é que os ímãs compósitos produzidos por esta técnica podem ser facilmente integrados em outros componentes pré-fabricados, ou até mesmo injetados em cavidades preexistentes [9].

Uma desvantagem, em relação ao seu concorrente próximo, é elevada fração de ligante utilizada necessária para que a mistura adquira plasticidade necessária para ser injetada. No processo de moldagem por injeção, a fração de ligante polimérico típica para fabricação de ímãs compósitos de Nd-Fe-B varia em torno de 30 – 40% em volume. Já na moldagem por compressão, o volume de ligante utilizado máximo fica em torno de 20% em volume. Consequentemente, a redução da carga de material magnético leva à uma redução dos valores de  $B_r$  e  $(BH)_{\max}$  destes ímãs, comparados à compressão, por exemplo [9].

Com o crescente avanço tecnológico em muitos setores industriais, como por exemplo sensores para indústria automobilística, a geometria do ímã compósito passa a ser cada vez mais relevante e complexa. A dependência de uma matriz/molde para dar formato aos ímãs compósitos pode inviabilizar a obtenção de componentes com formatos mais complexos e intrincados. Os custos, ou até mesmo a inviabilidade de produzir moldes com tais geometrias podem ser limitantes à fabricação de ímãs compósitos com geometrias complexas [9].

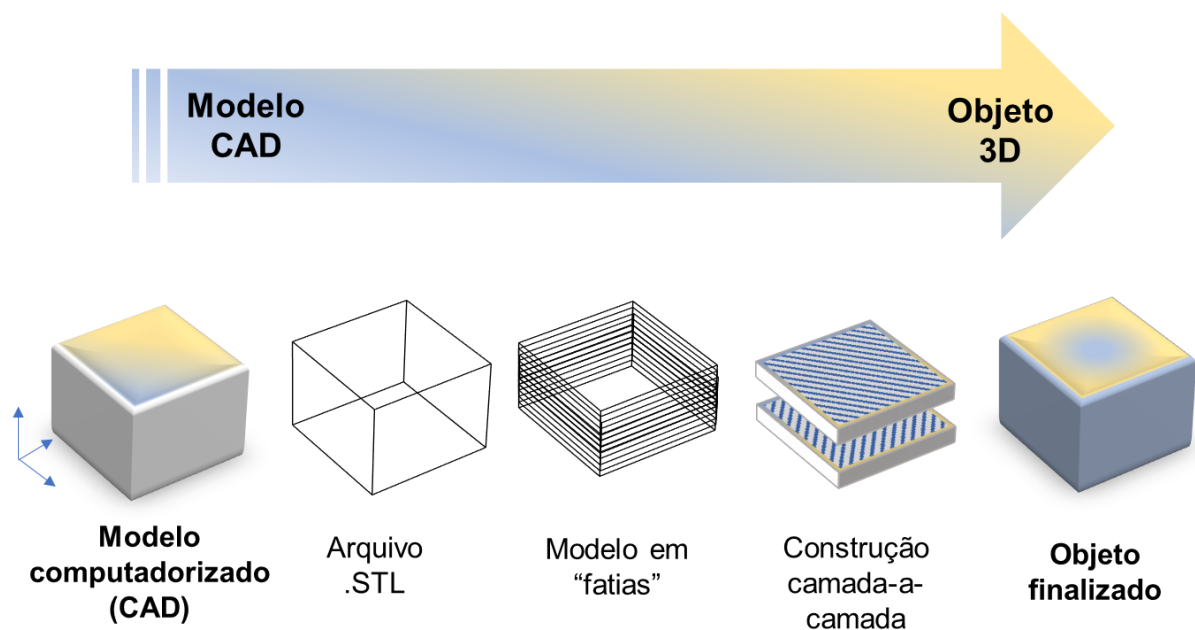
### 2.3 MANUFATURA ADITIVA (AM)

De acordo com a *American Society for Testing and Material* (ASTM, 52900:2015(E)), o termo “Manufatura Aditiva” é definido como “processo de união de materiais para produzir objetos a partir de um modelo tridimensional, geralmente camada a camada, em oposição às metodologias de fabricação subtrativas”. O termo “Manufatura Aditiva” é um termo formalizado para a antiga “prototipagem rápida” e a atual e popularmente conhecida “Impressão 3D” [18, 64–66].

Em linhas gerais, as técnicas de Manufatura Aditiva baseiam-se na adição sucessiva de camadas individuais, a partir de um modelo tridimensional computadorizado (CAD, *computer-aided design*) do objeto a ser fabricado. Inicialmente, o objeto desejado é construído

via modelagem computacional, obtendo um objeto tridimensional (3D). Deste modelo 3D, obtém-se um formato específico para MA, geralmente representado por uma malha de triângulos, chamado de arquivo STL (*STereoLithography*), e então este é subdividido em camadas individuais utilizando *softwares* para o “fatiamento” do modelo 3D. A partir deste ponto, pela adição sucessiva de matéria-prima, o objeto é construído até sua forma final, como apresentado na **Figura 11** [64–66].

**Figura 11:** Fluxograma das etapas de produção de um componente via Manufatura Aditiva.



Fonte: O próprio autor.

A Manufatura Aditiva (AM) refere-se a um conjunto de técnicas, que utilizam de diferentes princípios de consolidação das camadas da peça, e está dividida em sete categorias, segundo a norma ISO/ASTM 52900:2015 [64–66]:

- I. Fotopolimerização em cuba (*Vat photopolimerization*);
- II. Fusão em Leito de Pó (*Powder Bed Fusion*);
- III. Extrusão de Material (*Material Extrusion*);
- IV. Jateamento de Material (*Material Jetting*);
- V. Jateamento de Aglutinante (*Binder Jetting*);
- VI. Deposição de Lâminas (*Sheet Lamination*);
- VII. Deposição por Energia Direcionada (*Directed Energy Deposition*).

Nos últimos anos, as técnicas de MA para obtenção de ímãs permanentes compósitos a base de terras raras tem ganhado momento, devido ao grande potencial de produzir ímãs permanentes com funcionalidades até então impossíveis de serem desenvolvidas a partir das rotas tradicionais. Em suma, as técnicas de MA apresentam o potencial de:

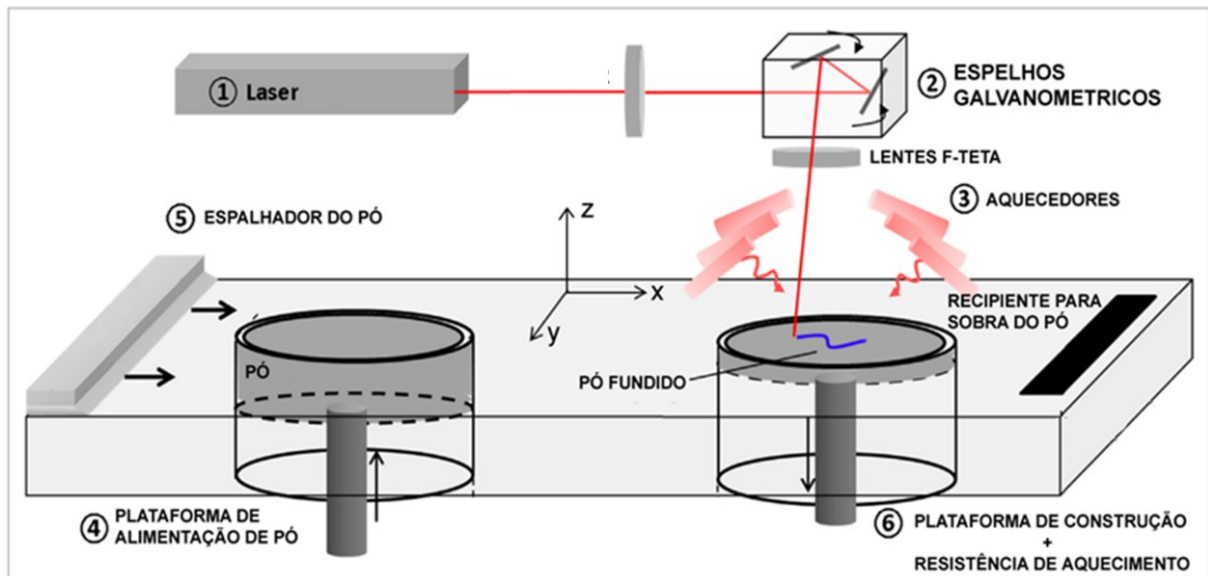
- I. Eliminar etapas posteriores de correção geométrica, baseada em métodos subtrativos (corte, usinagem, etc.), justamente por produzir ímãs permanentes “*net-shape*”, possibilitando economizar matéria-prima que contém elementos críticos;
- II. Simplificar as operações de produção, por eliminar a necessidade de ferramental específico (moldes e matrizes, por exemplo), reduzindo custos associados, que é o caso das rotas convencionais de produção de ímãs permanentes;
- III. Viabilizar uma produção altamente customizada, bem como a obtenção de protótipos em um curto espaço de tempo;
- IV. Desenvolver e/ou agregar novas funcionalidades aos ímãs permanentes, que não são possíveis de serem obtidas via métodos tradicionais de fabricação, como por exemplo a manipulação das linhas de campo magnético a partir da geometria do ímã, gradientes funcionais via modificação da composição química ou microestrutural em uma direção específica, etc.

#### 2.4 FUSÃO EM LEITO DE PÓ A LASER (FLPL)

O processo de Fusão em Leito de Pó (“*Powder Bed Fusion*”) foi uma das primeiras técnicas de MA a ser comercializada [69]. Nesta rota, como esquematizado na **Figura 12** [70], a matéria-prima utilizada encontra-se em formato de pó, podendo ser metálico, cerâmico, polimérico ou compósito. Inicialmente, eleva-se a temperatura da câmara até uma temperatura pré-definida, dependendo da matéria-prima utilizada. Este pó monofásico ou multifásico é espalhado sobre a plataforma de construção, com o auxílio de um espalhador, e então, um feixe de *laser* (ou elétrons) percorre uma secção bidimensional sobre a cama de pó espalhada. A energia depositada pelo feixe de *laser* ou elétrons é absorvida pelo pó, aumentando a temperatura do leito de pó e promovendo a consolidação das partículas na área percorrida pelo feixe [70]. Após esta etapa, a plataforma de construção move-se no eixo *z* com um determinado  $\Delta z$ , correspondente à espessura da camada a ser depositada novamente.

Então, o ciclo de construção se repete sucessivamente até a consolidação completa do objeto. O pó excedente não consolidado é coletado em um recipiente para ser reutilizado novamente.

**Figura 12:** Esquema ilustrativo do processo de Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL).



Fonte: Adaptado de [70].

As técnicas mais empregadas utilizando um feixe de *laser* como fonte de energia são os processos chamados de Fusão Seletiva a Laser (“*Selective Laser Melting*”, SLM) e Sinterização Seletiva a Laser (“*Selective Laser Sintering*”, SLS) [69]. Enquanto, no processo SLM, o princípio de consolidação das camadas é a fusão completa da cama de pó, o processo SLS utiliza-se apenas da fusão parcial da matéria-prima em formato de pó. Em geral, o processo SLM é utilizado na obtenção de peças 100% metálicas, enquanto no processo SLS geralmente são obtidos objetos compósitos metálicos ou cerâmicos de matriz polimérica [67]. Ambas abordagens são reportadas na literatura como rotas de obtenção de ímãs permanentes de Nd-Fe-B.

Segundo Gibson [69], o processo de Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) pode ser classificado em 4 grandes variáveis, sendo estas:

- **Parâmetros relacionados a matéria-prima** - densidade aparente (DA) e índice de escoabilidade (IE), principalmente. Estes parâmetros são intimamente relacionados às

características das partículas utilizadas, como morfologia (ou razão de aspecto), tamanho e distribuição do tamanho de partícula.

- **Parâmetros relacionados ao *laser*** - comprimento de onda ( $\lambda$ ), potência do feixe de *laser* (LP) e diâmetro do feixe de *laser*;
- **Parâmetros relacionados a estratégia de varredura** - velocidade de varredura (LS), espaçamento entre linhas (HS), ângulo de preenchimento e estratégia de preenchimento;
- **Parâmetros relacionados a temperatura** – temperatura de pré-aquecimento, temperatura do leito de pó e taxa de resfriamento;

A matéria-prima definirá a processabilidade via FLPL, de acordo com suas propriedades tecnológicas, como por exemplo a porosidade do leito. Dependendo da morfologia das partículas utilizadas, pode-se observar uma orientação preferencial. Já no caso das outras três classes de variáveis, a combinação destas definirá qual será a cinética de sinterização e coalescimento, para uma determinada matéria-prima (ou carga de impressão) [67].

A combinação destes quatro fatores irá determinar as propriedades finais do objeto produzido, como por exemplo, densidade e porosidade. No caso de ímãs compósitos de Nd-Fe-B, as propriedades magnéticas finais dos ímãs compósitos obtidos são diretamente influenciadas por tais propriedades, sendo de vital importância maximizar os níveis de densificação dos ímãs compósitos obtidos.

## 2.5 REVISÃO DO ESTADO-DA-ARTE

### 2.5.1 Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL) de ímãs compósitos a base de TR-Fe-B

Dentre as técnicas de Manufatura Aditiva (MA), a Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL) tem ganhado espaço como rota promissora para a obtenção de ímãs compósitos a base de terras raras, dividindo protagonismo com a Extrusão de Material [10–17]. Uma parte majoritária das pesquisas estão concentradas na obtenção de ímãs compósitos baseados no sistema Nd-Fe-B [10–17, 21, 23, 27, 28, 30, 31], com discreta exploração de outros sistemas ferromagnéticos, como por exemplo o Sm-Fe-N [20, 22 – 24, 34].

Apesar do crescente interesse em utilizar a FLPL como método de produção de ímãs compósitos, os principais desenvolvimentos reportam a obtenção de ímãs compósitos magneticamente isotrópicos, com elevado grau de porosidade. Aspectos críticos relacionados a

eliminação de porosidade, bem como o desenvolvimento de textura magnética, ainda são pouco explorados.

Grande parte dos trabalhos tem como foco avaliar a influência de um número pequeno de variáveis relacionadas ao processamento a *laser* sobre o processo de eliminação de porosidade. Além disso, questões relacionadas à matéria-prima (propriedades tecnológicas dos pós utilizados e quantidade de ligante, por exemplo) são explorados de forma superficial.

Baldissera e colaboradores [19] foram pioneiros em conduzir o primeiro estudo sobre obtenção de ímãs compósitos isotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL. Neste trabalho, foram avaliadas as contribuições de três variáveis relacionadas ao processo FLPL nas propriedades finais dos ímãs compósitos obtidos: potência do *laser* ( $LP = 32 - 62 \text{ W}$ ), distância entre linhas de varredura ( $HS = 200 - 300 \text{ }\mu\text{m}$ ) e espessura de camada ( $LT = 50 - 150 \text{ }\mu\text{m}$ ). Os valores de velocidade de varredura ( $LS$ ) foram mantidos constantes em  $1200 \text{ mm/s}$ .

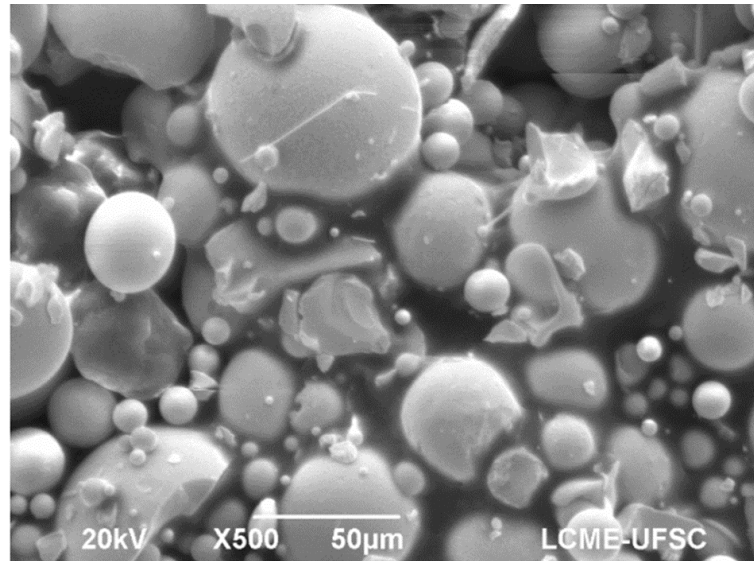
Para tal, foi utilizada uma carga de impressão composta por 34% em vol. de poliamida-12 (PA12, Exceltec Innov'PA 1550 XS) e 66% em vol. de pó magneticamente isotrópico a base de Nd-Fe-B (MQP-S-9-8, Neo Magnequench). A composição da carga de impressão foi baseada em cargas para moldagem por injeção convencional de ímãs compósitos de Nd-Fe-B [19].

Como resultado do processo FLPL, foram obtidos ímãs compósitos com valores de densidade geométrica variando entre  $\rho = 3,0 - 3,6 \text{ g/cm}^3$ . Considerando que, a densidade de um ímã compósito denso (sem poros) obtido utilizando a mesma carga de impressão seja de  $\rho_{\text{teo}} = 5,14 \text{ g/cm}^3$ , os ímãs obtidos apresentavam cerca de 70% da densidade máxima possível de ser alcançada (ou 30% de porosidade). Como consequência do alto nível de porosidade, os ímãs compósitos obtidos apresentavam valores de remanência máxima em torno de  $J_r = 300 \text{ mT}$ .

A combinação de parâmetros explorada pelos autores ( $LP$ ,  $HS$  e  $LT$ ) promoveu efeito limitado sobre a eliminação de porosidade durante o processo FLPL, indicando uma possível margem para otimizações neste sentido, explorando outras variáveis.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura dos ímãs compósitos obtidos revelou uma microestrutura porosa, composta por partículas de Nd-Fe-B soltas, como visto na **Figura 13**. A ausência da formação de uma matriz polimérica também é observada, levantando a hipótese de uma deficiência de ligante utilizado na carga de impressão para uma consolidação adequada via FLPL, explicando o elevado nível de porosidade apresentado pelos ímãs compósitos obtidos [19].

**Figura 13:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Nd-Fe-B obtido por Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL).

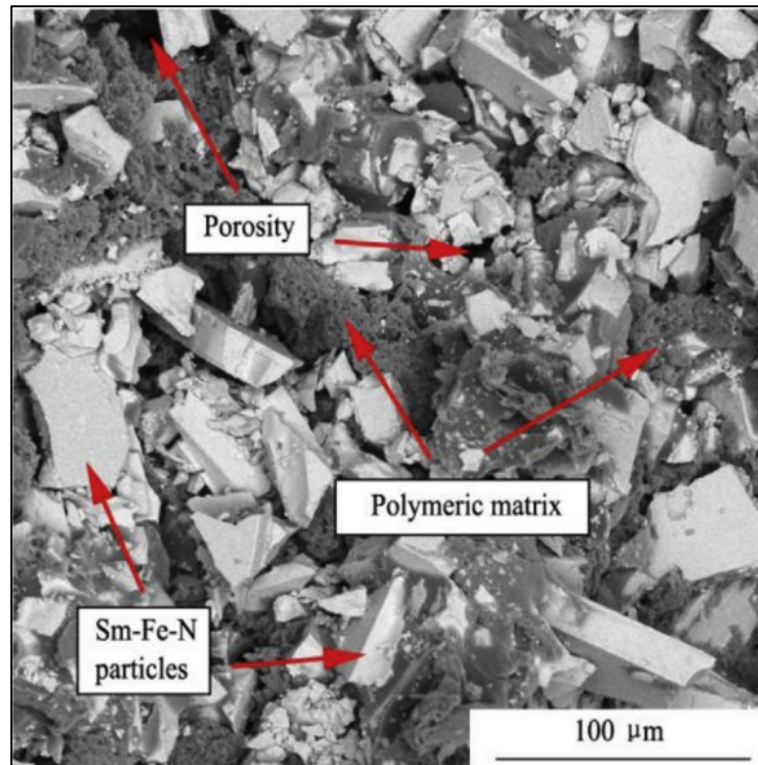


**Fonte:** Adaptado de [19].

De forma semelhante ao trabalho conduzido por Baldissera [19], Engerhoff e coautores [20] investigaram a obtenção de ímãs compostos isotrópicos a base de Sm-Fe-N. Neste trabalho, foi utilizada uma carga de impressão composta por 34% em vol. de PA12 e 66% em vol. de pó magneticamente isotrópico a base de Sm-Fe-N (Nitroquench-P, Daido Steel), de morfologia do tipo “placa”. Os autores avaliaram a obtenção de ímãs compostos nas mesmas condições adotadas por Baldissera [19].

Os ímãs compostos obtidos apresentaram valores de densidade geométrica variando entre  $\rho = 2,30$  e  $2,48 \text{ g/cm}^3$ , para todas as condições avaliadas. Tais valores correspondem à um nível de porosidade de 62%, sendo que os ímãs compostos obtidos apresentavam o mesmo valor de densidade aparente da carga de impressão (pó solto,  $DA = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ). Os resultados apresentados mostram que, a combinação de parâmetros explorada foi pouco eficiente em relação à densificação e eliminação de porosidade nos ímãs compostos obtidos. Análises via MEV da superfície de fratura dos ímãs compostos obtidos, como apresentado na **Figura 14**, revelaram uma microestrutura semelhante àquela observada por Baldissera [19], composta por partículas magnéticas soltas e sem adesão ao ligante, além da ausência de uma matriz polimérica contínua, corroborando os baixos valores medidos de densidade.

**Figura 14:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) utilizando partículas com morfologia em floco.



Fonte: Adaptado de [20].

Os ímãs compostos obtidos apresentaram valores máximos de remanência variando entre  $J_r = 240 - 300$  mT, resultado do elevado nível de porosidade. A origem da elevada porosidade pode ter a mesma raiz do trabalho anterior, relatado por [19]: a combinação de parâmetros de FLPL inadequada para sinterização adequada do ligante polimérico, bem como a quantidade insuficiente deste para promover a formação de uma matriz contínua e eliminar os poros.

Observa-se, entretanto, que para as mesmas condições experimentais, os resultados referentes a porosidade dos ímãs, reportados por Engerhoff [20], são cerca de 106% maiores do que os reportados por Baldissera [19]. A morfologia das partículas ferromagnéticas utilizadas também é um fator a ser considerado. Propriedades tecnológicas, como a densidade aparente (DA) e escoabilidade (IE) das partículas magnéticas utilizadas causam impacto direto nas propriedades finais dos ímãs compostos obtidos.

De acordo com Haeferkamp [71], as propriedades tecnológicas dos pós utilizados alteram as propriedades do leito de pó, consequentemente impactando as propriedades finais



dos componentes obtidos via FLPL. Uma vez que a FLPL se utiliza da consolidação de camadas de pó solto como princípio de construção, as propriedades do leito de pó são de extrema importância. O caso ideal para FLPL é a formação de camadas homogêneas e densas [69].

Partículas esféricas apresentam elevados valores de densidade aparente e escoabilidade, resultando em uma maior acomodação no leito de pó, conseqüentemente gerando um leito de pó menos poroso. À medida em que a morfologia das partículas se torna irregular, estes valores de DA e IE são reduzidos, aumentando a porosidade do leito de pó [72].

Desta forma, uma adequação da composição da carga de impressão, em função da quantidade de ligante, se faz necessária para compensar o efeito negativo da mudança de morfologia das partículas ferromagnéticas utilizadas.

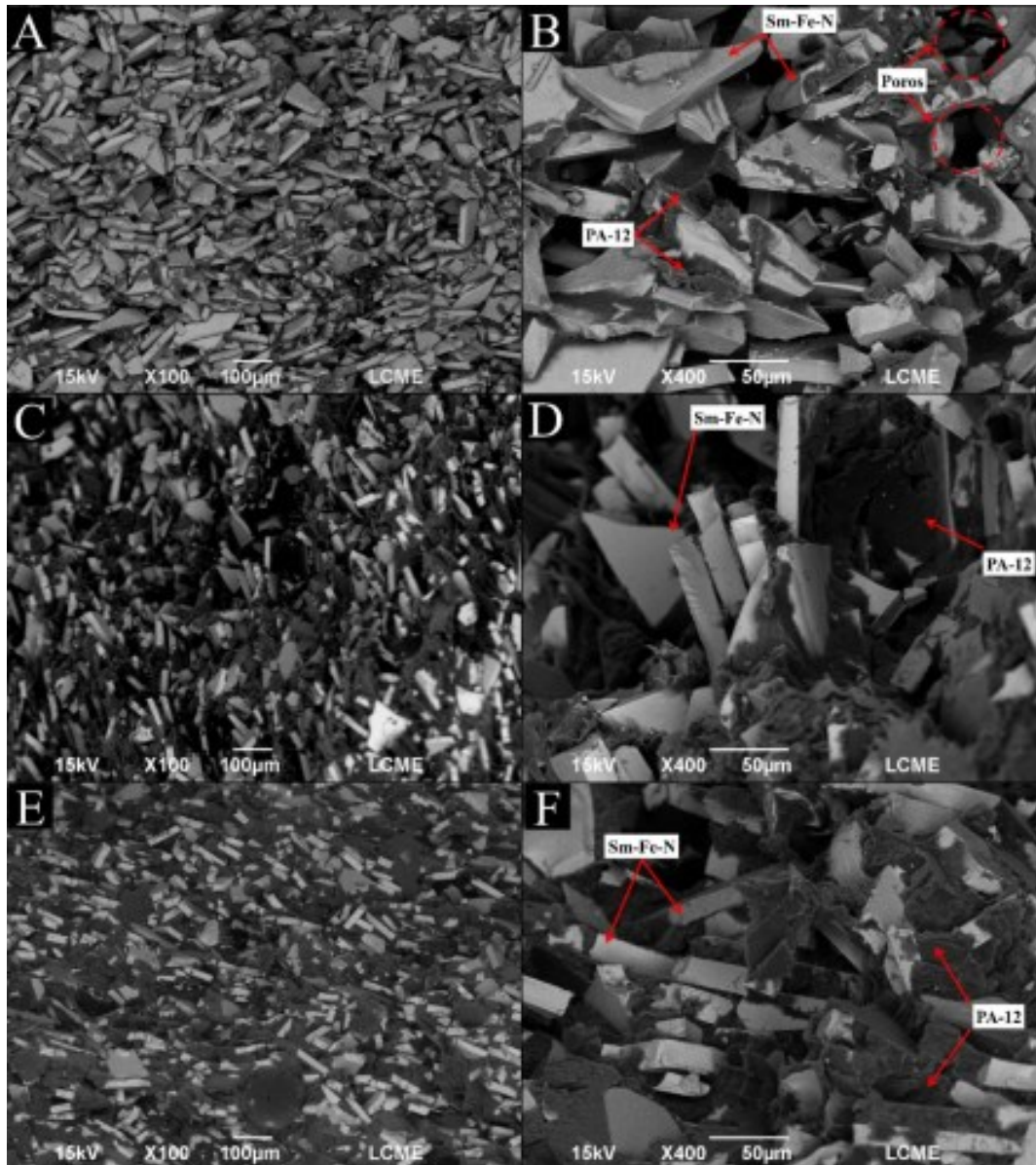
Esta tendência também foi observada por Mapley e coautores [21], que reportaram a obtenção de ímãs compósitos isotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL, utilizando pós com morfologia esférica (MQP-S-11-9) e do tipo placa (XCN1108) como matéria-prima. Cargas de impressão compostas por 40% em vol. de PA12 e 60% em vol. de cada pó ferromagnético foram utilizadas para obtenção de ímãs compósitos isotrópicos.

Foi observado que, os ímãs compósitos obtidos com o pó de morfologia do tipo placa eram sistematicamente mais porosos do que aqueles obtidos com o pó esférico de Nd-Fe-B, para todas as condições exploradas. Os valores de densidade geométrica variaram entre  $\rho = 3,20 \text{ g/cm}^3$  (pó do tipo placa) e  $\rho = 3,80 \text{ g/cm}^3$  (pós esféricos), o que representa 36% e 22% de porosidade, respectivamente.

Röhrig e colaboradores [22] reportou a obtenção de ímãs compósitos isotrópicos de Sm-Fe-N via FLPL, avaliando a influência da fração de PA12 da carga de impressão. Utilizando pós de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  do tipo placa (Daido Nitroquench-P), foram fabricados ímãs compósitos com frações de ligante variando entre 34 e 65% em volume. Os valores de densidade geométrica dos ímãs obtidos variaram entre  $\rho = 2,42 \text{ g/cm}^3$  (34% em vol. PA-12) e  $\rho = 3,32 \text{ g/cm}^3$  (65% em vol. PA-12), representando porosidades da ordem de 56 e 3%, respectivamente.

As análises de MEV da superfície de fratura dos ímãs obtidos, como visto na **Figura 15**, apresenta que formação de uma matriz polimérica contínua ocorre para frações volumétricas de PA-12 acima de 60% em volume.

**Figura 15:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de ímãs compósitos isotrópicos de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL), utilizando partículas com morfologia de floco e com frações distintas de ligante polimérico, sendo (a,b) 34%, (c,d) 60% e (e,f) 65% em volume, respectivamente.



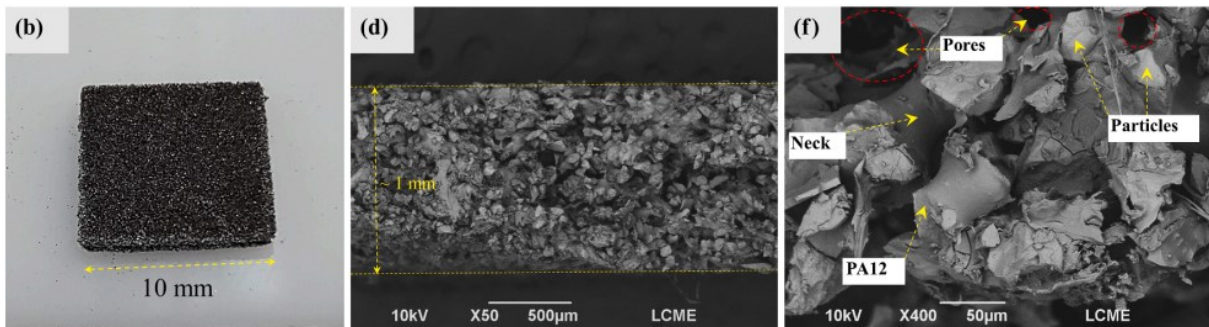
Fonte: Adaptado de [22].

Recentemente, Röhrig e colaboradores [24] avaliaram o uso de pós nanocristalinos de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  obtidos via HDDR como carga de impressão para FLPL de ímãs compósitos isotrópicos. De forma alternativa ao processo de resfriamento rápido, método utilizado para produção de partículas do tipo “placa” a base de Sm-Fe-N, os autores investigaram uma rota alternativa de produção de pós, onde partículas de morfologia “irregular” foram obtidas.

Neste caso, a alteração da morfologia das partículas utilizadas possibilitou a obtenção de ímãs compósitos com 16% de porosidade, utilizando uma fração de PA-12 de 40% em

volume, em contraste com o mínimo de 60% em volume necessário para o mesmo nível de densificação utilizando partículas do tipo “placa”.

**Figura 16:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) utilizando pós obtidos pelo processo HDDR.



Fonte: Adaptado de [24].

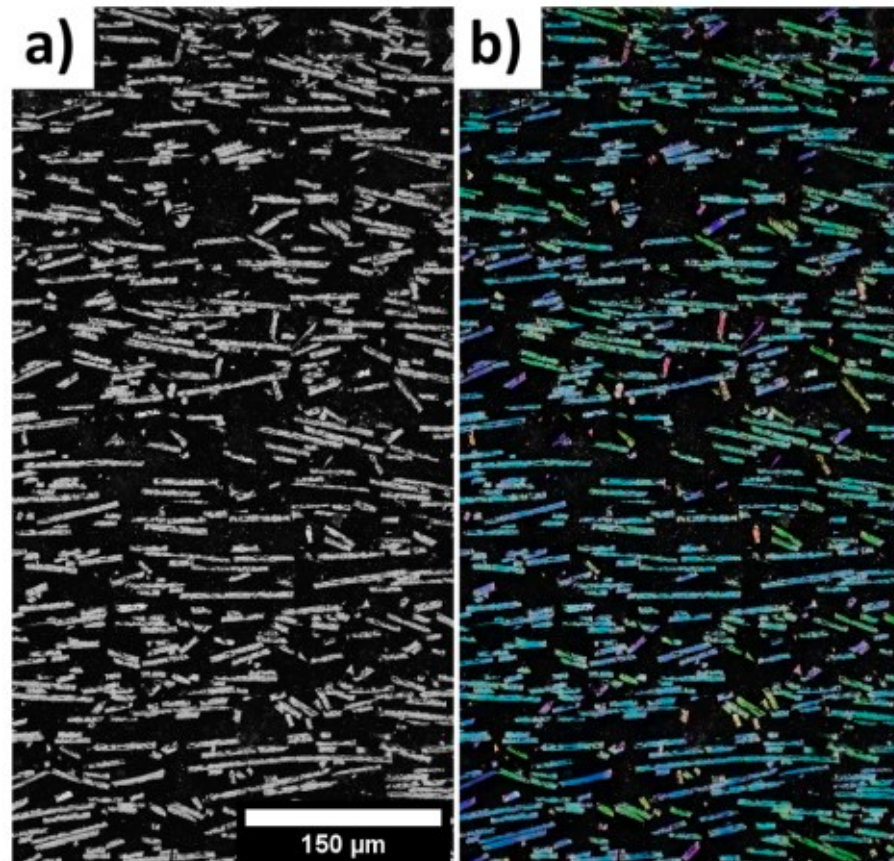
Os autores demonstraram o potencial da técnica do HDDR em produzir pós nanocristalinos de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  com propriedades tecnológicas mais adequadas ao processo de FLPL.

Recentemente, Schäfer e coautores [23] reportaram a obtenção de ímãs compostos isotrópicos de Nd-Fe-B (MQP-S-11-9) e Sm-Fe-N (Nitroquench-P) via FLPL, utilizando pós de morfologia esférica e do tipo placa. Utilizando um arranjo experimental composto por um *laser* de diodo azul (Sintratec Kit,  $\lambda = 445 \text{ nm}$ ), os autores produziram ímãs compostos utilizando cargas de impressão compostas cada um dos pós ferromagnéticos e PA12 como ligante, variando entre 15 e 75% em volume.

De forma semelhante aos outros trabalhos citados, observaram que os ímãs compostos obtidos utilizando partículas de morfologia do tipo placa eram mais porosos do que aqueles obtidos com pós esféricos, independentemente da fração de ligante utilizada. Os autores reportaram, entretanto, um efeito até então não citado na literatura. Como apresentado na **Figura 17**, foi observado que, ao utilizar partículas com morfologia do tipo placa (no caso o pó de Sm-Fe-N), estas adquiriram uma orientação preferencial após a FLPL, de modo que as placas se orientaram de forma horizontal, paralelamente ao sentido de espalhamento do pó.

**Figura 17:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura de um ímã composto de Sm-Fe-N obtido por Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) utilizando partículas de morfologia em floco. Destaca-se a

orientação física das partículas no sentido de espalhamento durante o processamento FLPL, como visto no mapa de cores em (b).



**Fonte:** Adaptado de [23].

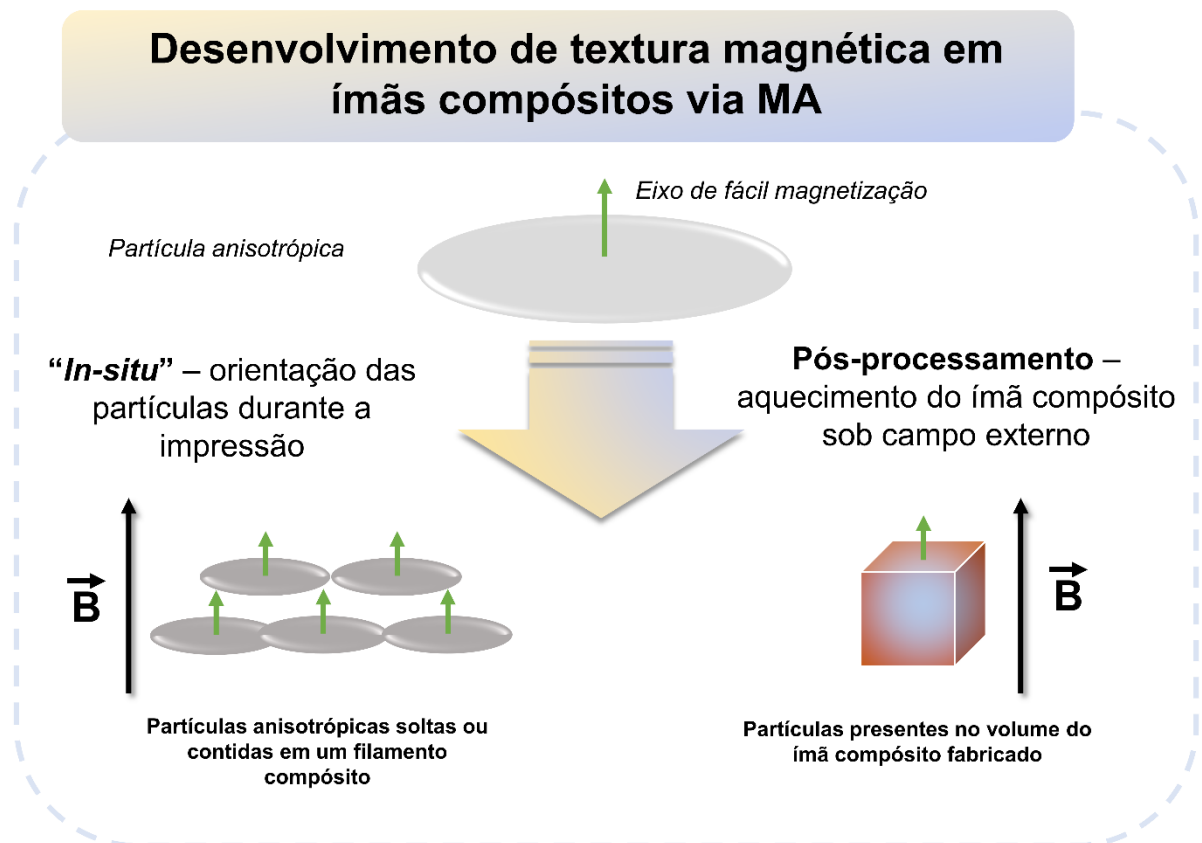
Os autores associam este efeito à uma combinação entre a morfologia da partícula e as solicitações mecânicas envolvidas no processo de fabricação do componente via FLPL. O desenvolvimento de algum tipo de anisotropia poderia ser realizado fazendo uso desta estratégia. Neste caso específico, o efeito de textura magnética não foi observado, uma vez que as partículas de Sm-Fe-N são magneticamente isotrópicas.

Como apresentado nesta seção, a maior parte dos trabalhos sobre FLPL de ímãs compósitos concentra-se na obtenção de ímãs magneticamente isotrópicos. Processos de desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos obtidos por esta técnica ainda são escassos no estado-da-arte, sendo amplamente desenvolvidos e descritos no contexto de outras técnicas de MA, como a Extrusão de Material, por exemplo.

## 2.5.2 Estratégias de desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos obtidos via MA

No estado-da-arte, são reportados diferentes métodos de desenvolvimento de textura em ímãs compósitos obtidos via Manufatura Aditiva (MA), divididos em duas formas: o desenvolvimento de textura durante o processo de MA (*in-situ*) [26–30] ou após a impressão do componente na forma de um pós-processamento [31–33], como apresentado na **Figura 18**. Ambos os métodos foram reportados e desenvolvidos em profundidade associados a técnica de Extrusão de Material, que serão brevemente discutidos a seguir.

**Figura 18:** Diferentes rotas de desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos por Manufatura Aditiva reportadas no estado-da-arte.



Fonte: O próprio autor.

### 2.5.2.1 Desenvolvimento de textura magnética durante MA (“in-situ”)

Sonnleitner e coautores [30] reportaram a obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos a base de hexaferrite de estrôncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 49 e 53% em vol.) e Sm-Fe-N (44% em vol.) via Fabricação por Filamento Fundido (FFF). Os autores realizaram a deposição dos filamentos sobre um ímã permanente de Nd-Fe-B (classe N40), que fornecia campo magnético externo máximo da ordem de  $H_{\text{appl}} = 550$  mT, na superfície utilizada para impressão. De forma a avaliar a influência da magnitude de  $H_{\text{appl}}$ , os autores realizaram impressões em diversas áreas onde o campo externo era homogêneo e de amplitude variável entre 100 e 200 mT.

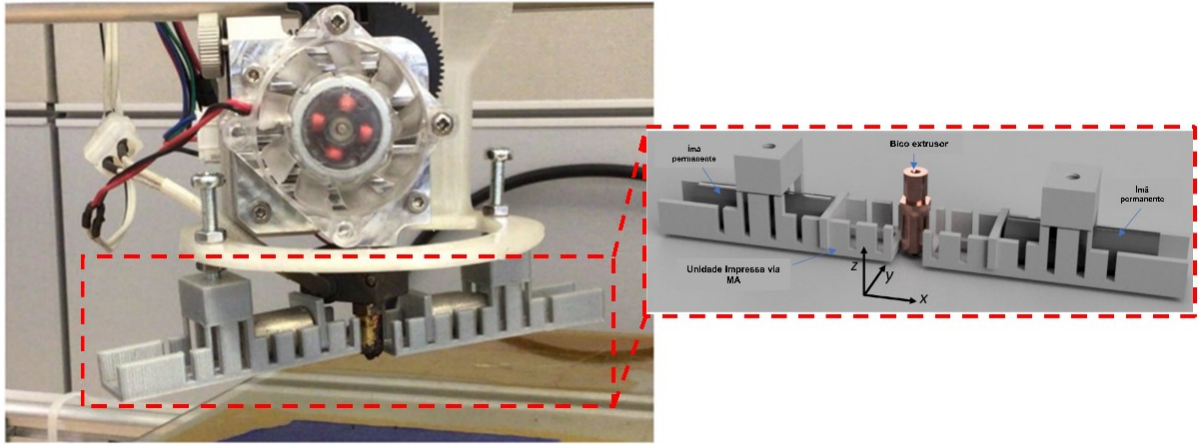
Os ímãs anisotrópicos de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtidos apresentaram valores de  $J_r/J_s$  variando entre  $J_r/J_s = 0,76$  ( $H_{\text{appl}} = 150$  mT) e  $J_r/J_s = 0,88$  ( $H_{\text{appl}} = 200$  mT) utilizando filamentos compostos por 49% em vol. de ferrite. Os valores de grau de alinhamento foram aumentados para  $J_r/J_s = 0,94$  ( $H_{\text{appl}} = 200$  mT) quando a fração de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  foi ampliada para 53% em vol.

No caso dos ímãs anisotrópicos obtidos utilizando Sm-Fe-N, o grau de alinhamento ficou limitado em  $J_r/J_s = 0,75$  ( $H_{\text{appl}} = 150$  mT), não sendo possível aumentar a magnitude de  $H_{\text{appl}}$  devido a distorções geométricas nos ímãs compósitos causadas pelo campo magnético externo.

De forma semelhante, Huber e colaboradores [29] obtiveram ímãs compósitos anisotrópicos de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  via FFF, utilizando um ímã permanente sinterizado de Nd-Fe-B como substrato para impressão (também da classe N40,  $H_{\text{appl}} = 550$  mT). Como matéria-prima para obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos, foram utilizados filamentos compostos por PA12 e  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (variando entre 40 e 50% em vol.). O grau de alinhamento máximo obtido a partir desta estratégia foi de  $\langle \cos\theta \rangle = 0,97$  para os ímãs compósitos produzidos com 40% em vol. de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Ao invés de realizar a deposição dos filamentos compósitos sobre um ímã permanente sinterizado, Suppan e colaboradores [26] utilizaram um arranjo de ímãs permanentes integrado ao bico extrusor do equipamento de FFF para obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (49% em vol.) e  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  (44% em vol.). Como apresentado na Figura 19, os autores adaptaram ímãs permanentes de SmCo ao bico extrusor do equipamento, possibilitando variar de forma precisa a magnitude de  $H_{\text{appl}}$ . Desta forma, o filamento extrudado é continuamente alinhado durante a deposição, diferentemente do método de deposição sob substrato magnético.

**Figura 19:** Arranjo experimental desenvolvido para orientação “*in-situ*” de partículas anisotrópicas magnéticas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  contidas em um filamento composto, desenvolvido para a técnica de Extrusão de Material.



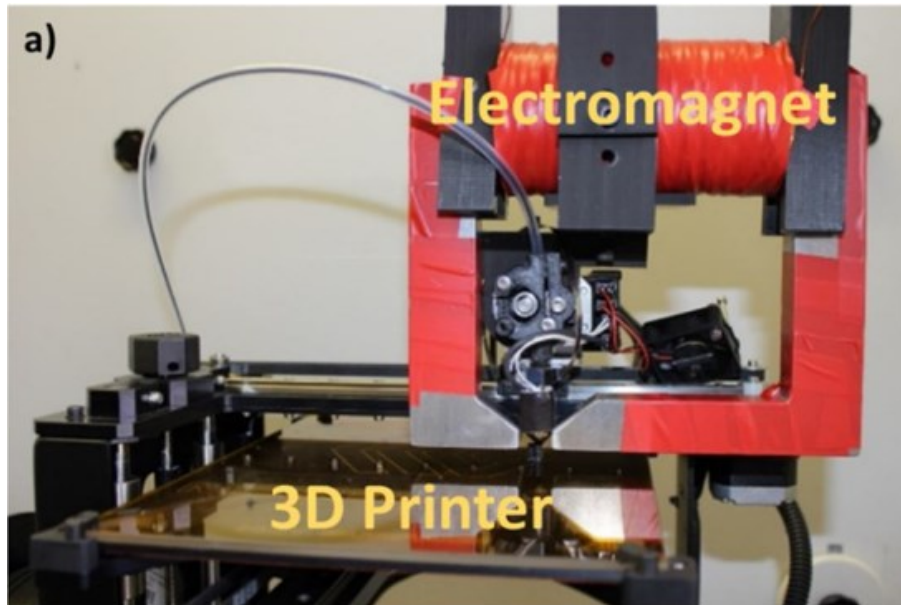
**Fonte:** Adaptado de [26].

Os filamentos compostos de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  foram extrudados sob  $H_{\text{appl}} = 150 - 160$  mT, resultando em amostras anisotrópicas com grau de alinhamento de  $J_r/J_s = 0,70$ . No caso dos filamentos que continham  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , estes foram depositados sob  $H_{\text{appl}} = 90 - 100$  mT, gerando amostras com baixa textura, limitada em apenas  $J_r/J_s = 0,60$ . O aumento na magnitude do campo externo aplicado resultou em distorções geométricas durante a impressão das amostras a base de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , limitando o aumento dos valores de textura.

Ainda nesta mesma estratégia, Sarkar e colaboradores [27] realizaram a integração de um eletroímã ao sistema de extrusão de um equipamento de FFF, visando a obtenção de ímãs compostos anisotrópicos. Para tal, foram utilizados dois tipos de filamentos diferentes: um composto por ácido polilático (PLA) e Sm-Co (85% em vol.) e outro composto por poliamida-12 (PA-12) e uma mistura híbrida de Sm-Fe-N/Nd-Fe-B (65% em vol.). O eletroímã acoplado ao sistema de FFF, como apresentado na **Figura 20**, gera um campo magnético homogêneo no bico extrusor, cuja o diferencial deste trabalho para os demais citados acima é a magnitude do campo magnético externo aplicado, que é de  $H_{\text{appl}} = 1,8$  T.



**Figura 20:** Arranjo experimental desenvolvido para orientação “*in-situ*” de partículas anisotrópicas magnéticas de  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  contidas em um filamento composto, desenvolvido para a técnica de Extrusão de Material.



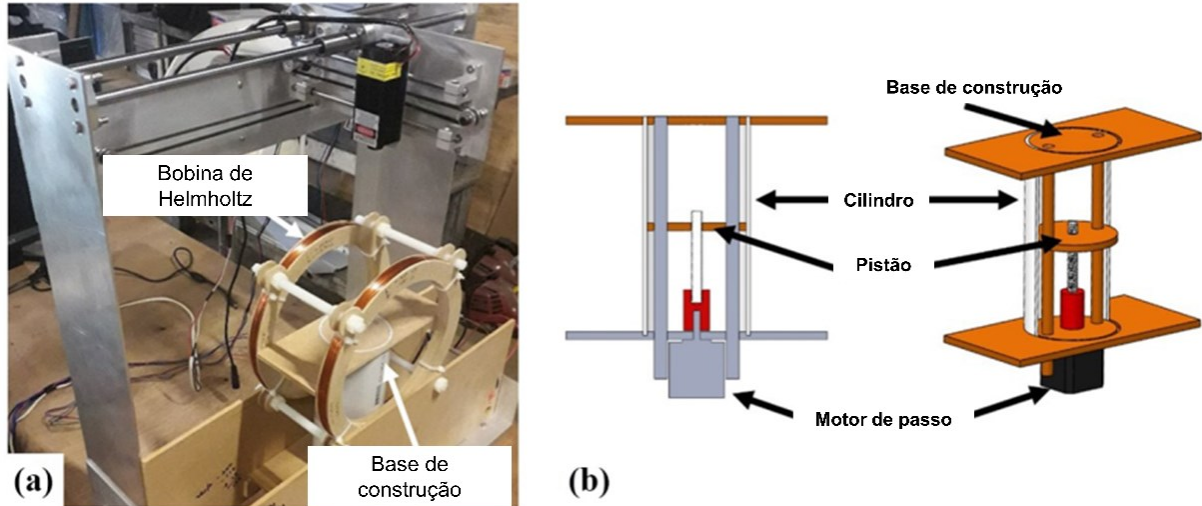
Fonte: [27].

A partir desta estratégia, os ímãs compostos anisotrópicos obtidos utilizando o filamento composto pela mistura híbrida de Sm-Fe-N/Nd-Fe-B apresentaram valores de textura de  $J_r/J_s = 0,83$ , enquanto que estes valores não superaram  $J_r/J_s = 0,63$  no caso dos ímãs compostos obtidos a base de Sm-Co.

Ao invés da magnetização *in-situ* de um filamento composto contendo partículas magnéticas, Mapley e colaboradores [31] investigaram a obtenção de ímãs compostos anisotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL magnetizando camadas individuais do *feedstock* em pó. A matéria-prima utilizada como carga de impressão era uma composta por uma mistura entre pó anisotrópico de Nd-Fe-B (MQA-38-14, Neo Magnequench) e PA12 (40% em vol.).

Como método de indução de textura magnética, os autores criaram um arranjo experimental, que consistia em uma bobina acoplada ao redor da base de construção do equipamento de FLPL. A bobina promove a magnetização do leito de pó solto, orientando anisotrópicas de Nd-Fe-B durante o processo de obtenção do ímã (*in-situ*), como apresentado na **Figura 21**.

**Figura 21:** Arranjo experimental desenvolvido para orientação “*in-situ*” de partículas de Nd-Fe-B para obtenção de ímãs compósito anisotrópicos via Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL).



Fonte: Adaptado de [31].

Após a magnetização do leito de pó, o feixe de *laser* incide sobre a base de construção, fundindo o ligante polimérico mantendo as partículas de Nd-Fe-B orientadas referentes a cada camada construída. Segundo os autores, o campo magnético externo máximo aplicado sobre o leito de pó era de  $H_{\text{appl}} = 20 \text{ mT}$  [31].

Os resultados obtidos via magnetometria revelaram que foi possível induzir um certo grau de textura nos ímãs compósitos de Nd-Fe-B. Os valores de remanência medidos no eixo de fácil e de difícil magnetização foram de  $J_r^{\text{fácil}} = 195 \text{ mT}$  e  $J_r^{\text{difícil}} = 187 \text{ mT}$ , respectivamente, representando um grau de alinhamento de  $\langle \cos\theta \rangle = 0,57$ . Uma vez que os valores de  $\langle \cos\theta \rangle$  variam entre  $\langle \cos\theta \rangle = 0,5$  para um ímã permanente isotrópico e  $\langle \cos\theta \rangle = 1$  para um ímã perfeitamente anisotrópico, o método empregado pelos autores não foi capaz de desenvolver valores de textura significativos [31].

De modo a aumentar os valores de grau de alinhamento, aliado ao método de magnetização do pó leito de pó solto, os autores realizaram uma etapa de magnetização das partículas de MQA antes da exposição ao campo magnético externo produzido pela bobina, utilizando um campo magnético externo de  $H_{\text{appl}} = 50 \text{ mT}$ . A partir desta estratégia, os autores conseguiram ampliar os valores de grau de textura para  $\langle \cos\theta \rangle = 0,63$  [31].

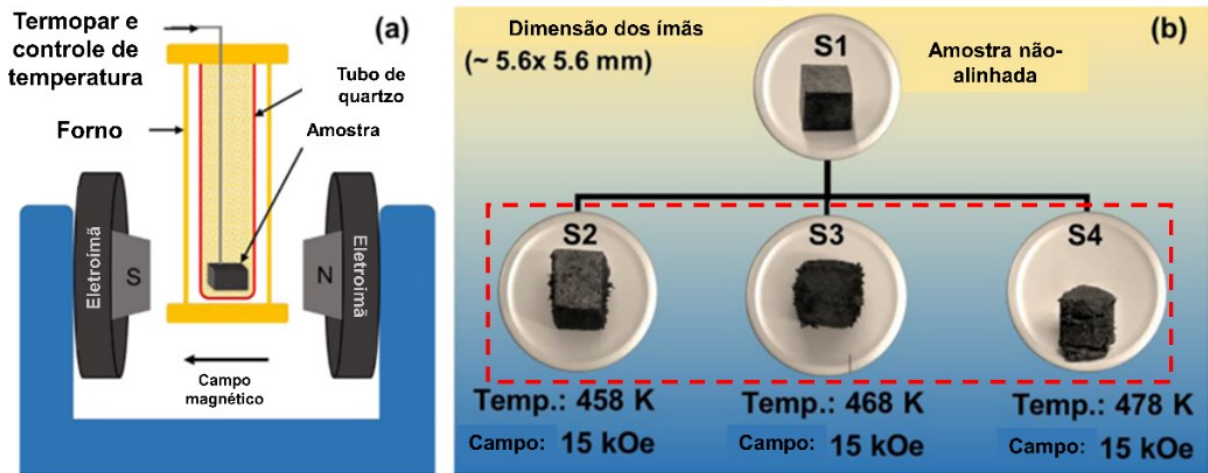
### 2.5.2.2 Desenvolvimento de textura magnética após MA (post-processing)

De forma alternativa aos métodos de desenvolvimento de textura durante o processo de MA, citados acima, também são reportadas na literatura estratégias de texturização na forma de um pós-processamento. De forma resumida, os ímãs compósitos são fabricados na sua forma isotrópica, utilizando matéria-prima magneticamente anisotrópica. Em seguida, os ímãs compósitos fabricados são submetidos à ciclos térmicos (aquecimento e resfriamento) sob campo magnético. O aquecimento é realizado a temperaturas superiores à de fusão ( $T_m$ ) do ligante utilizando, reduzindo a viscosidade do mesmo, permitindo que as partículas anisotrópicas se alinhem com o campo externo. O campo magnético externo aplicado geralmente é produzido por eletroímãs, cuja grande vantagem deste método é a magnitude de  $H_{\text{appl}}$ , podendo chegar em até  $H_{\text{appl}} = 8 \text{ T}$  dependendo do arranjo experimental desenvolvido.

Gandha e coautores [33] reportaram a obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos híbridos de Nd-Fe-B/Sm-Fe-N via Extrusão, utilizando um processamento posterior a impressão para desenvolvimento de textura. Os autores, inicialmente, fabricaram ímãs compósitos isotrópicos de Sm-Fe-N/Nd-Fe-B (65% em vol.) e PA12, que posteriormente foram utilizados para texturização.

Os ímãs isotrópicos então produzidos foram submetidos à um ciclo de aquecimento sob  $H_{\text{appl}} = 1,5 \text{ T}$ , entre temperaturas da ordem de  $T = 185 - 205^\circ\text{C}$  por 15 minutos, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente também sob  $H_{\text{appl}}$ , conforme a Figura 22 [33].

**Figura 22:** Arranjo experimental desenvolvido para obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos híbridos de Nd-Fe-B/Sm-Fe-N após o processo de MA. Destaca-se o comprometimento da geometria dos ímãs após o processo de texturização.



Fonte: Adaptado de [33].

Medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM/PPMS) à temperatura ambiente das amostras no eixo de fácil magnetização revelaram que os valores de remanência aumentam conforme a temperatura de alinhamento aumenta, sendo  $J_r^{\text{fácil}} = 470 \text{ mT}$  ( $T = 185^\circ\text{C}$ ),  $J_r^{\text{fácil}} = 690 \text{ mT}$  ( $T = 195^\circ\text{C}$ ) e  $J_r^{\text{fácil}} = 720 \text{ mT}$  ( $T = 205^\circ\text{C}$ ), respectivamente. Os resultados correspondem à valores de grau de alinhamento de  $J_r/J_s = 0,71$ ,  $J_r/J_s = 0,89$  e  $J_r/J_s = 0,91$ , nesta ordem.

Apesar do elevado nível de textura desenvolvido, o pós-processamento realizado promoveu distorções geométricas nas amostras (como visto na **Figura 22**, representado por S2-S4), especialmente naquelas que foram aquecidas acima da temperatura de fusão do ligante (PA-12,  $T_f = 183^\circ\text{C}$  [33]).

Em um trabalho subsequente, Gandha e colaboradores [32] fabricaram ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B e PA12 seguindo a mesma rota de MA e pós-processamento para texturização. Como carga de impressão, foram utilizados *pellets* compósitos de PA12 e pó anisotrópico de Nd-Fe-B (MQA, classe não especificada, 70% em vol.) como matéria-prima para fabricação dos ímãs compósitos. Após a fabricação, os ímãs compósitos foram submetidos a ciclos térmicos semelhantes ao estudo anterior, porém utilizando campos magnéticos externos de maior magnitude, variando entre  $H_{\text{appl}} = 0,25 - 3 \text{ T}$ , e temperaturas de aquecimento das amostras de  $T = 225^\circ\text{C}$ .

De acordo com os resultados de magnetometria via PPMS, o grau de textura dos ímãs compósitos aumenta conforme a intensidade de  $H_{\text{appl}}$ , variando entre  $J_r/J_s = 0,85$  ( $H_{\text{appl}} = 0,75$  T) e  $J_r/J_s = 0,89$  ( $H_{\text{appl}} = 3$  T). Os autores reportaram que, para  $H_{\text{appl}} > 0,75$  T, os valores de textura não são ampliados significativamente. Apesar das temperaturas utilizadas nos ciclos térmicos estarem significativamente acima da  $T_f$  do ligante, distorções geométricas após o processo de texturização não foram reportadas pelos autores [32].

Recentemente, os mesmos autores reportaram a obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos de Sm-Fe-N [34] seguindo o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente. Utilizando *pellets* compósitos de PA12 e pó anisotrópico de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  (Wellmax S3A-14M, Sumitomo Metals) como matéria-prima, os ímãs compósitos foram fabricados e submetidos ao processo de texturização. De forma semelhante ao trabalho anterior, o grau de textura aumentou conforme a magnitude do campo externo aplicado, sendo o máximo de  $J_r/J_s = 0,94$  quando  $H_{\text{appl}} > 0,75$  T [34].

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será apresentado o procedimento experimental empregado no desenvolvimento da presente tese, com detalhamento dos processos utilizados, matérias-primas e técnicas de caracterização. De forma a alcançar os objetivos propostos neste trabalho, o procedimento experimental foi dividido em duas seções: a primeira, focada na redução de porosidade, e a segunda focada no desenvolvimento de textura.

Ressalta-se que, este trabalho teve a realização do procedimento experimental desenvolvido em duas instituições, através do programa “*Short-term Visiting DAAD/CAPES*”. A primeira etapa (Parte I) foi realizada nas dependências do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (MAGMA/UFSC) e do Núcleo em Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA/UFSC) da Universidade Federal de Santa Catarina. A segunda etapa do trabalho (Parte II) foi objeto de estudo em parceria com o Laboratório de Materiais Funcionais da Universidade Técnica de Darmstadt, Alemanha (Funktionale Materialien – Technische Universität Darmstadt).

#### 3.1 PARTE I – TÉCNICAS DE REDUÇÃO DE POROSIDADE

Em termos de técnicas de redução de porosidade em ímãs compósitos obtidos via FLPL, como apresentado na revisão do estado-da-arte, serão avaliadas duas variáveis do processo FLPL: a velocidade de varredura (LS) e a composição da carga de impressão (*feedstock*). Cada etapa será descrita detalhadamente a seguir.

##### 3.1.1 Obtenção dos ímãs isotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL

###### 3.1.1.1 *Matéria-prima e produção das cargas de impressão – influência da composição da carga de impressão*

Nesta primeira parte da presente tese, como matéria-prima utilizada para obtenção de ímãs compósitos isotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL, foram utilizados como matéria-prima um pó isotrópico de Nd-Fe-B (classe MQP-S-9-8, Neo Magnequench) e poliamida-12 (Duraform PA2200, 3Dsystems).

O pó de Nd-Fe-B da classe MQP-S-9-8 é um pó atomizado, de morfologia esférica, com tamanho de partícula entre  $55 < x < 35 \mu\text{m}$ , ideal para processos de FLPL. Nesta etapa, o MQP-S-9-8 foi utilizado na condição “como recebido”. Como ligante polimérico, a escolha da poliamida-12 baseou-se em suas propriedades reológicas, óticas e térmicas, que também são

adequadas ao processamento via *laser*, além de ser extensivamente utilizado como ligante para produção de ímãs compósitos via FLPL. A **Tabela 2** apresenta as propriedades físicas e magnéticas dos pós utilizados como carga de impressão.

**Tabela 2:** Propriedades físicas e magnéticas das pós utilizados como matéria-prima para obtenção de ímãs compósitos de Nd-Fe-B via FLPL.

Propriedades do pó	MQP-S-9-8	Duraform PA2200
Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	35 – 55	50
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	7,4	1,01
Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,6 – 4,2	0,5 – 0,55
$B_r$ (mT)	680 – 720	-
$H_{cj}$ (kA/m)	640 – 760	-
$(BH)_{\text{max}}$ ( $\text{kJ}/\text{m}^3$ )	67 – 77	-

**Fonte:** Especificação técnica fornecida pela NeoMagnequench e 3Dsystems.

Com a finalidade de avaliar a influência da fração de ligante utilizada na carga de impressão na porosidade final dos ímãs compósitos obtidos, foram produzidas cargas com diferentes frações de ligantes, sendo elas 36, 40 e 45% em volume de PA-12. Cada carga de impressão foi obtida pela mistura mecânica dos pós de Nd-Fe-B e PA-12 utilizando, com auxílio de um misturador do tipo “Y”.

### 3.1.1.2 Influência da velocidade de varredura (LS)

Como exposto ao longo da “Introdução” e “Revisão do estado-da-arte” no presente trabalho, os parâmetros do processo FLPL de ímãs compósitos explorados até então são: potência do *laser* (LP), distância entre varreduras (HS) e espessura de camada (LT).

Neste trabalho, tais parâmetros foram mantidos constantes a fim de avaliar a influência da velocidade de varredura do *laser* (LS) no processo de densificação dos ímãs compósitos, uma vez que não há reportado sua influência no contexto de ímãs compósitos. Desta forma, valores entre 600 e 1400 mm/s de velocidade de varredura foram avaliados. A **Tabela 3** sumariza os parâmetros relacionados ao *laser*, a estratégia de varredura e temperatura adotados para a fabricação dos ímãs compósitos via FLPL.

**Tabela 3:** Parâmetros do processo FLPL adotados na obtenção dos ímãs compostos de Nd-Fe-B.

<b>Modelo do laser</b>	<b>PURI PRR 100</b>
<b>Tipo de laser</b>	CO <sub>2</sub> ( $\lambda = 10600$ nm)
<b>Potência, LP (W)</b>	21
<b>Velocidade de varredura, LS (mm/s)</b>	600, 1000 e 1400
<b>Densidade de energia, E<sub>d</sub> (J/mm<sup>3</sup>)*</b>	2,50 – 1,07
<b>Espessura de camada, LT (<math>\mu</math>m)</b>	100
<b>Espaçamento entre linhas, HS (<math>\mu</math>m)</b>	200
<b>Temperatura da câmara (°C)</b>	160
<b>Temperatura do leito de pó (°C)</b>	160
<b>Atmosfera</b>	Ambiente
<b>Estratégia de varredura</b>	Linhas paralelas, rotacionadas a 45° (“zig-zag”)

**Fonte:** O próprio autor.

$$* E_d = LP / (LS \times HT \times HS)$$

Nesta etapa do trabalho, o equipamento de Fusão em Leito de Pó a Laser utilizado é a LaserFunde, da empresa Alkimat, disponível no Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA), do Centro Tecnológico da UFSC (CTC). Cada ciclo de FLPL consistiu nas etapas descritas abaixo:

- iv. Cada carga de impressão foi alocada no sistema de alimentação do equipamento, sendo pré-aquecidos a 160 °C por 20 minutos, utilizando lâmpadas infravermelho;
- v. Em seguida, cada composição de carga de impressão estudada foi processada via laser, de acordo com os parâmetros descritos na **Tabela 3**;
- vi. Após a finalização do ciclo de impressão, cada batelada de amostras produzida foi submetida ao resfriamento lento até a temperatura ambiente, ainda no interior do equipamento de FLPL;
- vii. Cada batelada de amostras consistiu na impressão de 5 amostras cilíndricas (diâmetro = 20 mm x altura = 10 mm), sendo produzidas 3 bateladas para cada condição explorada no presente trabalho;



### 3.1.2 Caracterização dos ímãs compósitos obtidos via FLPL

#### 3.1.2.1 Propriedades Físicas

Com a finalidade de avaliar e quantificar o nível de porosidade dos ímãs compósitos de obtidos para cada uma das condições exploradas, a principal propriedade física avaliada foi a densidade geométrica, a partir de medidas de massa e volume. A partir dos dados obtidos, é possível estimar o nível de porosidade dos ímãs, relacionando os valores obtidos com referenciais teóricos (máximos), calculados a partir da Lei das Misturas, segundo [73]:

$$\rho_{teo} = (\rho_{PA12} \times f_{PA12}) + (\rho_{MQP-S} \times f_{MQP-S})$$

onde  $f$  e  $\rho$  são a fração volumétrica e a densidade de cada um dos componentes utilizados na carga de impressão, respectivamente. A partir dos valores encontrados para  $\rho_{geo}$  e  $\rho_{teo}$ , pode-se estabelecer uma relação entre estes valores a fim de quantificar a porosidade dos ímãs produzidos em função da fração volumétrica de PA12 e dos parâmetros de processamento adotados, de acordo com a Eq.7:

$$Porosidade = 100 - \left( \frac{\rho_{geo}}{\rho_{teo}} \right)$$

#### 3.1.2.2 Propriedades Magnéticas

Os ímãs compósitos obtidos foram caracterizados quanto suas propriedades magnéticas via medidas em circuito fechado, utilizando um histeresígrafo (modelo Brockhaus EM1180), disponível no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da Universidade Federal de Santa Catarina (MAGMA/UFSC). A partir do segundo quadrante da curva de histerese, foram extraídos os valores de remanência ( $J_r$ ), coercividade intrínseca ( $H_{ci}$ ) e produto-energia máximo ( $(BH)_{máx}$ ). Cada amostra caracterizada foi magnetizada em campo pulsado de 4 T, anteriormente às medidas de propriedades magnéticas, utilizando um magnetizador de pulso (GlobalMag CP2000). Foram realizados um total de 5 medidas de propriedades magnéticas para cada amostra selecionada.

#### 3.1.2.3 Propriedades Microestruturais

As propriedades microestruturais dos ímãs compósitos obtidos foram analisadas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, JEOL JSM-6390 LM). Para tal, a superfície de

fratura dos ímãs selecionados foi avaliada em termos de porosidade e continuidade de matriz ligante em função das variáveis estudadas descritas anteriormente.

### 3.2 PARTE II – MÉTODOS DE INDUÇÃO DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

Com a finalidade de avaliar a indução de textura magnética utilizando o torque mecânico exercido pelo mecanismo de espalhamento de pó, esta etapa foi dividida em três subetapas. A primeira delas consistiu na parametrização e definição das condições ótimas de FLPL para a carga de impressão composta por poliamida 12 e o pó anisotrópico de Nd-Fe-B. A segunda etapa consistiu na obtenção dos ímãs anisotrópicos obtidos com diferentes frações de ligante polimérico e qual sua influência nos valores de textura desenvolvidos. A terceira etapa consistiu em avaliar a influência do tamanho e morfologia das partículas anisotrópicas de Nd-Fe-B nos valores de textura magnética obtidos.

#### 3.2.1 Obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos via FLPL – Definição da janela de processamento

##### 3.2.1.1 *Matéria-prima e produção das cargas de impressão*

Nesta segunda etapa do trabalho relacionada a obtenção de ímãs anisotrópicos de Nd-Fe-B, foram utilizadas como matéria-prima um pó ferromagnético anisotrópico de Nd-Fe-B (classe MQA-38-14, Neo Magnequench) e o ligante poliamida-12 (PA12 Smooth, Sinterit).

O pó MQA-38-14 é utilizado na obtenção de ímãs anisotrópicos compósitos via técnicas convencionais de moldagem por injeção ou compressão, bem como de Manufatura Aditiva (como apresentado na literatura). Este pó é produzido a via deformação à quente seguida de extrusão reversa, apresentando um elevado grau de textura magnética. As principais propriedades físicas e magnéticas da matéria-prima utilizada estão sumarizadas na **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Propriedades físicas e magnéticas das pós utilizados como matéria-prima para obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B via FLPL.

Matéria-prima	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidade, $\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Remanência, $J_r$ (T)	Coercividade intrínseca, $H_{cj}$ (T)
<b>Poliamida-12</b>	18 – 90	0,92	-	-
<b>MQA-38-14</b>	10 – 120	7,51	1,29	1,37

**Fonte:** Especificação técnica fornecida pela NeoMagnequench e Sinterit.

Na etapa inicial de definição da janela de processamento mais adequada via FLPL, foram utilizadas duas cargas-teste de impressão, com fração de ligante igual a 40% e 65% em volume, respectivamente. Cada uma das cargas de impressão foi produzida via mistura mecânica de ambos os pós, utilizando um misturador vibratório (TURBULA), por 15 minutos.

Vale ressaltar que, ambos pós foram utilizados na condição “como recebido”, descrito na **Tabela 4** acima.

### 3.2.1.2 Definição da janela de processamento

A etapa de produção dos ímãs anisotrópicos de Nd-Fe-B via foi realizada utilizando um equipamento de FLPL comercial LisaPro, da empresa Sinterit (Polônia), equipado com um *laser* de diodo ( $\lambda = 808 \text{ nm}$ ). De forma inicial, anterior à etapa de obtenção dos ímãs compósitos a serem utilizados na presente tese, um estudo da janela de processamento foi realizado para determinar as condições ótimas de processamento, visando a obtenção de ímãs compósitos com o menor nível de porosidade. Esta etapa inicial foi realizada empregando diferentes valores de distância entre linhas (*hatch spacing*), variando entre 320 e 400  $\mu\text{m}$ , mantendo os demais parâmetros constantes. Os parâmetros relacionados a FLPL estão sumarizados na **Tabela 5**.

**Figura 23:** Equipamento de FLPL (Sinterit Lisa Pro) utilizado na obtenção de ímãs compostos anisotrópicos de Nd-Fe-B.



**Tabela 5:** Parâmetros do processo FLPL adotados na obtenção dos ímãs compostos anisotrópicos de Nd-Fe-B.

<b>Tipo de laser</b>	<b>Diodo (<math>\lambda = 808 \text{ nm}</math>)</b>
<b>Potência, LP (W)</b>	1,5
<b>Velocidade de varredura, LS (mm/s)</b>	250
<b>Espessura de camada, LT (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	125
<b>Espaçamento entre linhas, HS (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	320 – 400
<b>Temperatura da câmara (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	180
<b>Temperatura do leito de pó (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	180
<b>Atmosfera</b>	Ambiente
<b>Estratégia de varredura</b>	Linhas paralelas, rotacionadas a $90^{\circ}$ (“zig-zag”)

**Fonte:** O próprio autor.

### 3.2.1.3 Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL)

Cada carga de impressão foi alocada no sistema de alimentação do equipamento de FLPL e submetida a um ciclo de impressão semelhante ao descrito na seção 3.1.2, consistindo de:

- I. Aquecimento da carga de impressão até 180 °C por 60 minutos, utilizando um conjunto de 8 lâmpadas infravermelho;
- II. Processamento via *laser*, utilizando os parâmetros sumarizados na **Tabela 5**. Após a finalização do ciclo de FLPL, cada batelada de amostras foi submetida ao resfriamento lento, dentro da câmara de construção, até a temperatura ambiente;
- III. Cada batelada de ímãs anisotrópicos compósitos produzida consistiu na impressão de 30 amostras cúbicas, de dimensões 7,5 x 7,5 x 7,5 mm e 10 amostras cúbicas de 3 x 3 x 3 mm. Devido ao consumo expressivo de matéria-prima, foi limitada em 1 batelada por carga de impressão para cada condição explorada no presente trabalho.

### 3.2.2 Produção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B – método de indução de textura via torque mecânico

Uma vez definida a janela de processamento via FLPL, a obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B foi realizada. Com a finalidade de avaliar a influência da composição da carga de impressão no grau de textura dos ímãs compósitos obtidos, foram produzidas 6 cargas de impressão, com fração de ligante variando entre 35 e 65% em volume, sumarizadas na **Tabela 6**.

**Tabela 6:** Composição das cargas de impressão utilizadas para obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B.

Composição nominal (% vol. de PA12)	Tamanho de partícula - MQA-38-14 (µm)
35	Como recebido – 150<x<10
40	Como recebido – 150<x<10
45	Como recebido – 150<x<10
50	Como recebido – 150<x<10
55	Como recebido – 150<x<10
60	Como recebido – 150<x<10
65	Como recebido – 150<x<10

**Fonte:** O próprio autor.

Cada uma das cargas de impressão foi produzida e processada via FLPL seguindo a metodologia descrita anteriormente nas seções 3.2.1.1 e 3.2.1.3.

### 3.2.3 Variação do grau de textura via seleção de partículas

De forma a avaliar a hipótese de alteração do grau de textura dos ímãs compósitos obtidos pela seleção de partículas de Nd-Fe-B com diferentes morfologias/tamanhos, nesta etapa foram produzidas cargas de impressão utilizando o pó MQA-38-14 peneirado em diferentes frações. O pó de Nd-Fe-B, inicialmente na condição “como recebido” foi duplamente peneirado em duas frações com diferentes tamanhos de partícula, sendo uma mais grosseira ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ), composta por partículas mais elipsoidais, e uma mais fina ( $< 63 \mu\text{m}$ ) composta por partículas mais arredondadas, respectivamente.

Cada uma das frações de pó de Nd-Fe-B foi peneirado por cerca de 60 minutos, utilizando uma base vibratória (RETSCH AS 200 Basic), e em seguida, utilizada como carga de impressão para FLPL. Nesta etapa, a fração volumétrica de ligante utilizada foi mantida constante em 45% em vol.

**Tabela 7:** Tamanho de partícula do MQA-38-14 utilizado em cada etapa de obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Tamanho de partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>MQA-38-14 – “como recebido”</b>	120 – 10
<b>MQA-38-14 – peneirado I</b>	$150 < x < 63 \mu\text{m}$
<b>MQA-38-14 – peneirado II</b>	$< 63 \mu\text{m}$

**Fonte:** O próprio autor.

Em seguida, cada uma das cargas de impressão foi processada via FLPL, de acordo com a mesma rota utilizada na etapa 3.2.1.3.

### 3.2.4 Caracterização do pó anisotrópico de Nd-Fe-B

#### 3.2.4.1 Propriedades magnéticas e grau de alinhamento

O pó anisotrópico de Nd-Fe-B foi caracterizado quanto suas propriedades magnéticas iniciais e grau de alinhamento via Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) utilizando um

Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (*Physical Property Measurement System*, VSM/PPMS - PPMS-14, Quantum Design). As propriedades magnéticas foram medidas a temperatura ambiente em campo de 7 T. As medidas foram corrigidas utilizando um fator desmagnetizante igual a  $N = 1/3$ , de acordo com a geometria da amostra utilizada.

Para avaliar o grau de alinhamento máximo da matéria-prima ferromagnética, foi utilizada a relação remanência-para-saturação  $J_r/J_s$  (*remanence-to-saturation ratio*).

#### 3.2.4.2 Propriedades tecnológicas e microestruturais – morfologia e tamanho de partícula

A morfologia e a variação desta em função do tamanho de partícula, para cada um dos diferentes pós ferromagnéticos utilizados (“como recebido” e peneirados), foi avaliada via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, TESCAN Vega3). Para análise de tamanho e distribuição do tamanho de partícula, utilizou-se a técnica de Difração a Laser (DL), utilizando um equipamento Mastersizer 3000 (Malvern Instruments).

### 3.2.5 Caracterização dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos

#### 3.2.5.1 Propriedades Físicas

Os ímãs compósitos anisotrópicos obtidos nesta etapa foram avaliados quanto sua porosidade em função dos parâmetros de FLPL, composição da carga de impressão e tamanho de partícula de cada um dos pós de Nd-Fe-B peneirado utilizados, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.1.2.1.

A fração de poliamida-12 contida nos ímãs compósitos obtidos foi medida via análise termogravimétrica (STA 409 CD *Simultaneous thermal analyzer*, Netzsch), a temperaturas entre 30 – 600 °C. Conforme o aumento da temperatura, o ligante polimérico é degradado continuamente até a eliminação total do mesmo, sobrando apenas a fração de material magnético utilizada. Desta forma, é possível quantificar a relação mássica entre os componentes utilizados.

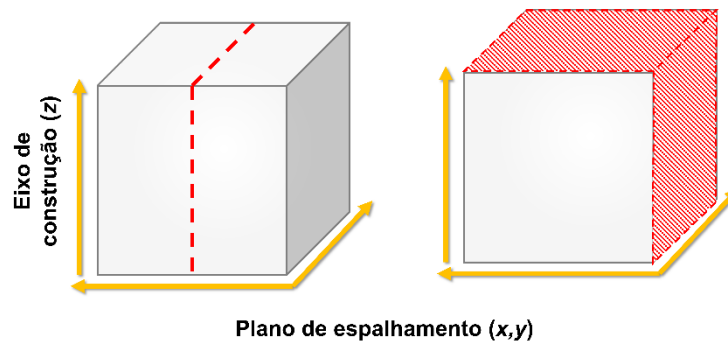
#### 3.2.5.2 Propriedades Microestruturais

As propriedades microestruturais dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos foram avaliadas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, TESCAN Vega3), em termos de porosidade e continuidade de matriz polimérica. Nesta etapa, foram avaliadas a superfície de

fratura perpendicular ao eixo de construção de cada amostra cúbica (eixo “z”), conforme o esquema apresentado na **Figura 24**.

Foi avaliada também a orientação física das partículas anisotrópicas de Nd-Fe-B nos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos em função do tamanho de partícula selecionado. Para tal, cada amostra cúbica foi embutida em resina epoxídica e submetida a preparação metalográfica convencional. Nesta etapa, foram avaliadas as faces perpendiculares e paralelas ao eixo de construção (eixo “z”) das amostras obtidas.

**Figura 24:** Esquema de caracterização das amostras anisotrópicas obtidas.



**Fonte:** O próprio autor.

De forma complementar, análise por efeito Kerr (Zeiss Axio Imager. D2m evico magnetic GmbH) foi realizada, de modo a constatar/avaliar a orientação preferencial das partículas de Nd-Fe-B a partir de sua estrutura de domínios.

### 3.2.5.3 Propriedades Magnéticas e avaliação do grau de textura via magnetometria

Os ímãs compósitos obtidos foram caracterizados quanto suas propriedades magnéticas iniciais e grau de alinhamento via Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) utilizando um Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (*Physical Property Measurement System*, VSM/PPMS - PPMS-14, Quantum Design). As propriedades magnéticas foram medidas a temperatura ambiente em campo de 7 T, utilizando as amostras cúbicas anisotrópicas de 3x3x3 mm.



Foram realizadas medidas de propriedades magnéticas nas direções perpendicular e paralela ao eixo de construção (eixo “z”). As medidas foram corrigidas utilizando um fator desmagnetizante igual a  $N = 1/3$ , de acordo com a geometria da amostra utilizada.

A partir dos valores de remanência ( $J_r$ ) obtidos em cada uma das direções medidas, o grau de alinhamento ( $\langle \cos \theta \rangle$ ) foi calculado, utilizando a relação de Fernengel adaptada por Quispe e colaboradores [74] (Eq.8):

$$\langle \cos \theta \rangle = \cos [\arctan(1.7263r)]$$

Onde  $r$  é o quociente entre a remanência medida no eixo de difícil ( $J_r^{\text{difícil}}$ ) magnetização e de fácil ( $J_r^{\text{fácil}}$ ) e respectivamente. A avaliação do grau de alinhamento ( $\langle \cos \theta \rangle$ ) via magnetometria é vantajosa pela rapidez e baixa complexidade do método, sendo este muito útil na avaliação do grau de textura de um determinado ímã.

#### 3.2.5.4 Avaliação do grau de textura via Difração de raios-X

A análise de Difração de Raios-X foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X (Seifert PTS), com radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54059$  nm). As análises foram realizadas nas faces perpendicular e paralelas ao eixo de construção (z), como apresentado na **Figura 24**.

O grau de textura das amostras obtidas também pode ser avaliado via Difração de Raios-X, a partir da relação entre as intensidades relativas das reflexões dos planos de difração da família  $\{00l\}$  de uma amostra anisotrópica (com um certo grau de textura) com uma amostra isotrópica (sem textura).

A partir da integração da função Gaussiana (representada por  $f(\theta)$ ), proposta por Herbst e Tracy [75], é possível obter os valores de grau de alinhamento a partir do difratograma das amostras avaliadas (Eq.9).

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \sin \theta d\theta}$$

A descrição detalhada do método de cálculo utilizado está disponível no Apêndice.

## 4 RESULTADOS

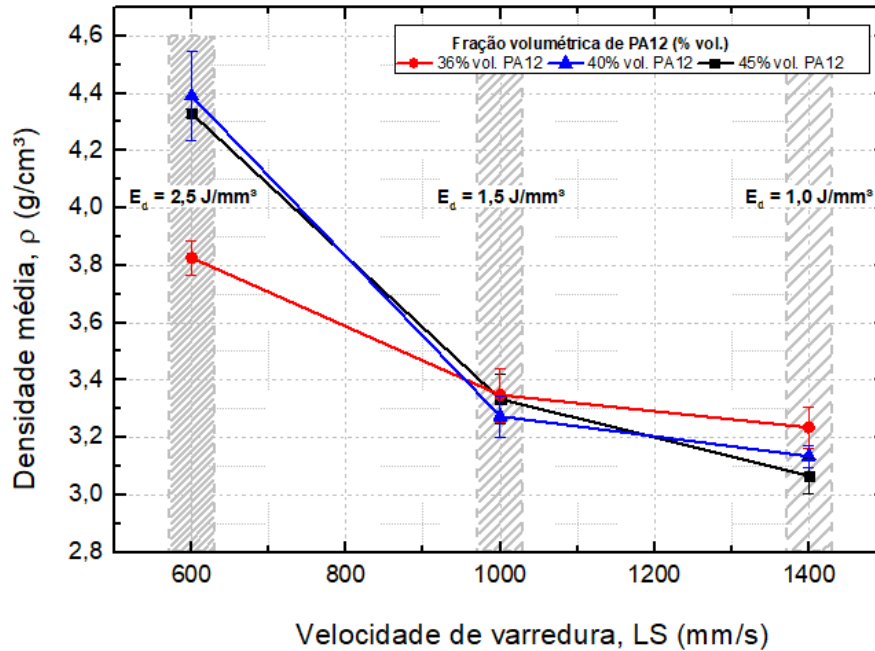
### 4.1 PARTE I – TÉCNICAS DE ELIMINAÇÃO DE POROSIDADE

#### 4.1.1 Obtenção dos ímãs compósitos isotrópicos de Nd-Fe-B

Influência da velocidade de varredura (LS) na porosidade dos ímãs compósitos obtidos. **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os valores de densidade geométrica ( $\rho$ ) dos ímãs compósitos em função da variação de velocidade de varredura (LS). Observa-se uma tendência de crescimento dos valores de densidade (ou redução de porosidade) dos ímãs compósitos obtidos à medida em que os valores de LS são reduzidos. Esta tendência é observada para as três cargas de impressão utilizadas.

Os valores máximos de densidade geométrica ( $\rho$ ) para as três cargas de impressão foram para LS = 600 mm/s, sendo  $\rho = 3,91 \text{ g/cm}^3$  (36% vol. PA12),  $\rho = 4,57 \text{ g/cm}^3$  (40% vol. PA12) e  $\rho = 4,33 \text{ g/cm}^3$  (45% vol. PA12), nesta ordem. Utilizando LS = 1400 mm/s, os valores de densidade dos ímãs obtidos diminuem, em todos os casos, sendo  $\rho = 3,27 \text{ g/cm}^3$  (36% vol. PA12),  $\rho = 3,14 \text{ g/cm}^3$  (40% vol. PA12) e  $\rho = 3,14 \text{ g/cm}^3$  (45% vol. PA12), respectivamente. Os resultados obtidos estão sumarizados na **Tabela 8**.

**Figura 25:** Valores de densidade geométrica ( $\rho$ ) dos ímãs compósitos obtidos em função da variação de velocidade de varredura (LS) adotada para cada carga de impressão utilizada.



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 8:** Valores de densidade geométrica média ( $\rho$ ), densidade máxima ( $\rho_{max}$ ) dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos em função da fração de ligante utilizada e da velocidade de varredura (LS) adotada. Erro! Fonte de referência não encontrada. Fonte: O próprio autor.

A densidade máxima (ou teórica) de um ímã compósito, livre de porosidades, pode ser calculada utilizando a Lei das Misturas (Eq.10) [73]:

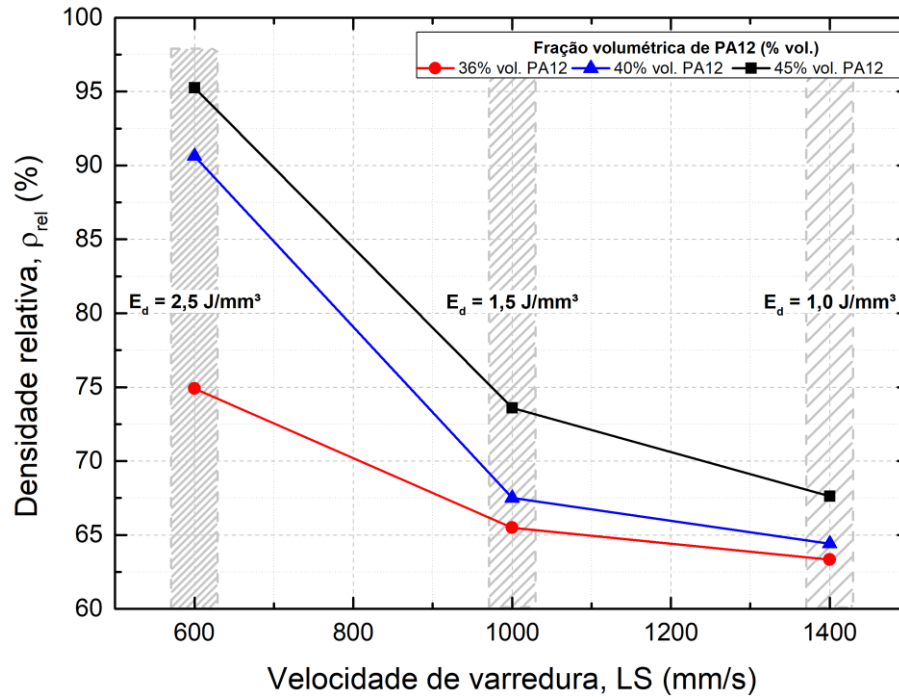
$$\rho_{theo} = (f_{PA-12} \times \rho_{PA-12}) + (f_{MQP-S} \times \rho_{MQP-S})$$

Onde  $f$  é a fração volumétrica de ambos os pós utilizados e  $\rho$  é a densidade de cada um deles. Considerando um ímã compósito completamente denso obtido com as frações volumétricas de poliamida-12 e Nd-Fe-B utilizadas em cada carga de impressão, e considerando que estas se mantenham constantes, temos que as densidades máximas são  $\rho_{theo} = 5,09 \text{ g/cm}^3$  (36% vol. PA12),  $4,84 \text{ g/cm}^3$  (40% vol. PA12) e  $4,52 \text{ g/cm}^3$  (45% vol. PA12).

A partir da relação entre as densidades dos ímãs obtidos ( $\rho$ ) e os máximos valores possíveis ( $\rho_{teo}$ ), é possível estimar o grau de porosidade dos mesmos, expresso por  $100-(\rho/\rho_{teo})$ .

Desta forma, os ímãs compósitos obtidos utilizando  $LS = 600$  mm/s apresentaram densidades relativas ( $\rho/\rho_{teo}$ ) iguais à 76% (36% vol. PA12), 94% (40% vol. PA12) e 95% (45% vol. PA12), nesta ordem. À medida em que os valores de  $LS$  aumentam para 1400 mm/s, os valores de densidade relativa são reduzidos para cerca de 65%, como apresentado na Figura 26. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

**Figura 26:** Densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) dos ímãs compósitos obtidos em função da variação de velocidade de varredura ( $LS$ ) para cada carga de impressão utilizada.



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 9:** Valores de densidade teórica ( $\rho_{teo}$ ), densidade geométrica média ( $\rho_{med}$ ), densidade relativa ( $\rho_{med}/\rho_{teo}$ ) e porosidade ( $100-(\rho_{med}/\rho_{teo})$ ) dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos a partir de cada carga de impressão e de LS.

Fração de poliamida-12 (%vol.)	LS (mm/s)	$\rho_{teo}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{med}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{med}/\rho_{teo}$ (%)	$100-\rho_{med}/\rho_{teo}$ (%)
<b>36</b>	<b>600</b>	<b>5,09</b>	<b>3,82</b>	<b>75,0</b>	<b>25,0</b>
36	1000	5,09	3,34	65,6	34,4
36	1400	5,09	3,23	63,5	36,5
<b>40</b>	<b>600</b>	<b>4,84</b>	<b>4,40</b>	<b>90,9</b>	<b>9,1</b>
40	1000	4,84	3,27	67,6	32,4
40	1400	4,84	3,13	64,7	35,3
<b>45</b>	<b>600</b>	<b>4,52</b>	<b>4,32</b>	<b>95,6</b>	<b>4,4</b>
45	1000	4,52	3,33	73,7	26,3
45	1400	4,52	3,06	67,7	32,3

Fonte: O próprio autor

A variação dos valores de velocidade de varredura (LS) pode influenciar diferentes parâmetros do processamento a *laser*, causando variações nas propriedades físicas das peças obtidas por FLPL (neste caso, a densidade e porosidade). De acordo com [75–77], a variação

dos valores de LS podem resultar em alterações em uma série de parâmetros relacionados a densidade de energia ( $E_D$ ), profundidade da poça de fusão (*melt pool depth*,  $\delta_h$ ) e a dispersão da temperatura. Conseqüentemente, estes parâmetros afetam a cinética de sinterização via FLPL.

No presente caso, o efeito das variações de LS é estudado em função da densidade de energia ( $E_D$ ). Esta, por sua vez, pode ser calculado a partir da Eq.11, proposta por Williams e Deckard [79]:

$$E_D = \frac{LP}{LT \times HD \times LS}$$

Sendo:

LP = potência do *laser* (W)

LT = espessura de camada ( $\mu\text{m}$ )

HD = espaçamento entre linhas de varredura ( $\mu\text{m}$ )

LS = velocidade de varredura (mm/s)

Uma vez que todos os parâmetros acima descritos são mantidos constantes, a  $E_D$  varia inversamente com LS, entre  $E_D = 2,5 \text{ J/mm}^3$  (LS = 600 mm/s) e  $E_D = 1,07 \text{ J/mm}^3$  (LS = 1400 mm/s). A partir dos dados acima, evidencia-se que, o processo de consolidação via FLPL é ampliado quando a densidade energética está na faixa dos  $2,5 \text{ J/mm}^3$ . A partir da combinação de parâmetros descrita neste trabalho, a fusão completa do sistema ligante foi alcançada, de modo a maximizar o valor de densidade dos ímãs compósitos obtidos. A energia providenciada foi suficiente para reduzir a viscosidade do sistema ligante, facilitando o preenchimento dos vazios do leito de pó. Além disso, a densidade de energia favorece os fenômenos de transporte de massa e de coalescimento das partículas poliméricas.

Ao reduzir a densidade de energia, a porosidade é aumentada significativamente, em função da falta de energia necessária para a fusão adequada do ligante. Nesta condição, a fusão do ligante é parcial, formando apenas “*necks*” entre as partículas poliméricas, devido a elevada viscosidade do ligante após a varredura do *laser*. O preenchimento de vazios é dificultado, aumentando a porosidade, como evidenciado nos dados apresentados.

#### 4.1.1.1 Influência da composição da carga de impressão

Como apresentado na seção anterior, o processo de eliminação de porosidade durante o processo de FLPL de ímãs compósitos de Nd-Fe-B, não depende somente dos parâmetros relacionados ao processamento a *laser* em si, mas também da composição da carga de impressão utilizada.

A partir da condição de processamento mais adequada descrita na seção anterior, garantindo a fusão adequada do ligante polimérico, o processo de densificação foi beneficiado quando a fração volumétrica de poliamida-12 aumenta.

Desta forma, os ímãs compósitos obtidos utilizando  $LS = 600$  mm/s e 36% em volume de PA12 apresentaram densidade máxima de  $\rho = 3,91$  g/cm<sup>3</sup>, correspondendo a 24% de porosidade. Ao aumentar a fração de PA12 para 40% em volume, a densidade resultante dos ímãs compósitos obtidos aumentou para  $\rho = 4,57$  g/cm<sup>3</sup> (5% de porosidade), o que corresponde a uma redução de 79% nos valores de porosidade dos ímãs compósitos obtidos. Quando a fração de PA12 passou para 45% em volume, os ímãs resultantes apresentaram  $\rho = 4,33$  g/cm<sup>3</sup>, com porosidade em 4%.

O aumento expressivo dos valores de densidade geométrica dos ímãs compósitos obtidos via FLPL pode ter sua origem explicada segundo dois fatores. A primeira é de que existe um limite mínimo de ligante necessário para que haja a formação de uma matriz polimérica contínua. Isso relaciona-se com a natureza da FLPL, que consolida camadas soltas de material particulado, necessitando de um ajuste da fração volumétrica de ligante em função das propriedades tecnológicas dos pós magnéticos utilizados como matéria-prima.

Em comparação com trabalhos semelhantes apresentados na revisão do estado-da-arte, o volume de poliamida-12 utilizados mostrou-se como limitante à densificação de ímãs compósitos. Tanto Baldissera [19] quanto Engerhoff [20] utilizaram 34% em volume de poliamida-12 nas cargas de impressão para FLPL. Para matéria-prima esférica, os valores máximos de densidade geométrica foram de  $\rho = 3,60$  g/cm<sup>3</sup> (30% de porosidade) enquanto que, para partículas do tipo placa, a densidade máxima obtida foi de  $\rho = 2,48$  g/cm<sup>3</sup> (52% de porosidade). Em ambos os casos, não houve a formação de uma matriz contínua, reforçando tal hipótese.

Röhrig [22] explorou uma variação ampla da fração volumétrica de PA-12 em cargas de impressão compostas por partículas do tipo “placa” de Sm-Fe-N, e demonstrou que, uma

matriz polimérica contínua forma-se apenas para frações acima de 60% em vol. de ligante. Os autores reportaram a obtenção de ímãs compósitos com densidade geométrica máxima de  $\rho = 3,35 \text{ g/cm}^3$  (11% de porosidade) utilizando tal matéria-prima.

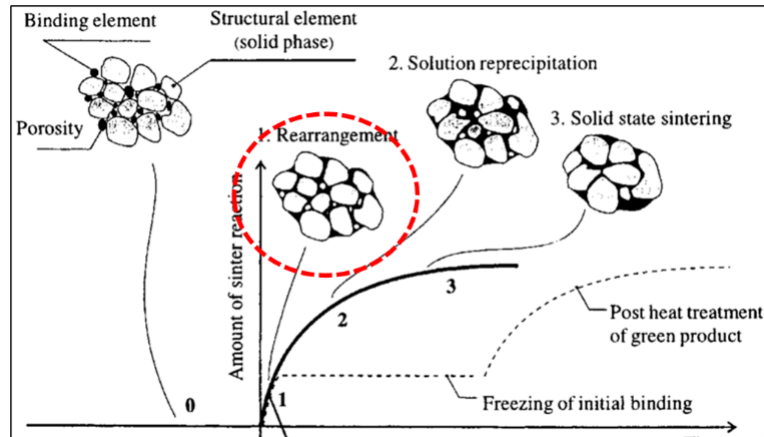
Os mesmos autores [24] reportaram ainda que, ao alterar a morfologia das partículas de Sm-Fe-N, de “placa” para “irregular”, a fração volumétrica de ligante necessária para a formação de uma matriz contínua era menor. Utilizando 40% em vol. de PA-12, foram fabricados ímãs compósitos com  $\rho = 4,20 \text{ g/cm}^3$  de densidade, o que corresponde a 16% de porosidade. Comparativamente, utilizando pós do tipo “placa”, estes valores foram de  $\rho = 2,68 \text{ g/cm}^3$ , cerca de 48% de porosidade.

No presente trabalho, ímãs compósitos com porosidade similar (5%) foram obtidos utilizando apenas 40% em volume de ligante. A combinação entre as propriedades tecnológicas do pó ferromagnético, os parâmetros de FLPL para a sinterização adequada do sistema ligante e o volume necessário de deste para formação de uma matriz contínua se mostraram como variáveis de vital importância para obtenção de ímãs compósitos densos via MA.

Além da formação de uma matriz polimérica contínua, de acordo com Kruth [80], a porosidade é eliminada também pelo processo de rearranjo das partículas de NdFeB, neste caso. O rearranjo de partículas é uma das etapas que ocorre durante a sinterização assistida por fase líquida [80], que ocorre devido as forças capilares exercidas pela fase líquida sobre as partículas sólidas. Segundo Kruth [80], a FLPL é um processo de sinterização assistida por fase líquida, que neste caso, a fase líquida é o ligante polimérico durante a fusão via *laser*, como apresentado no esquema da **Figura 27**.

**Figura 27:** Representação do processo de sinterização assistida por fase líquida.

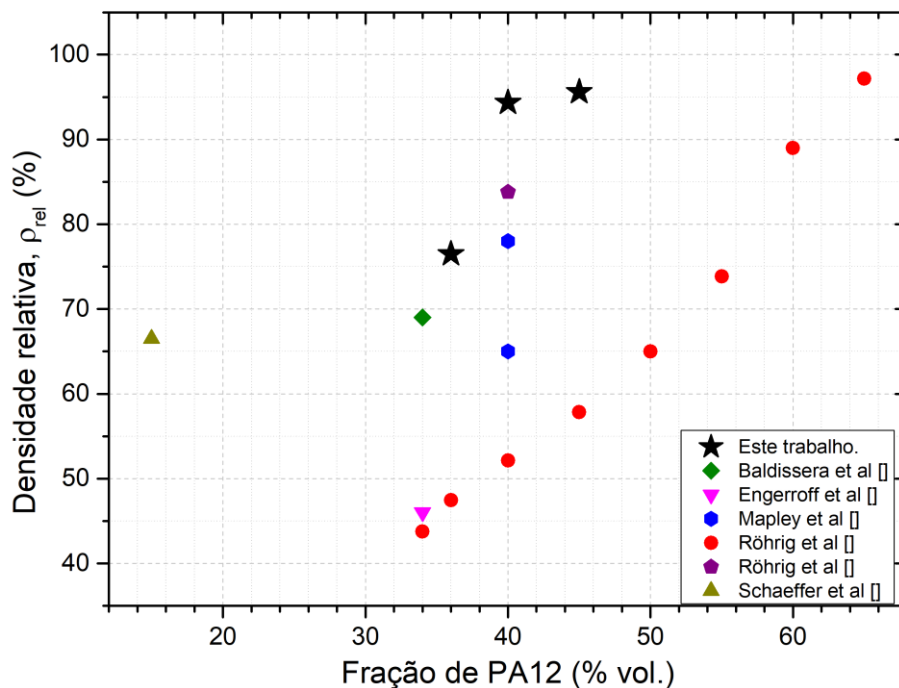




Fonte: Adaptado de [80].

A Figura 28 resume os dados da literatura apresentados e discutidos anteriormente ao longo das seções 4.1.1.1 e 4.1.1.2, e aqueles obtidos no presente trabalho, em termos de porosidade dos ímãs compostos obtidos por FLPL.

**Figura 28:** Valores de densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) de ímãs compostos a base de terras-raras reportados na literatura em função da composição da carga de impressão comparados aos obtidos no presente trabalho (pontos estrelados).



Fonte: O próprio autor.

Pode-se observar que, a combinação entre as otimizações realizadas em relação ao processamento a *laser* e as relacionadas à composição da carga de impressão possibilitaram

reduzir os valores de porosidade à níveis até então não alcançados no estado-da-arte. Os resultados demonstram a efetividade da combinação de variáveis acima descritas no que tange eliminação de porosidade.

Além disso, o uso de partículas com morfologia esférica também foi um fator que contribuiu para reduzir a porosidade nos ímãs compósitos obtidos, em função de suas propriedades tecnológicas, que são adequadas a FLPL. No caso de partículas de morfologia do tipo placa, tal otimização em relação aos valores de porosidade são alcançados demandando maiores frações volumétricas de ligante polimérico.

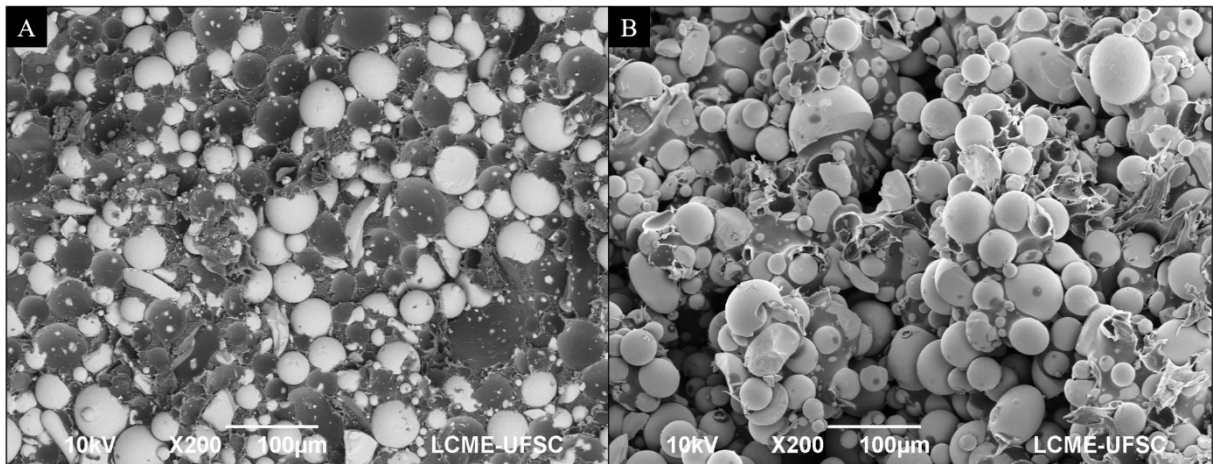
#### *4.1.1.2 Propriedades microestruturais – superfície de fratura dos ímãs obtidos*

A

**Figura 29** apresenta a microestrutura da superfície de fratura, analisada via MEV (elétrons retroespalhados), dos ímãs compósitos obtidos via FLPL, utilizando a carga de impressão composta por 45% em volume de ligante e os valores extremos de LS, sendo (a) LS = 600 mm/s e (b) LS = 1400 mm/s, respectivamente.

Como discutido nas seções anteriores, o aumento dos valores de LS, de 600 para 1400 mm/s, promove uma redução da densidade de energia depositada sobre o leito de pó, alterando a cinética de consolidação e eliminação de porosidade.

**Figura 29:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da superfície de fratura dos ímãs compósitos obtidos via FLPL utilizando 45% em volume de PA-12 e velocidades de varredura de (a) 600 mm/s e (b) 1400 mm/s, respectivamente.



**Fonte:** O próprio autor.

A densidade de energia adequada promove a fusão e o coalescimento total das partículas poliméricas, bem como a adesão das partículas de Nd-Fe-B à matriz. Ao reduzir a densidade de energia (aumentando LS), a energia proveniente do *laser* não é suficiente para fusão completa do ligante, resultando em ímãs compósitos porosos. Além da densidade de energia, a fração de ligante utilizada na carga de impressão também exerce papel fundamental na eliminação de porosidade.

A Figura 30 a-f apresenta a superfície de fratura dos ímãs compósitos obtidos via FLPL, utilizando o mesmo valor de LS (600 mm/s), porém utilizando (a,d) 36% em vol. PA12, (b, e) 40% em vol. PA12 e (c, f) 45% em vol. PA12, respectivamente.

Como verificado anteriormente, via medidas de densidade e porosidade dos ímãs compósitos obtidos utilizando 36% em vol. PA12, mesmo promovendo a fusão completa do

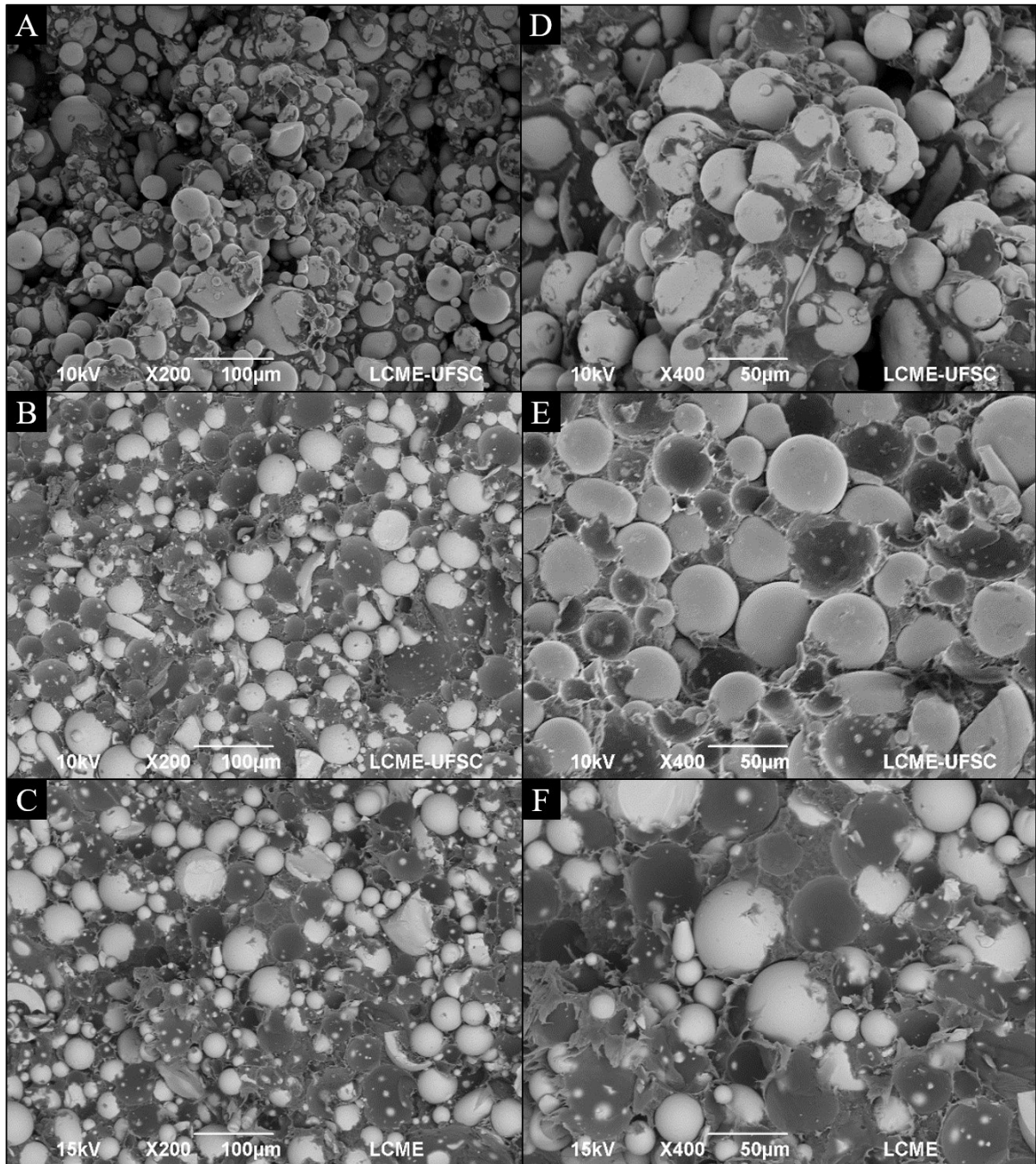
ligante, a porosidade ainda se manteve elevada (25%). Os resultados mostraram que, mesmo nas condições otimizadas (relacionadas a LS), não era possível reduzir a porosidade, indicando a falta de ligante polimérico na mistura.

Verifica-se na Figura 30 a-d, que a microestrutura apresentada é compatível com as medidas de porosidade anteriormente relatadas, onde a ausência de uma matriz polimérica contínua é notada, em função da fração volumétrica de ligante utilizada na carga de impressão.

Aumentando a fração de PA-12 na carga de impressão para 40% em vol., é possível visualizar a formação de uma matriz polimérica contínua, como visto na Figura 30 b-d. Neste caso, as partículas de Nd-Fe-B estão majoritariamente aderidas à matriz, bem como os espaços entre estas preenchidos pelo ligante. Pode-se dizer que, em termos de composição de carga de impressão, o volume mínimo de ligante necessário para uma adequada consolidação via *laser* é 40% em volume.

O incremento da fração de PA-12 na carga de impressão até 45% em volume, o mesmo aspecto microestrutural se mantém, como visto na Figura 30 c,e. Para esta composição da carga de impressão, os valores de porosidade dos ímãs compósitos obtidos se mantiveram os mesmos em relação aqueles obtidos com 40% em volume de ligante (considerando os valores máximos de  $\rho$  obtidos), caracterizando um excesso de ligante polimérico.

**Figura 30:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da superfície de fratura dos ímãs compostos obtidos via FLPL utilizando LS = 600 mm/s e (a,d) 36% , (b,e) 40% e (c,f) 45% em volume de PA-12, respectivamente.



**Fonte:** O próprio autor.

O excesso de ligante polimérico representa uma menor fração de material magnético disponível por volume nos ímãs compostos fabricados, cujo impacto pode ser observado na redução dos valores de propriedades magnéticas destes, especificamente a remanência ( $J_r$ ) e o produto-energia máximo ( $(BH)_{max}$ ).

A partir das otimizações realizadas, principalmente em termos dos valores de densidade geométrica e porosidade via modificação composição da carga de impressão e parâmetros relacionados ao processamento a *laser*, foi possível realizar a impressão de ímãs compósitos com certo grau de complexidade geométrica. Exemplos destes ímãs estão disponíveis no Apêndice B.

#### 4.1.1.3 Propriedades magnéticas

Com o objetivo de avaliar a influência da composição da carga de impressão e dos valores de velocidade de varredura (LS) nas propriedades magnéticas finais dos ímãs compósitos obtidos via FLPL, cada batelada obtida a partir de cada combinação foi caracterizada via histeresígrafo.

**A Figura 31 apresenta as curvas de desmagnetização dos ímãs compósitos, obtidos com cada as diferentes cargas de impressão (linhas coloridas), bem como os valores de velocidade de varredura (símbolos diferentes). Os resultados estão sumarizados detalhadamente na**

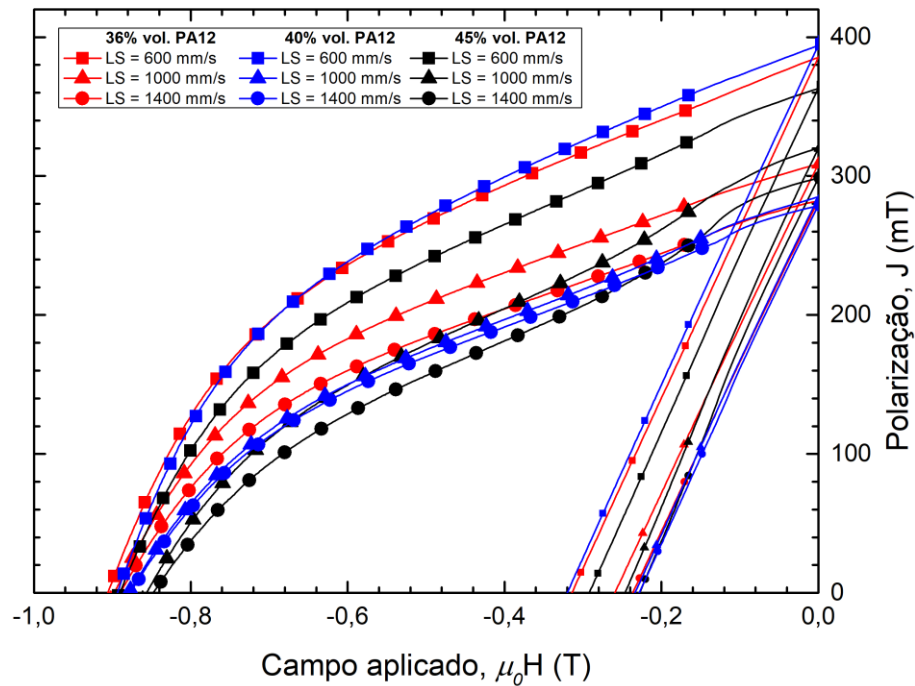
Tabela 10.

Pode-se observar a variação de remanência ( $J_r$ ) em função de ambas variáveis estudadas. Observando apenas as curvas de mesma cor e de diferentes símbolos, verifica-se que os valores de  $J_r$  aumentam à medida que LS diminui (ou  $E_d$  aumenta).

Os valores máximos de  $J_r$  foram obtidos quando  $LS = 600$  mm/s (quadrados), sendo  $J_r = 363$  mT (36% vol. PA12, curva vermelha),  $J_r = 410$  mT (40% vol. PA12, curva azul) e  $J_r = 385$  mT (45% vol. PA12, curva preta), nesta ordem.

Ao aumentar os valores de LS (diminuir a  $E_d$ ), os valores de  $J_r$  reduzem, sendo estes os mínimos quando  $LS = 1400$  mm/s (círculos). Desta forma,  $J_r = 298$  mT (36% vol. PA12, curva vermelha),  $J_r = 275$  mT (40% vol. PA12, curva azul) e  $J_r = 282$  mT (45% vol. PA12, curva preta), respectivamente.

**Figura 31:** Curvas de desmagnetização à temperatura ambiente dos ímãs compósitos obtidos via FLPL utilizando diferentes frações volumétricas de ligante e valores de velocidade de varredura (LS).



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 10:** Valores de remanência ( $J_r$ ), coercividade intrínseca ( $H_{cj}$ ) e produto-energia máximo ( $(BH)_{max}$ ) dos ímãs compósitos obtidos com diferentes frações volumétricas de ligantes de valores de LS, respectivamente, para cada valor de densidade geométrica máxima ( $\rho_{max}$ ) e porosidade ( $100-\rho_{med}/\rho_{teo}$ ).

Fração de PA-12 (vol.%)	LS (mm/s)	$\rho_{max}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$100-\rho_{med}/\rho_{teo}$ (%)	$J_r$ (mT)	$H_{cj}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
<b>36</b>	<b>600</b>	<b>3,91</b>	<b>25,0</b>	<b>363</b>	<b>708</b>	<b>21,4</b>
36	1000	3,34	34,4	320	680	16,3
36	1400	3,27	36,5	298	674	14,5
<b>40</b>	<b>600</b>	<b>4,57</b>	<b>9,1</b>	<b>410</b>	<b>727</b>	<b>26,5</b>
40	1000	3,27	32,4	285	700	13,9
40	1400	3,14	35,3	275	692	13
<b>45</b>	<b>600</b>	<b>4,33</b>	<b>4,4</b>	<b>385</b>	<b>721</b>	<b>24,1</b>
45	1000	3,33	26,3	309	714	16,2
45	1400	3,14	32,3	282	708	13,6

Fonte: O próprio autor.

Esta variação nos valores de remanência medidos para as amostras obtidas a partir das diferentes combinações entre composição da carga de impressão e parâmetros de FLPL acompanha as flutuações nos valores de densidade/porosidade, apresentados na seção 3.1.1.1.

A remanência depende das propriedades intrínsecas da fase ferromagnética e das propriedades extrínsecas do ímã obtido, podendo ser expressa como (Eq.12) [41, 42, 44]:

$$J_r = \langle \cos\theta \rangle \times f \times \rho_{rel} \times J_s$$

Sendo:

**$\langle \cos\theta \rangle$** : grau de alinhamento do ímã obtido, variando entre 0,5 (ímã isotrópico) e 1 (ímã perfeitamente anisotrópico);

**f**: fração volumétrica de fase ferromagnética presente no ímã obtido;

**$\rho_{rel}$** : densidade relativa ou porosidade (100- $\rho_{rel}$ );

**$J_s$** : polarização da fase ferromagnética ( $J_s = 1,61$  T para a fase  $Nd_2Fe_{14}B$  neste caso).

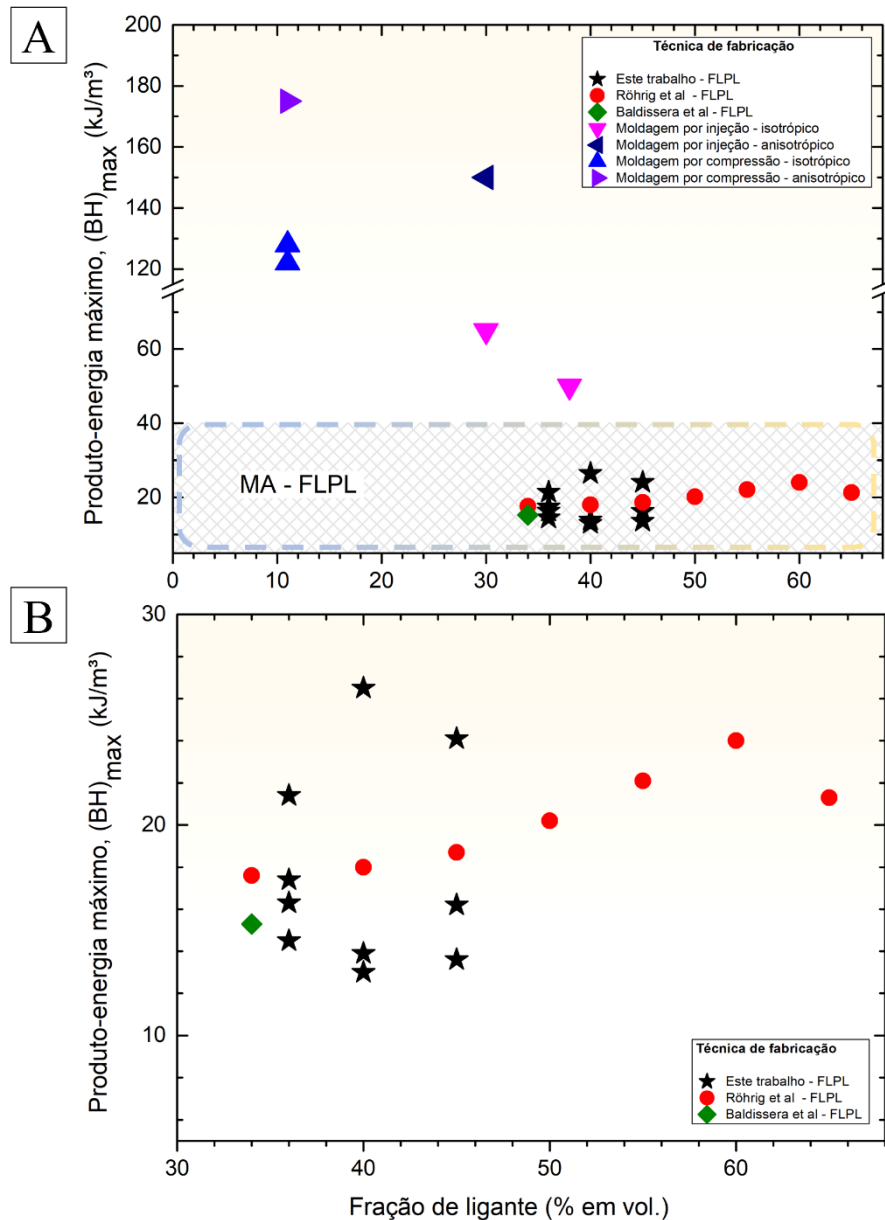
Uma vez que todos os ímãs compósitos obtidos são isotrópicos ( $\langle \cos\theta \rangle = 0,5$ ), compostos da mesma fase ferromagnética ( $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $J_s = 1,61$  T) e mesma fração de material magnético (f) em cada carga de impressão, o nível de porosidade é o principal fator limitante da remanência, neste caso.

A medida em que a porosidade é eliminada,  $J_r$  tende a aumentar devido ao aumento da fração de material magnético no ímã compósito obtido. Devido ao fenômeno de rearranjo de partículas, discutido na seção 3.1.1.2, a fração de partículas de Nd-Fe-B aumenta em determinadas condições, promovendo o aumento dos valores de  $J_r$ , uma vez que os espaços vazios presentes no volume do ímã compósito são ocupados por partículas ferromagnéticas.

A Figura 32 apresenta os valores de produto-energia máximo ( $(BH)_{m\acute{a}x}$ ) dos ímãs compósitos a base de terras-raras obtidos via FLPL reportados na literatura, bem como aqueles obtidos neste trabalho, em função da composição da carga de impressão. Para efeitos de comparação, foram incluídos dados referentes aos ímãs compósitos produzidos comercialmente via moldagem por injeção e compressão.



**Figura 32:** Valores de produto-energia máximo ( $(BH)_{\max}$ ) de ímãs compósitos a base de terras-raras obtidos via FLPL (e comerciais reportados na literatura (A), em comparação aos obtidos no presente trabalho (pontos estrelados), em função da composição da carga de impressão (B).



Fonte: O próprio autor.

Atualmente, o desempenho dos ímãs compósitos isotrópicos de ETR's obtidos via FLPL ainda é limitado, quando comparado àqueles comerciais obtidos via moldagem por compressão e injeção. Os valores máximos de produto-energia máximo ( $(BH)_{\max}$ ) dos ímãs compósitos de Nd-Fe-B neste trabalho estão em torno de  $(BH)_{\max} = 26 \text{ kJ/m}^3$ .

Comercialmente, os ímãs compósitos isotrópicos de Nd-Fe-B obtidos via injeção, por exemplo, apresentam  $(BH)_{\text{máx}} = 50 - 65 \text{ kJ/m}^3$ , enquanto que os fabricados via compressão apresentam cerca de  $(BH)_{\text{máx}} = 122 - 128 \text{ kJ/m}^3$  [8,9].

Existem dois grandes fatores para tal discrepância. O primeiro é a baixa fração de material magnético utilizada nos ímãs compósitos obtidos via FLPL (em geral), que varia em torno de 60% em volume, necessária para eliminar grande parte da porosidade presente. Nos ímãs compósitos tradicionais, a fração de material magnético varia entre 62 e 70% em volume, e cerca de 89% em volume para os obtidos via moldagem por compressão [8,9].

Outro fator extremamente importante é a ausência de mecanismos de indução de textura magnética nos ímãs compósitos obtidos via FLPL. Como apresentado na literatura, associado à uma baixa carga de material magnético, os valores de textura cristalográfica atualmente desenvolvidos estão em torno de 63%. A etapa de texturização eleva os valores de produto-energia máximo para  $(BH)_{\text{máx}} = 150 \text{ kJ/m}^3$  (injeção) e até  $175 \text{ kJ/m}^3$  (compressão), dependendo da classe da matéria-prima ferromagnética utilizada [8,9].

## 4.2 PARTE II – MÉTODOS DE INDUÇÃO DE TEXTURA CRISTALOGRAFICA

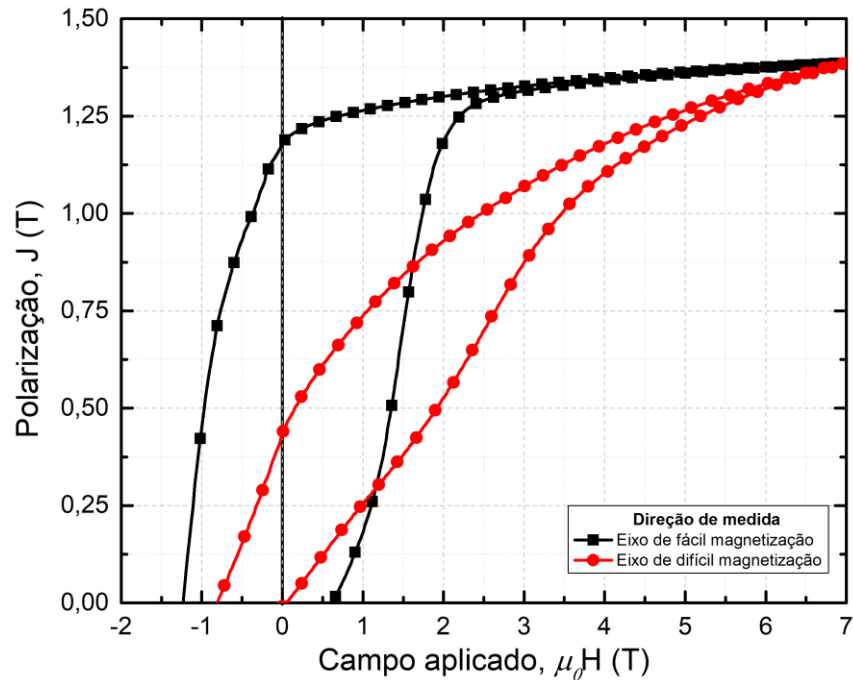
### 4.2.1 Caracterização da matéria-prima ferromagnética – MQA-38-14

#### 4.2.1.1 Propriedades magnéticas e grau de alinhamento

A Figura 33 apresenta o primeiro e segundo quadrante da curva de histerese a temperatura ambiente do pó ferromagnético MQA-38-14, na condição “como recebido”. De forma a determinar qual é o grau de textura máximo possível de ser alcançado utilizando tal matéria-prima, os valores de remanência foram determinados via medidas nos eixos de fácil (curva preta) e de difícil (curva vermelha) magnetização. A remanência do pó no eixo de fácil magnetização é de  $J_r^{\text{fácil}} = 1,25 \text{ T}$ , enquanto que no eixo de difícil magnetização tem-se que  $J_r^{\text{difícil}} = 0,25 \text{ T}$ , respectivamente.

A partir das curvas do primeiro e segundo quadrante da curva de histerese obtida, pode-se verificar o elevado grau de textura que matéria-prima apresenta, caracterizado pela diferença nos valores de remanência medida nas diferentes direções.

**Figura 33:** Medidas de propriedades magnéticas a temperatura ambiente do pó ferromagnético MQA-38-14 na condição “como recebido”.



**Fonte:** O próprio autor.

O grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) máximo do pó ferromagnético foi determinado utilizando medidas em ambas as direções de magnetização, como apresentado na Eq. 8, por Quispe et al [74]. Os valores estão sumarizados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Propriedades magnéticas e grau de alinhamento do pó ferromagnético MQA-38-14 na condição “como recebido”.

$J_r^{\text{fácil}} \text{ (T)}$	$J_r^{\text{difícil}} \text{ (T)}$	$J_s \text{ (T)}$	$\langle \cos\theta \rangle = \cos[\arctan(1.7263r)]$
1,25	0,25	1,32	0,95

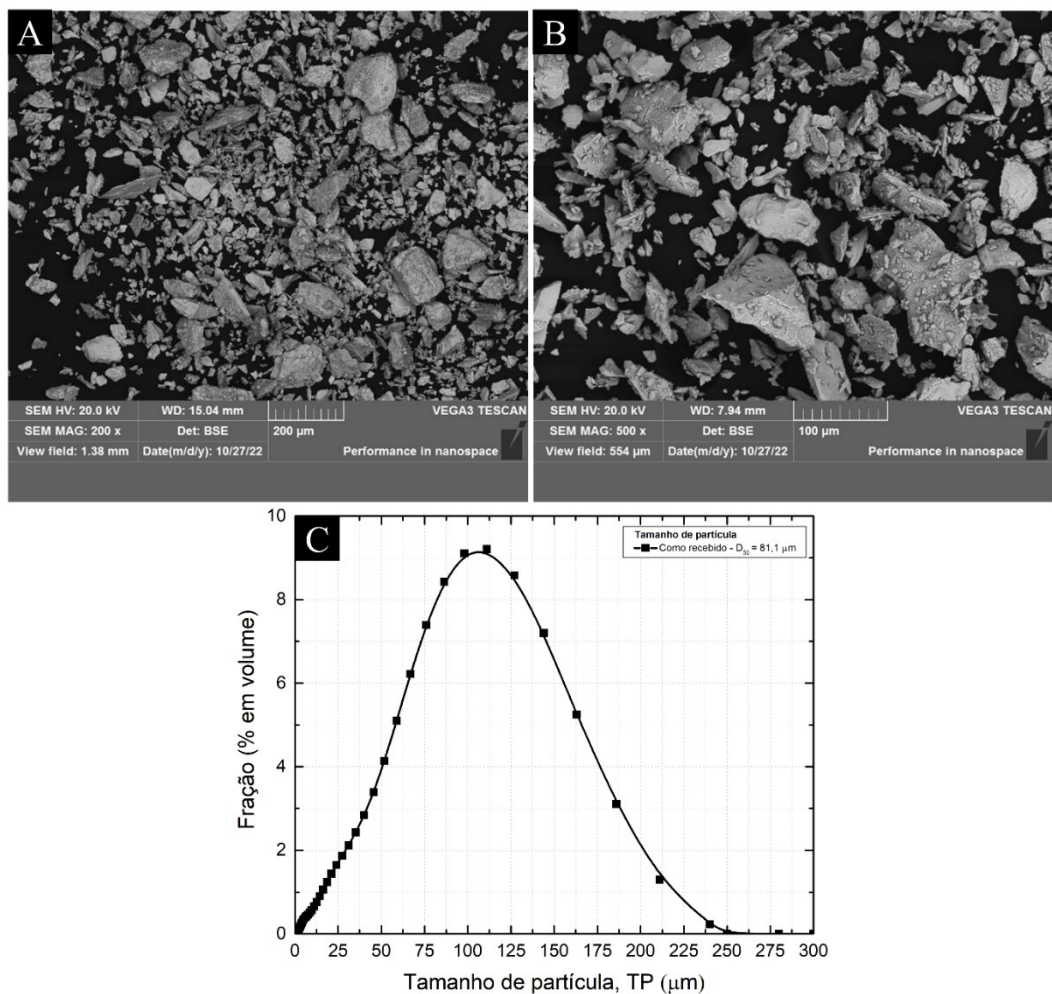
**Fonte:** O próprio autor.

Um perfeito alinhamento dos grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , onde 100% destes estariam orientados de forma paralela ao eixo de fácil magnetização, resultaria em  $\langle \cos\theta \rangle = 1$ . Entretanto, este valor não é alcançado, muito em função do processo de indução de textura, que não é perfeito.

#### 4.2.1.2 Propriedades tecnológicas – morfologia e tamanho de partícula

Figura 34 a-c apresenta as imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da matéria-prima ferromagnética, na condição “como recebido”, e sua respectiva distribuição do tamanho de partícula via difração a *laser*. É possível observar, Figura 34-a, que o MQA-38-14 é um pó composto por partículas alongadas (ou elipsoidais), com ampla distribuição de tamanho de partícula, com a presença de partículas mais grosseiras (100  $\mu\text{m}$ ) e mais finas (<50  $\mu\text{m}$ ).

**Figura 34:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da matéria-prima ferromagnética, na condição “como recebido”, em (a) 200x e (b) 500x de magnificação, além de sua respectiva distribuição do tamanho de partícula via difração a *laser* em (c).



Fonte: O próprio autor.

A análise do tamanho de partícula por difração a *laser* revela que a matéria-prima ferromagnética, na condição “como recebido”, apresenta um tamanho de partícula médio de  $D_{50} = 81,1 \mu\text{m}$ , com  $D_{10} = 21 \mu\text{m}$  e  $D_{90} = 149 \mu\text{m}$ , respectivamente.

Uma visão mais detalhada é apresentada na Fig.34-b, onde é possível observar a que a morfologia das partículas é alterada a medida em que o tamanho de partícula é reduzido. O MQA-38-14 é um pó anisotrópico de Nd-Fe-B obtido pelo processo de deformação a quente, desenvolvido por Lee et al [40]. Inicialmente, são produzidos pós isotrópicos nanocristalinos via resfriamento rápido (*melt-spinning*), e estes são compactados à quente entre temperaturas da ordem de  $600 \text{ }^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ , formando um ímã isotrópico denso com cerca de 98%. Em seguida, este é submetido ao processo de deformação a quente, também realizado em temperaturas da ordem de  $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os ímãs sinterizados são deformados até cerca de 25% de sua altura nesta etapa.

A etapa de deformação a quente confere anisotropia ao ímã sinterizado, devido a deformação plástica, que promove o alinhamento do eixo *c* da célula cristalina da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  de forma paralela ao sentido de deformação. Em seguida, o ímã anisotrópico sinterizado é então pulverizado, dando origem a um pó anisotrópico [40].

Na etapa de pulverização, é reportado o uso do processo de decrepitação por hidrogênio (HD), de forma parcial. O ímã anisotrópico é exposto à uma atmosfera de hidrogênio, onde ocorre a absorção do  $\text{H}_2$  pelos contornos de grão, promovendo a formação de trincas e facilitando a pulverização do ímã anisotrópico obtido durante a etapa de deformação à quente [36,37].

Uma vez que os grãos nanocristalinos da fase 2:14:1 exibem uma morfologia alongada, as fraturas que ocorrem a partir dessa região, dão origem a partículas de morfologia elipsoidal. À medida que o processo de pulverização ocorre e o tamanho de partícula é reduzido, a morfologia das partículas é alterada, tornando-se menos elipsoidais (ou “irregulares”) [36,37].

Vale ressaltar que, devido ao processo de deformação a quente aliado a etapa de pulverização, o pó ferromagnético apresenta uma relação entre a orientação dos grãos nanocristalinos da fase 2:14:1 e a morfologia da partícula que as contém. O eixo de fácil magnetização dos grãos nanocristalinos estão orientados de forma perpendicular ao eixo de maior dimensão da partícula [36,37].

## 4.2.2 Obtenção dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B

### 4.2.2.1 Definição da janela de processamento – influência do espaçamento entre linhas (HS)

A **Tabela 12** sumariza os valores de densidade geométrica média ( $\rho$ ), densidade máxima (ou teórica,  $\rho_{\text{teo}}$ ) e porosidade dos ímãs compósitos obtidos em função dos valores de distância entre linhas (HS). Vale ressaltar que os experimentos relativos à definição da janela de processamento foram realizados utilizando as cargas de impressão compostas por 35 e 60% em volume de PA12, utilizando a matéria-prima ferromagnética na condição “como recebido”.

Em ambos os casos, os valores de densidade geométrica ( $\rho$ ) foram máximos para HS = 400  $\mu\text{m}$ , sendo  $\rho = 2,88 \text{ g/cm}^3$  (35% vol. PA12) e  $\rho = 2,87 \text{ g/cm}^3$  (60% vol. PA12). Os valores obtidos representam um nível de porosidade de  $100 - \rho/\rho_{\text{teo}} = 45\%$  e  $100 - \rho/\rho_{\text{teo}} = 19\%$ , nesta ordem.

À medida em que a distância entre linhas de varredura diminui para HS = 360  $\mu\text{m}$ , os valores de densidade geométrica também foram reduzidos, sendo  $\rho = 2,49 \text{ g/cm}^3$  (35% vol. PA12) e  $\rho = 2,79 \text{ g/cm}^3$  (60% vol. PA12), correspondendo a porosidade de  $100 - \rho/\rho_{\text{teo}} = 52\%$  e  $100 - \rho/\rho_{\text{teo}} = 22\%$ , respectivamente.

As amostras produzidas utilizando HS = 320  $\mu\text{m}$  apresentaram distorções geométricas e, portanto, não foram consideradas e o referido valor de HS foi classificado como não-ideal para a fabricação das amostras.

**Tabela 12:** Valores de densidade geométrica média ( $\rho$ ), densidade máxima (ou teórica,  $\rho_{\text{teo}}$ ) e porosidade ( $100 - \rho/\rho_{\text{teo}}$ ) dos ímãs compósitos obtidos via FLPL em função dos valores de distância entre linhas (HS).

Fração de PA12 (% em vol.)	HS ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_{\text{med}}$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho_{\text{teo}}$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$100 - (\rho_{\text{med}}/\rho_{\text{teo}})$ (%)
35	360	2,49	3,55	52
35	400	2,88	3,55	45
60	360	2,49	5,20	22
60	400	2,87	5,20	19

Fonte: O próprio autor.

A variação de densidade geométrica e porosidade dos ímãs obtidos em função dos valores de HS pode estar relacionada à densidade de energia (ED) destinada ao leito de pó. De forma análoga à variação de LS, como discutido no tópico 4.1.1.1, variações nos valores de HS

também alteram a ED, quando são mantidos os demais parâmetros constantes, como visto na Eq.11 [79].

Reduzindo os valores de HS, ED aumenta, fornecendo mais energia a superfície do leito de pó. Além disso, com a redução de HS, as linhas de varredura se sobrepõem, causando o fenômeno de refusão da porção previamente escaneada pelo laser, eliminando porosidades remanescentes. Aumentando os valores de HS, as linhas de varredura podem não se sobrepor, não fundindo parte do leito de pó, aumentando o nível de porosidade [79].

Neste caso, verificou-se que, o excesso de energia causado por  $HS = 320 - 360 \mu\text{m}$  promoveu não somente o aumento de porosidade dos ímãs obtidos, mas como também distorções geométricas das peças obtidas. Valores elevados de ED promovem a degradação do sistema ligante, ao invés de somente fundi-lo e mantê-lo sob temperatura tempo suficiente para a sinterização.

Reduzindo os valores de ED, pelo aumento de HS para  $400 \mu\text{m}$  resultou em ímãs compósitos com os menores valores de porosidade encontrados, indicando que a fusão do ligante ocorreu de forma adequada.

#### 4.2.2.2 *Propriedades físicas dos ímãs compósitos obtidos*

Uma vez definidas a janela de processamento, em função de HS, os ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B foram produzidos, utilizando cargas de impressão compostas por uma fração de ligante variando entre 35 e 60% em volume.

A

Tabela 13 sumariza os valores de densidade geométrica média ( $\rho_{\text{med}}$ ) e porosidade dos ímãs compósitos obtidos, em função da fração de ligante utilizada na carga de impressão. Os valores de densidade geométrica ( $\rho_{\text{med}}$ ) aumentam sistematicamente com o aumento da fração de PA12, partindo de  $\rho_{\text{med}} = 2,88 \text{ g/cm}^3$  (35% vol. PA12) até o máximo de  $\rho_{\text{med}} = 3,03 \text{ g/cm}^3$  (50% vol. PA12). A porosidade apresenta a mesma tendência, sendo reduzida sistematicamente com o aumento da fração de PA12, de  $100 - (\rho/\rho_{\text{teo}}) = 45\%$  (35% vol. PA12) para  $100 - (\rho/\rho_{\text{theo}}) = 20\%$  (60% vol. PA12), respectivamente.

**Tabela 13:** Densidade geométrica média ( $\rho_{med}$ ), densidade máxima ( $\rho^{teo}$ ) e porosidade ( $100-(\rho/\rho_{teo})$ ) dos ímãs compósitos obtidos via FLPL em função da fração de ligante utilizada na carga de impressão.

Fração de PA12 (% vol.)	Densidade geométrica media, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade teórica, $\rho_{teo}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade, $100 - (\rho/\rho_{teo})$ (%)
35	2,88	5,23	45
40	2,90	4,91	41
45	3,02	4,58	34
50	3,03	4,26	29
55	2,89	3,93	26
60	2,87	3,61	20

Fonte: O próprio autor.

A porosidade final de um ímã compósito obtido via FLPL pode ser influenciada por diversos parâmetros, sendo eles:

- viii. **Propriedades tecnológicas dos pós magnéticos utilizados:** densidade aparente (DA), escoabilidade (FR), morfologia, tamanho e distribuição do tamanho de partícula;
- ix. **Parâmetros relacionados ao *laser*:** alteração da cinética de sinterização das partículas poliméricas;
- x. **Composição da carga de impressão:** fração de ligante utilizado

Os itens acima foram reportados em trabalhos semelhantes [19–24], como apresentado nas seções anteriores. Neste caso, como o pó ferromagnético utilizado é o mesmo em todos os ímãs compósitos obtidos, as propriedades tecnológicas destes não é um fator explicativo para a variação de densidade e porosidade. O mesmo aplica-se aos parâmetros relacionados ao processamento. De forma semelhante ao apresentado na seção 3.1.1.2, a composição da carga de impressão é o fator preponderante em relação a eliminação de porosidade, como visto na

### **Tabela 13.**

À medida em que a oferta de ligante aumenta, o processo de densificação é ampliado. A quantidade de ligante necessária para eliminar os poros residuais depende muito das propriedades tecnológicas dos pós ferromagnéticos utilizados, como por exemplo densidade aparente (DA) e escoabilidade (FR). Estas, por sua vez, são dependentes de fatores relacionados ao tamanho, distribuição de tamanho e morfologia das partículas utilizadas [22,24].

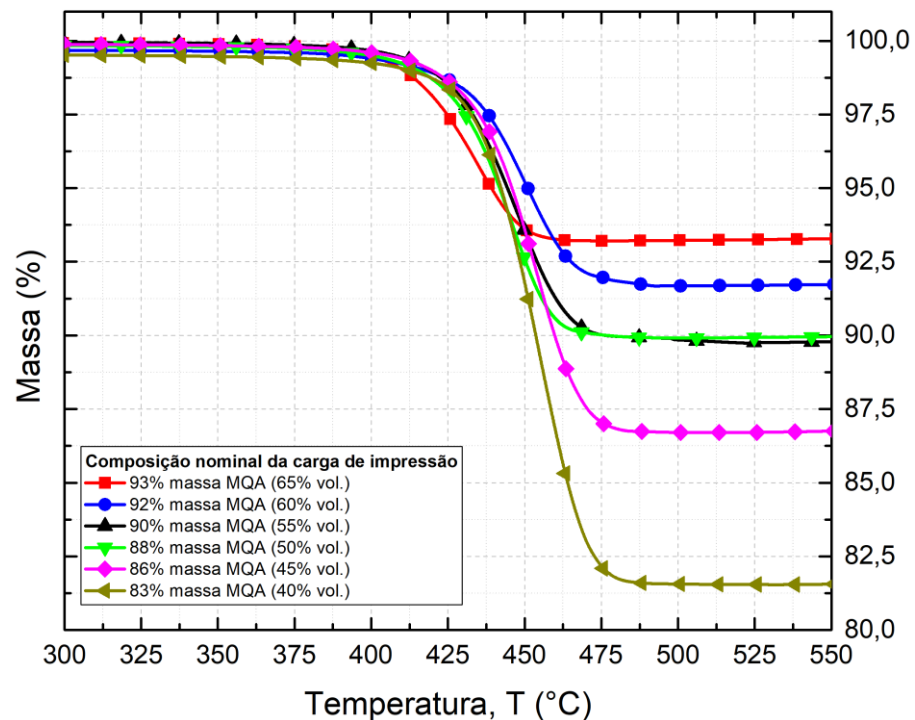


A redução de porosidade nos ímãs compósitos obtidos via FLPL é devido a formação de uma matriz polimérica contínua, que preenche os vazios presentes entre as partículas, bem como promove a união destas.

De forma a verificar se a fração de ligante utilizada na produção das cargas de impressão se mantém constante durante o processo FLPL, a Figura 35 apresenta os resultados obtidos via termogravimetria das amostras produzidas e sumarizados na **Tabela 14**.

Para produzir cada carga de impressão, a massa de matéria-prima magnética variou entre 93,3% em massa (ou 35% em vol. de PA12) até 83,2% em massa (60% em vol. de PA12), respectivamente. Como visto na Figura 35, a massa residual dos ímãs compósitos obtidos após a eliminação da PA12 variou entre 93,3% (35% vol. PA12) e 81,5% em massa (60% vol. PA12), nesta ordem.

**Figura 35:** Análise termogravimétrica (TGA) dos ímãs compósitos obtidos via FLPL a partir das diferentes cargas de impressão.



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 14:** Fração volumétrica e mássica nominal e medida via TGA de pó ferromagnético MQA nos ímãs compósitos obtidos via FLPL.

Fração nominal de MQA (% em vol.)	Fração nominal de MQA (% em massa)	Fração nominal de MQA medido (% em vol.)	Fração nominal de MQA medido (% em massa)
65	93	65	93
60	92	60	92
55	90	55	90
50	88	55	90
45	86	47	87
40	83	38	82

Fonte: O próprio autor.

Os valores absolutos medidos de fração mássica de MQA estão dentro da dispersão dos valores de densidade e porosidade dos ímãs compósitos obtidos a partir de cada uma das cargas de impressão. A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que o processo de redução de porosidade é devido ao volume de ligante utilizado, excluindo outros fatores.

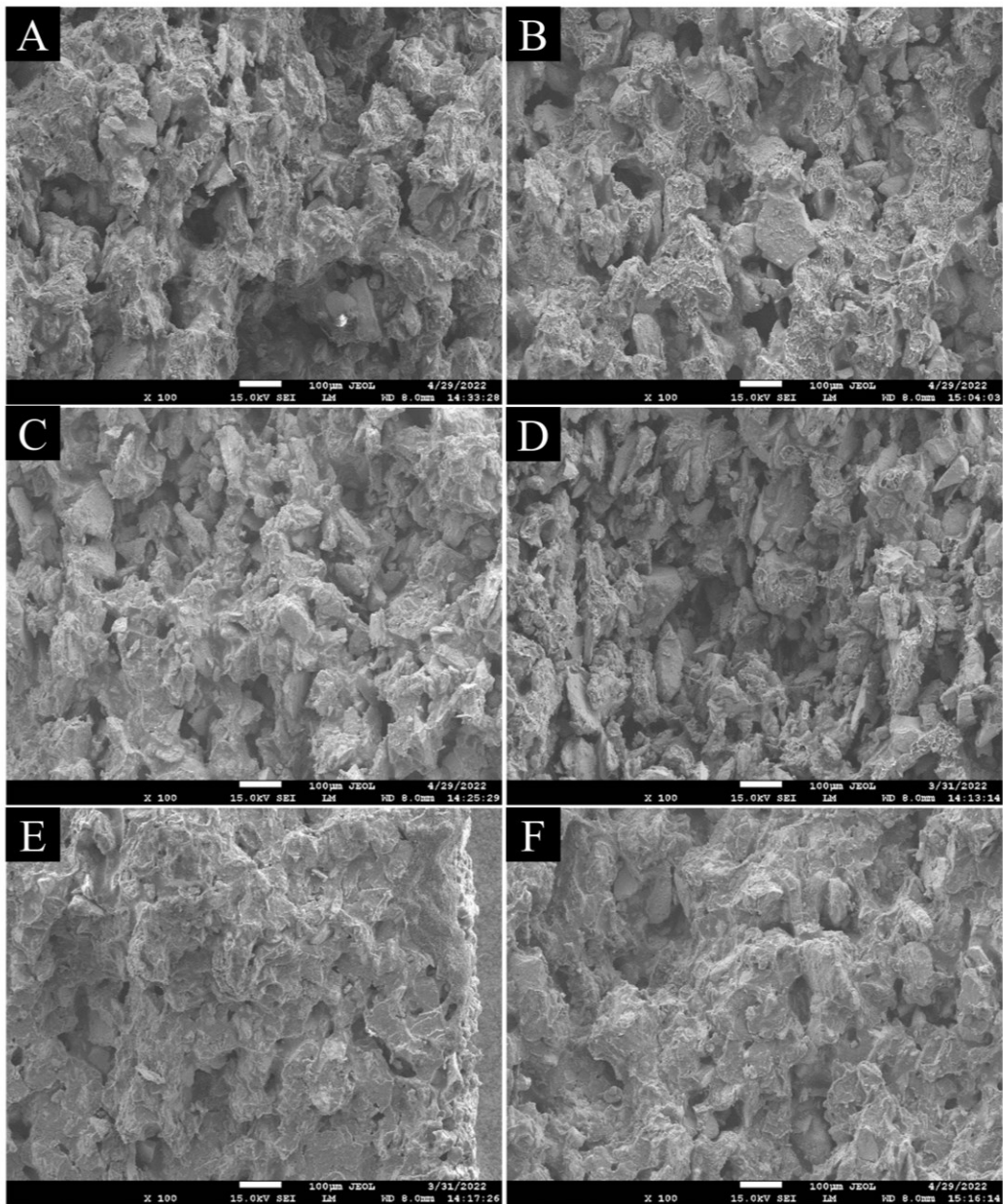
#### 4.2.2.3 Propriedades microestruturais – superfície de fratura e orientação das partículas anisotrópicas

**Figura 36** a-f apresenta as imagens da superfície de fratura obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos utilizando cada uma das cargas de impressão. Cada fratura aqui observada foi realizada de forma paralela ao eixo de construção das amostras (eixo z), como apresentado na **Figura 24** (seção 3.2.5.2)

Observa-se, nas **Figura 36** a-d, uma microestrutura típica de ímãs compósitos com alto nível de porosidade, composta por poros uniformemente distribuídos ao longo da seção observada. A ausência de uma matriz polimérica contínua também pode ser notada, compatível com ímãs compósitos com porosidade variando entre 45 e 29%. As observações estão em acordo com os resultados apresentados anteriormente para o intervalo entre 35 e 50% em vol. de PA12.

Já na **Figura 36** e,f, uma microestrutura distinta é observada, ainda composta por poros isolados, porém com a presença de uma matriz polimérica contínua. Como apresentado na seção anterior, o incremento do volume de ligante na carga de impressão auxilia na formação de uma matriz polimérica contínua e reduzir o nível de porosidade.

**Figura 36:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) da superfície de fratura dos ímãs compósitos obtidos via FLPL utilizando (a) 35%, (b) 40%, (c) 45%, (d) 50% (e) 55% e (f) 60% em volume de PA-12, respectivamente.



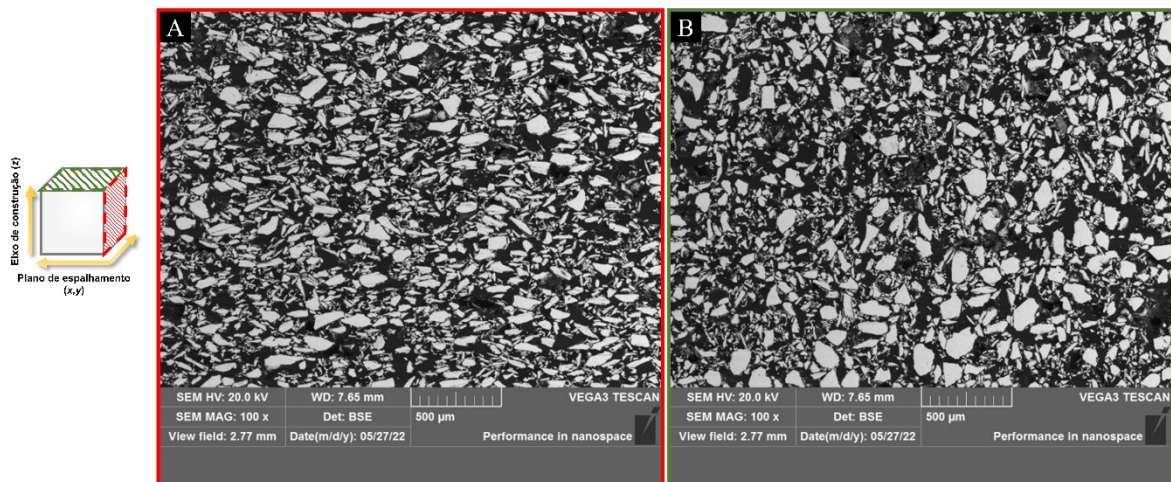
**Fonte:** O próprio autor.

Além da observação das características acima mencionadas, outro aspecto importante pode ser observado. É possível verificar que, existe um alinhamento físico das partículas de MQA, preferencialmente em uma direção. Observa-se que, as partículas elipsoidais estão alinhadas verticalmente, possivelmente no sentido (ou plano) de espalhamento do pó durante a FLPL.

De modo a avaliar um possível alinhamento físico das partículas de MQA, as faces paralelas e perpendiculares ao eixo de construção dos ímãs compósitos (eixo  $z$ ) foram analisadas via MEV. Estas faces representam uma observação direta da microestrutura no plano de espalhamento do pó e no plano de construção dos ímãs compósitos, respectivamente.

A **Figura 37** a,b apresenta as imagens obtidas das áreas acima mencionadas, sendo (a) plano de espalhamento do pó e (b) plano de construção (eixo  $z$ ). É possível verificar que grande parte das partículas de MQA está alinhada de forma paralela ao movimento de espalhamento da carga de impressão durante a FLPL, que ocorre no sentido horizontal, como visto na **Figura 37a**. Esse alinhamento é de tal modo que, o maior eixo geométrico de cada uma das partículas é orientado de forma paralela ao movimento do mecanismo de espalhamento, a partir de uma solicitação mecânica deste sobre o leito de pó.

**Figura 37:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) das regiões paralelas (A, em vermelho) e perpendiculares (B, em verde) ao eixo de construção ( $z$ ) de um ímã anisotrópico obtido via FLPL utilizando o pó de Nd-Fe-B na condição “como recebido”.



**Fonte:** O próprio autor.

Esse alinhamento preferencial das partículas de MQA é decorrente da razão de aspecto das partículas magnéticas, que são classificadas como elipsoidais. Como apresentado na revisão do estado-da-arte, este alinhamento preferencial também ocorre para outras classes de pós magnéticos, cuja morfologia é não-esférica.

Schaeffer e coautores [23] reportou um efeito similar durante a obtenção de ímãs compósitos isotrópicos a base de Sm-Fe-N. A matéria-prima utilizada era um pó de  $\text{SmFe}_7\text{N}_x$ , obtido por resfriamento rápido, de morfologia classificada como “flocos” ou placa. Verificou-se

que o alinhamento das placas de  $\text{SmFe}_7\text{N}_x$  independia de parâmetros relacionados à carga de impressão, como fração de ligante por exemplo, e que ocorria para todas as cargas de impressão utilizadas.

Röhrig e colaboradores [22] também observou o mesmo efeito, utilizando o mesmo pó a base de  $\text{SmFe}_7\text{N}_x$ , porém um arranjo experimental diferente daquele utilizado por Schaeffer. Em ambos os casos, nenhum efeito prático sobre as propriedades magnéticas foi reportado, uma vez que a matéria-prima utilizada era isotrópica.

O mesmo ocorre para a obtenção de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras via FLPL, como descrito em diversos trabalhos [80–83]. A combinação entre a razão de aspecto da partícula/fibra e o torque mecânico realizado pelo mecanismo de espalhamento sobre o leito de pó são os principais responsáveis pela indução de alinhamento preferencial.

Chen [35] propôs um modelo matemático demonstrando que a fração de fibras orientadas pode ser alterada de acordo com a condição de espalhamento da carga de impressão. Neste caso, o efeito prático dessa orientação induzida é um efeito de anisotropia em termos de propriedades mecânicas.

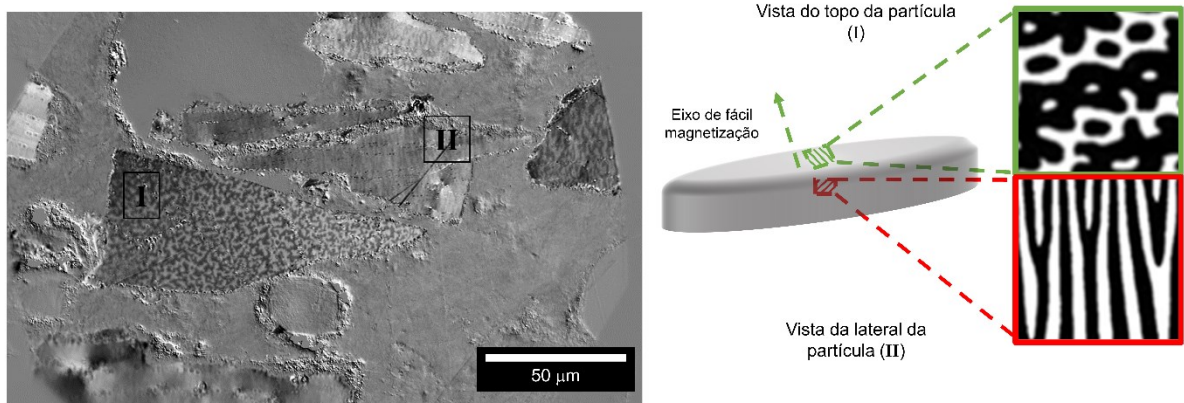
Entretanto, no presente caso, além do pó magnético utilizado apresentar anisotropia magnética, esta relaciona-se com a morfologia da partícula, de modo que o eixo de fácil magnetização dos grãos nanométricos esteja orientado à  $90^\circ$  do eixo de maior dimensão da partícula.

De forma prática, o efeito de anisotropia ou textura magnética pode ser desenvolvido a partir do alinhamento físico destas partículas em uma única direção, aproveitando da relação entre morfologia e anisotropia magnética das partículas. O fluxo magnético pode ser ampliado em uma certa direção a partir deste alinhamento físico das partículas magnéticas.

A **Figura 38** apresenta a Microscopia Ótica com efeito Kerr da superfície perpendicular ao eixo de construção do ímã compósito, como apresentado anteriormente na **Figura 38b**. Na região analisada, é possível observar duas partículas com estruturas de domínios magnéticos diferentes.

Na partícula (I) observa-se o padrão de domínios do tipo “labirinto”, indicando que o eixo de fácil magnetização está saindo do plano de observação. Já na partícula (II), o padrão do tipo “zebra”, indicando que o eixo de fácil magnetização está distribuído verticalmente às listras, sugerindo que as partículas analisadas possuem orientações distintas.

**Figura 38:** Microscopia ótica com efeito Kerr da superfície perpendicular ao eixo de construção de um ímã compósito obtido via FLPL, apresentando partículas de Nd-Fe-B com diferentes orientações, sendo em (I) com eixo de fácil magnetização direcionado fora do plano da imagem e (II) distribuído verticalmente ao plano observado, respectivamente.



**Fonte:** O próprio autor.

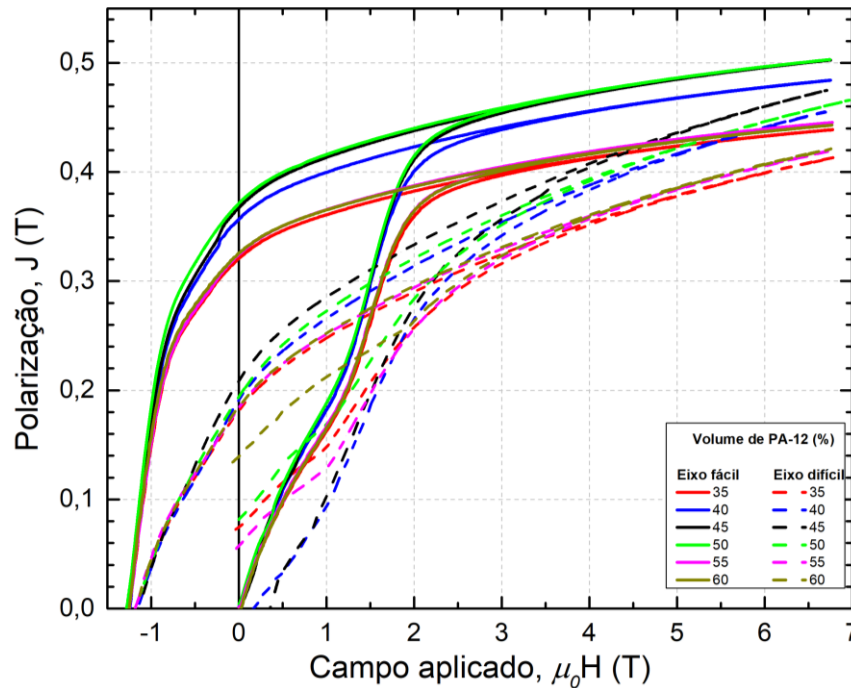
#### 4.2.2.4 Propriedades magnéticas e grau de alinhamento $\langle \cos \theta \rangle$

Com a finalidade de avaliar o grau de textura magnética desenvolvida a partir do alinhamento físico das partículas magnéticas, os ímãs compósitos obtidos com as diferentes frações de ligantes foram caracterizados quanto suas propriedades magnéticas via magnetometria de amostra vibrante (VSM/PPMS).

A **Figura 39** apresenta o primeiro e segundo quadrante da curva de histerese dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos via FLPL com as diferentes cargas de impressão. As linhas contínuas representam as medidas de remanência realizadas no eixo de fácil magnetização ( $J_r^{\text{fácil}}$ , neste caso no eixo z das amostras), e as curvas tracejadas, no eixo de difícil magnetização ( $J_r^{\text{difícil}}$ , no plano de espalhamento  $xy$ ), respectivamente.

Inicialmente, observa-se que, os valores de  $J_r^{\text{fácil}}$  aumentam conforme a fração de ligante aumenta na carga de impressão, partindo de  $J_r^{\text{fácil}} = 321$  mT (35% vol. PA12), atingindo um valor máximo de  $J_r^{\text{fácil}} = 371$  mT (50% vol. PA12) e diminuindo novamente até  $J_r^{\text{fácil}} = 326$  mT (60% vol. PA12). Estas variações nos valores de  $J_r$  são devidas ao processo de redução de porosidade, discutido nas seções anteriores. No eixo de difícil magnetização (perpendicular ao eixo z), os valores de  $J_r$  são de  $J_r^{\text{difícil}} = 181$  mT, 194 mT e 185 mT, nesta ordem. A **Figura 39** apresenta esta relação entre os valores de  $J_r$  e porosidade.

**Figura 39:** Curvas de desmagnetização dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos via FLPL com as diferentes cargas de impressão nas direções de fácil (linhas contínuas) e de difícil magnetização (linhas tracejadas).



Fonte: O próprio autor.

A partir das medidas de  $J_r^{\text{fácil}}$  e  $J_r^{\text{difícil}}$  pode-se calcular o grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ), a partir da relação proposta por Fernengel e adaptada por Quispe e coautores [74]:

$$\langle \cos\theta \rangle = \cos [\arctan(1.7263r)]$$

Onde  $r = J_r^{\text{difícil}} / J_r^{\text{fácil}}$ . Originalmente, a relação proposta por Fernengel [85] utiliza a constante multiplicando  $r$  igual à 2, desenvolvida a partir da análise de ímãs sinterizados com elevado grau de alinhamento ( $0,90 < \cos\theta < 1$ ). O uso desta para cálculo de  $\langle \cos\theta \rangle$  em ímãs sinterizados/compósitos com textura magnética inferior leva a superestimar os valores calculados. O uso da constante proposta por Quispe igual à 1,7263 evita esta superestimação dos valores reais.

Os valores de  $\langle \cos\theta \rangle$  variam entre  $\langle \cos\theta \rangle = 0,72$  (35% em vol. PA12) e  $\langle \cos\theta \rangle = 0,75$  (45% em vol. PA12), sendo que o valor médio é  $\langle \cos\theta \rangle = 0,72$ . Os resultados são apresentados na **Tabela 15**.

**Tabela 15:** Valores de remanência ( $J_r$ ) medidos nos eixos de fácil e de difícil magnetização, produto-energia máximo ( $(BH)_{\max}$ ) e grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) calculado dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos.

Fração de PA12 (% vol.)	$J_r^{\text{fácil}}$ (mT)	$J_r^{\text{difícil}}$ (mT)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	Grau de alinhamento, $\langle \cos\theta \rangle$
35	321	181	20,5	0,72
40	357	191	25,3	0,73
45	363	183	26,8	0,75
50	368	194	27,4	0,74
55	324	184	20,9	0,71
60	326	185	21,2	0,71

Fonte: O próprio autor.

A partir dos valores de  $\langle \cos\theta \rangle$  calculados, pode-se observar que estes são independentes de variáveis como composição da carga de impressão (fração de PA12) e porosidade dos ímãs compósitos obtidos. Como apresentado anteriormente, Schaefer e coautores [23] observou um fenômeno semelhante, onde o alinhamento físico das placas a base de  $\text{SmFe}_7\text{N}_x$  independia da composição da carga de impressão, bem como de parâmetros relacionados ao processo FLPL.

Vale destacar que, apesar dos valores de grau de alinhamento das amostras anisotrópicas em questão serem maiores do que aquelas apresentadas na seção 4.1.1.4 (isotrópicas,  $\langle \cos\theta \rangle = 0,5$ ), os valores absolutos de  $J_r$  e  $BH_{\max}$  ainda são inferiores. Isto se deve ao fato da diluição dos valores de  $J_r$  em função da combinação entre alta porosidade e elevada fração de ligante, contribuindo para redução da fração volumétrica de material magnético nos ímãs obtidos.

Enquanto que, na condição onde os valores de  $\langle \cos\theta \rangle$  foram máximos (50% em vol. PA12), as amostras apresentaram valores médios de porosidade em torno de 29%, os ímãs compósitos obtidos na seção 4.1.1.4 apresentaram cerca de 9% de porosidade na condição ótima utilizando apenas 40% em vol. PA12.

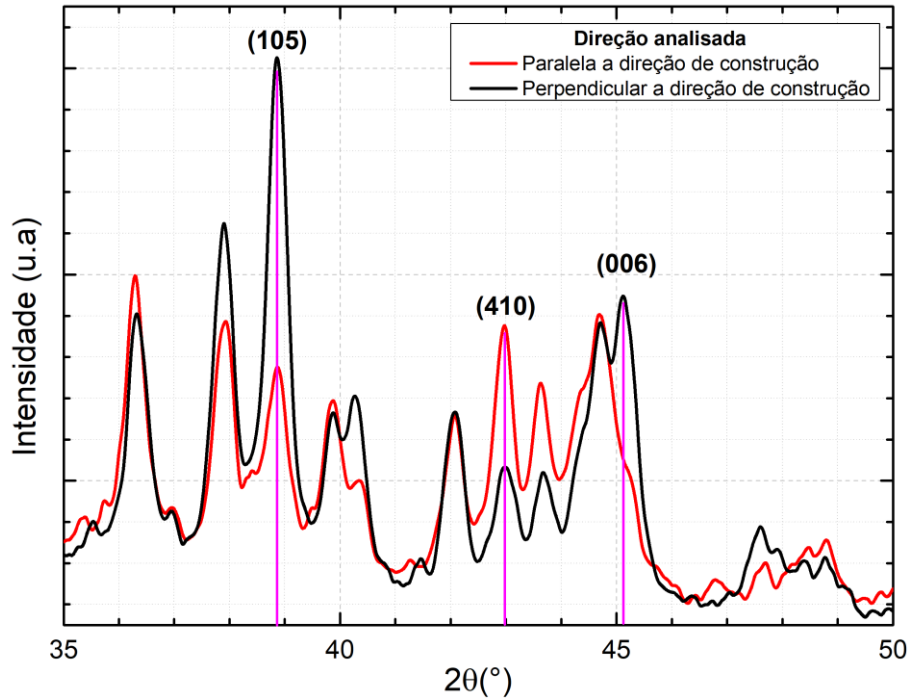
#### 4.2.2.5 Avaliação do grau de textura via Difração de Raios-X (DRX)

De forma complementar as medidas de magnetometria, a avaliação do grau de alinhamento via Difração de Raios-X foi realizada nos ímãs compósitos anisotrópicos produzidos. Nesta etapa, apenas as amostras obtidas utilizando a carga de impressão composta



por 45% em vol. PA12 foram utilizadas para esta análise. Para cada ímã composto, as superfícies paralelas e perpendiculares ao eixo de construção ( $z$ ) foram analisadas, como apresentado na Fig. 23 (seção 3.2.1.2). A **Figura 40** apresenta os padrões de difração de cada uma das respectivas superfícies.

**Figura 40:** Difratomogramas de um ímã composto anisotrópico de Nd-Fe-B obtido via FLPL na superfície paralela (linha vermelha) e perpendicular (linha preta) ao eixo de construção ( $z$ ), conforme a Figura 24.



Fonte: O próprio autor.

Como observado, os ímãs compostos anisotrópicos obtidos apresentam textura na direção do eixo de construção ( $z$ ) das mesmas, evidenciado pelo aumento na intensidade da reflexão de picos característicos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . A presença de textura cristalina altera as intensidades relativas das reflexões do plano (105) e da família  $\{00l\}$ , evidenciando o desenvolvimento de textura. Os planos da família  $\{00l\}$  são paralelos ao eixo de fácil magnetização da estrutura tetragonal da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , sendo as reflexões (004) e (006), além da (105), características desta estrutura cristalina.

A partir da comparação de intensidade das reflexões destes planos de uma amostra anisotrópica com um padrão isotrópico, é possível quantificar o grau de alinhamento ( $\langle \cos^2\theta \rangle$ ), utilizando a relação proposta por Herbst e Tracy [75]:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta, \varphi) \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta}$$

Sendo que  $\theta$  e  $\varphi$  são respectivamente o ângulo de magnetização e orientação dos grãos. A partir da integração da Eq.9, tem-se os valores de  $\langle \cos\theta \rangle$ . A descrição detalhada do método de cálculo está disponível no Apêndice 1. No presente trabalho, um padrão isotrópico (CIF #1008718) da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  foi utilizado como referência para os cálculos.

O grau de alinhamento calculado via DRX foi  $\langle \cos\theta \rangle = 0.78$ , muito próximo do valor médio calculado, que foi de  $\langle \cos\theta \rangle = 0.71$ . A **Tabela 16** sumariza os dados apresentados.

**Tabela 16:** Grau de alinhamento de um ímã compósito anisotrópico obtido via FLPL calculado a partir de medidas de propriedades magnéticas e por Difração de Raios-X, respectivamente.

Fração de PA12 (% em vol.)	$\langle \cos\theta \rangle$ - Magnetometria	$\langle \cos\theta \rangle$ - Difração de Raios-X	Desvio (%)
45	0,75	0,78	4

Fonte: O próprio autor.

O desvio de 4% entre os valores absolutos das medidas de  $\langle \cos\theta \rangle$  via ambas técnicas pode estar relacionado ao erro instrumental associado a cada uma delas. A presença de partículas com diferentes tamanhos e morfologias nas camadas mais externas dos ímãs compósitos obtidos podem ser fatores que também podem levar a alguma divergência dos valores das medidas.

Apesar disto, os valores apresentam convergência, mostrando que tanto as medidas de textura em um volume e em uma superfície podem ser utilizadas para estes fins.

#### 4.2.3 Influência da morfologia das partículas magnéticas

Como descrito ao longo da presente tese, o desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos obtidos via FLPL, utilizando partículas com anisotropia magnética e morfológica, uma forma de alterar/ajustar o grau de alinhamento dos ímãs compósitos poderia ser alcançado selecionando as partículas com diferentes características.

A rota proposta nesta tese é a seleção das partículas com diferentes morfologias em função do seu tamanho.

#### 4.2.3.1 Variação da morfologia das partículas de MQA em função do tamanho

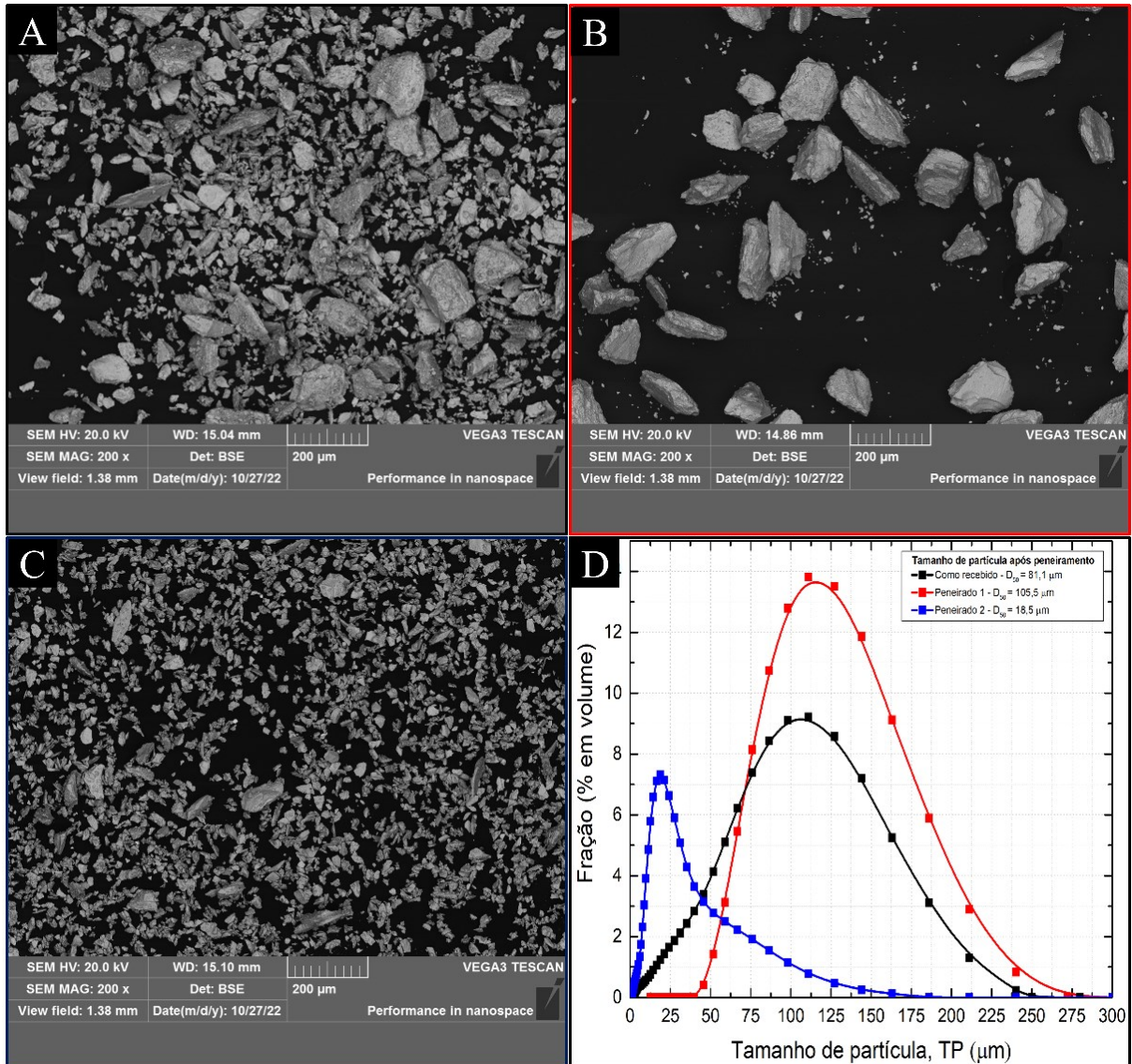
A **Figura 41** a-d apresenta o aspecto macroscópico das partículas de MQA-38-14, analisado via MEV (SE), nas condições (a) como recebido, (b) peneirado 1 ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e (c) peneirado 2 ( $< 63 \mu\text{m}$ ), respectivamente. A distribuição do tamanho de partícula via difração a *laser* de cada um dos pós é apresentada na **Figura 41-d**.

Como apresentado na seção 4.2.1.2, o MQA-38-14 na condição “como recebido” apresenta tamanho de partícula médio de  $D_{50} = 81,1 \mu\text{m}$ , com ampla distribuição. Também é possível observar que, a morfologia das partículas altera-se conforme o tamanho de partícula.

A partir de uma análise visual e qualitativa, pode-se observar que as partículas mais finas (menores que  $50 \mu\text{m}$ ) apresentam uma morfologia menos elipsoidal (ou mais arredondada), quando comparadas com as partículas mais grosseiras (acima de  $100 \mu\text{m}$ ).

A aparente diferença da morfologia das partículas poderia exercer alguma influência no processo de orientação física destas durante o processo FLPL. Ao peneirar o pó na condição “como recebido”, duas frações com aspectos distintos foram obtidas, como visto na **Figura 41** a-c.

**Figura 41:** Aspecto macroscópico analisado via MEV (SE) das partículas anisotrópicas de Nd-Fe-B (MQA-38-14), nas condições (a) como recebido, (b) peneirado 1 ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e peneirado 2 ( $< 63 \mu\text{m}$ ), respectivamente. A distribuição de tamanho de partículas de cada um dos pós é apresentada em (d).



Fonte: O próprio autor.

A fração mais grosseira (peneirado 1) apresenta  $D_{50} = 105,5 \mu\text{m}$ , majoritariamente composta por partículas elipsoidais. Já a fração mais fina (peneirado 2) apresenta  $D_{50} = 18,5 \mu\text{m}$ , composta em sua maioria por partículas finas e menos anisotrópicas em termos morfológicos.

#### 4.2.3.2 Propriedades físicas dos ímãs obtidos – porosidade

Como apresentado na seção 4.2.3., ímãs compósitos anisotrópicos foram obtidos via FLPL, utilizando duas frações peneiradas do pó MQA, sendo uma mais grosseira ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e outra mais fina ( $< 63 \mu\text{m}$ ). Cada uma destas frações foi utilizada na produção de cargas de impressão compostas por 45% em vol. PA12 e utilizadas na produção de ímãs compósitos anisotrópicos.

A **Tabela 17** apresenta os resultados relacionados a porosidade dos ímãs obtidos, para cada um dos tamanhos de partícula utilizados. Na seção anterior, os ímãs compósitos obtidos utilizando 45% em vol. de PA12 apresentaram porosidade de  $100 - \rho/\rho_{\text{teo}} = 34\%$ . Utilizando o pó peneirado grosseiro, este valor se manteve em  $100 - \rho/\rho_{\text{teo}} = 33\%$ , entretanto, a porosidade aumentou para  $100 - \rho/\rho_{\text{teo}} = 50\%$  nos ímãs compósitos obtidos com o pó peneirado mais fino ( $< 63 \mu\text{m}$ ).

**Tabela 17:** Densidade geométrica ( $\rho$ ) e porosidade ( $100 - (\rho/\rho_{\text{teo}})$ ) dos ímãs anisotrópicos de Nd-Fe-B obtidos com cada uma das frações de pó de Nd-Fe-B.

<b>D<sub>50</sub></b> <b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D<sub>10</sub></b> <b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D<sub>90</sub></b> <b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Densidade geométrica,</b> <b><math>\rho</math> (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Porosidade, <math>100 - \rho/\rho_{\text{teo}}</math> (%)</b>
81,1	21	149	3,02	34
105,5	66	165	3,06	33
18,5	7	54	2,31	50

**Fonte:** O próprio autor.

O aumento nos valores de porosidade dos ímãs compósitos obtidos utilizando o pó peneirado fino ( $< 63 \mu\text{m}$ ) está associado a alteração das propriedades tecnológicas deste, como por exemplo a FR e DA, que estão intimamente ligadas ao seu tamanho e morfologia. Como apresentado na seção 4.1.1.2, a alteração destas duas características das partículas modifica principalmente a forma que estas acomodam-se no leito de pó. Pós de morfologia esférica, com distribuição estreita do tamanho de partícula figuram como o caso ideal para FLPL. Ao alterar a morfologia para algo não-esférico, como por exemplo placas ou elipsoides, a acomodação das partículas torna-se não ideal, não atingindo o fator de empacotamento máximo para esta condição.

O tamanho de partícula promove alterações semelhantes, porém com sua raiz em outro fenômeno. Partículas muito finas possuem alta área superficial, aumentando a atração eletrostática superficial entre estas, formando aglomerados de morfologia macroscópica irregular. Desta forma, tanto a densidade aparente quanto a escoabilidade são influenciados de forma negativa, causando um impacto direto nas propriedades físicas dos ímãs compósitos obtidos via FLPL.

#### *4.2.3.3 Propriedades microestruturais – orientação das partículas anisotrópicas em função do tamanho de partícula*

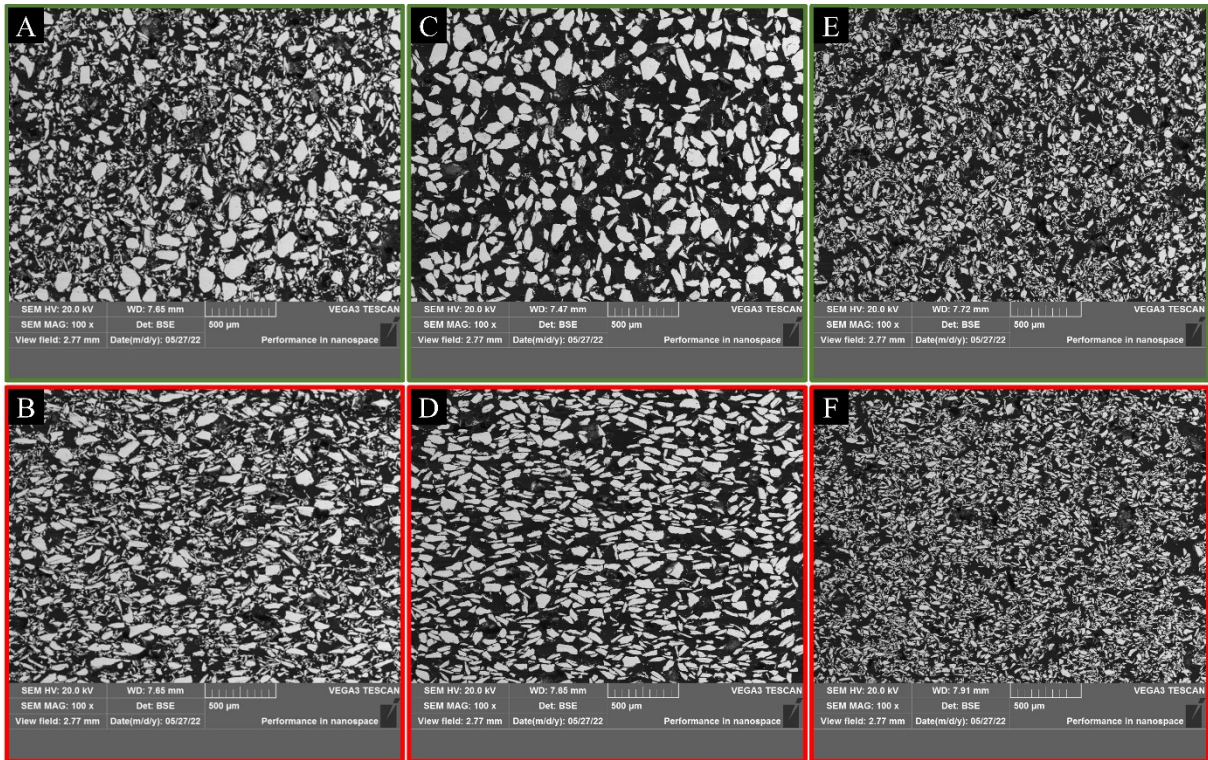
De forma similar a seção 4.2.2.3, a possível variação no alinhamento físico das partículas de MQA foi avaliada. As faces paralelas e perpendiculares ao eixo de construção dos ímãs compósitos (eixo  $z$ ) obtidos com as frações de MQA peneirado foram analisadas via MEV.

A **Figura 42a-f** apresenta imagens obtidas via MEV das áreas mencionadas acima, sendo dos ímãs compósitos obtidos com (a,b) o pó na condição “como recebido”, (c,d) o pó grosseiro peneirado ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e (e,f) com o pó fino peneirado ( $< 63 \mu\text{m}$ ), respectivamente.

Os ímãs compósitos obtidos com o pó ferromagnético mais grosseiro apresentam um alinhamento das partículas visivelmente mais claro e homogêneo, como apresentado na Fig.44 a,d, quando comparado com os ímãs compósitos obtidos com o pó ferromagnético na condição “como recebido”.

Ao diminuir o tamanho de partícula, entretanto, a microestrutura resultante é diferente, não sendo possível observar de forma clara a orientação das partículas magnéticas, como visto na Fig.44 c,f. É possível observar que este alinhamento preferencial não apresenta o mesmo nível de homogeneidade do que aquele observado na Fig. 44 a,d., indicando uma possível variação do alinhamento físico das partículas em função do tamanho/morfologia das partículas selecionadas.

**Figura 42:** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-BSE) das regiões paralelas (em vermelho) e perpendiculares (em verde) ao eixo de construção (z) dos ímãs anisotrópicos obtidos via FLPL com cada fração de pó de Nd-Fe-B, sendo (a,b) como recebido, (c,d) peneirado 1 ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e (e,f) ( $< 63 \mu\text{m}$ ), respectivamente.



Fonte: O próprio autor.

Como visto na seção 4.2.3.1, o MQA-38-14 apresenta uma distribuição ampla do tamanho de partícula no seu estado “como recebido”, sendo que as partículas mais grosseiras possuem morfologia mais anisotrópica (elipsoidal), e as partículas menores mais arredondadas.

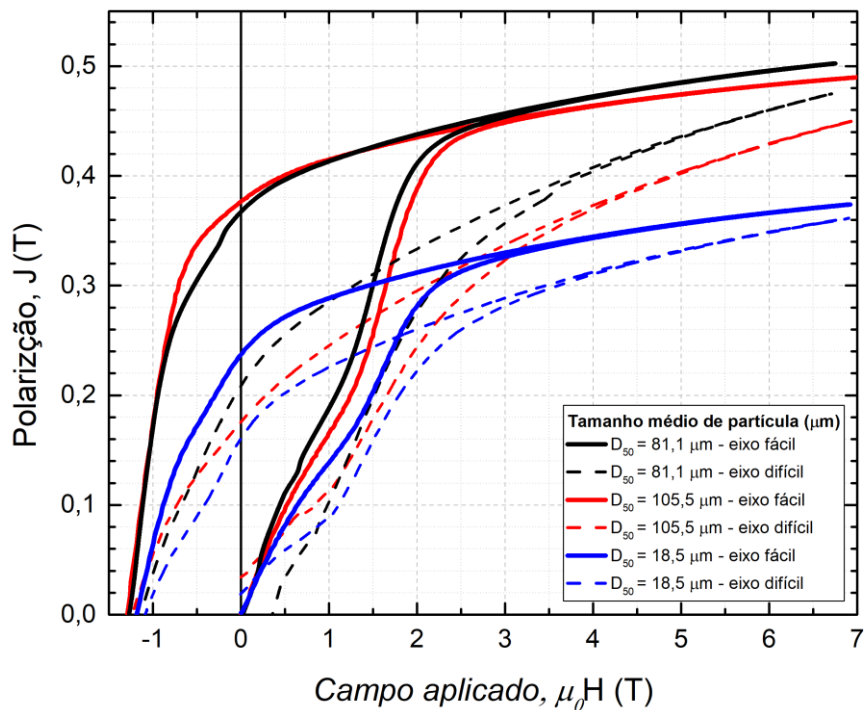
Uma vez que o alinhamento preferencial das partículas depende da morfologia destas, o aspecto apresentado na **Figura 42 c,f** pode indicar uma possível variação do grau de alinhamento em função do tamanho/morfologia das partículas.

#### 4.2.3.4 Propriedades magnéticas – variação do grau de alinhamento

De forma a avaliar a influência do tamanho e morfologia das partículas de MQA no grau de textura desenvolvido durante o processo FLPL, os ímãs compósitos anisotrópicos obtidos com as diferentes frações peneiradas do pó ferromagnético foram caracterizados via medidas de magnetometria.

A **Figura 43** apresenta as curvas de desmagnetização dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos com os diferentes pós peneirados. As linhas contínuas apresentam as medidas de remanência no eixo de fácil magnetização ( $J_r^{\text{fácil}}$ , neste caso no eixo  $z$  das amostras), e as curvas tracejadas, no eixo de difícil magnetização ( $J_r^{\text{difícil}}$ , no plano de espalhamento  $xy$ ), respectivamente.

**Figura 43:** Curvas de desmagnetização dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos com os diferentes pós peneirados, medidos na direção de fácil magnetização (linhas contínuas) e de difícil magnetização (linhas tracejadas).



**Fonte:** O próprio autor.

Os valores de remanência medidos no eixo de fácil magnetização partem de  $J_r^{\text{fácil}} = 326 \text{ mT}$  ( $<150 \mu\text{m}$ ), alcançam um valor máximo de  $J_r^{\text{fácil}} = 377 \text{ mT}$  ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e diminuem para de  $J_r^{\text{fácil}} = 237 \text{ mT}$  ( $<63 \mu\text{m}$ ), nesta ordem. No caso dos ímãs compósitos obtidos com os pós “como recebido” e peneirado grosseiro, este aumento de 15% nos valores de  $J_r^{\text{fácil}}$  se devem ao aumento nos valores de grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ), uma vez que a porosidade se manteve constante, como visto na **Tabela 18**. Já no caso dos ímãs compósitos obtidos utilizando o pó peneirado fino, esta redução nos valores de  $J_r^{\text{fácil}}$  podem estar associadas tanto ao aumento do nível de porosidade dos ímãs obtidos (50 %), bem como uma redução nos valores de ( $\langle \cos\theta \rangle$ ).



No eixo de difícil magnetização (perpendicular ao eixo  $z$ ), os valores de  $J_r$  são de  $J_r^{\text{difícil}} = 185 \text{ mT}$ ,  $176 \text{ mT}$  e  $160 \text{ mT}$ , nesta ordem. A diminuição da diferença entre os valores medidos nos eixos de fácil e de difícil magnetização, no caso dos ímãs obtidos com o pó  $<63 \mu\text{m}$ , é um claro sinal de que o processo de texturização sofreu influência de alguma variável.

Calculando o grau de alinhamento dos ímãs compósitos obtidos, tem-se que  $\langle \cos\theta \rangle = 0,71$  ( $<150 \mu\text{m}$ ),  $\langle \cos\theta \rangle = 0,78$  ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e  $\langle \cos\theta \rangle = 0,65$  ( $<63 \mu\text{m}$ ), nesta ordem. A **Tabela 18** sumariza os resultados apresentados.

**Tabela 18:** Densidade geométrica ( $\rho$ ), valores de remanência ( $J_r$ ), produto-energia máximo ( $(BH)_{\text{máx}}$ ) e grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) dos ímãs compósitos anisotrópicos de Nd-Fe-B obtidos utilizando os diferentes pós.

$D_{50} (\mu\text{m})$	$\rho (\text{g/cm}^3)$	$J_r^{\text{fácil}} (\text{mT})$	$J_r^{\text{difícil}} (\text{mT})$	$(BH)_{\text{máx}} (\text{kJ/m}^3)$	$\langle \cos\theta \rangle$
81,1	3,02	326	185	26,8	0,75
105,5	3,06	377	176	28,3	0,78
18,5	2,31	237	160	11,1	0,64

Fonte: O próprio autor.

Os resultados obtidos via magnetometria complementam as observações microestruturais apresentadas na seção 4.2.2.3, onde uma aparente alteração no alinhamento físico das partículas ferromagnéticas em função de seu tamanho/morfologia pode ser visualizada.

Esta alteração no grau de textura dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos demonstrou ser controlável, apenas pela seleção das partículas com características adequadas para tal processo.

#### 4.2.3.5 Avaliação do grau de textura via DRX

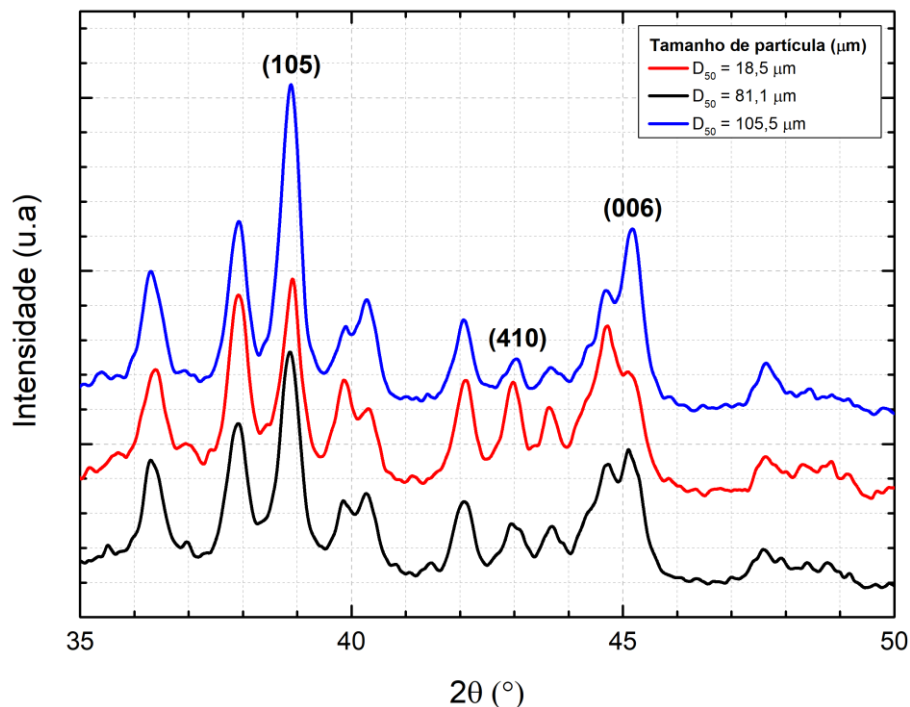
O grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos com cada uma das frações de MQA peneirado foi calculado via DRX, de acordo com a seção 4.2.2.5. a **Figura 44** apresenta os difratogramas das amostras obtidas com o pó fino peneirado ( $<63 \mu\text{m}$ , linha vermelha), pó grosseiro peneirado ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ , linha verde), além da amostra obtida com o pó na condição "como recebido" ( $<150 \mu\text{m}$ , linha azul) e do padrão isotrópico (linha preta).

Quando comparados a amostra obtida com o pó “como recebido” (condição inicial avaliada anteriormente), observa-se no ímã composto obtido com pó grosseiro peneirado (linha verde) um leve aumento da intensidade relativa da reflexão (006), acompanhado de uma redução na intensidade de reflexão de outros planos cristalinos. Este aumento na intensidade relativa da reflexão do plano (006) é característica de um aumento no grau de textura do ímã composto obtido.

No caso do ímã composto obtido com pó fino peneirado (linha vermelha), observa-se uma leve redução na intensidade do plano (006), acompanhada de um aumento de intensidade das reflexões de outros planos cristalinos, caracterizando um decréscimo da textura cristalina desenvolvida. De modo geral, estas alterações do difratograma são muito sutis, uma vez que o grau de alinhamento calculado via magnetometria apresentou variações inferiores a 10%, como apresentado na **Tabela 19**.

De acordo com a Eq.9, o grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) foi estimado e os valores estão sumarizados na **Tabela 19**. Os valores calculados via DRX foram de  $\langle \cos\theta \rangle = 0,82$  ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e  $\langle \cos\theta \rangle = 0,74$  ( $< 63 \mu\text{m}$ ), respectivamente.

**Figura 44:** Difratogramas dos ímãs compostos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL a partir de cada pó de Nd-Fe-B, somente da direção de fácil magnetização.



**Fonte:** O próprio autor.

**Tabela 19:** Grau de alinhamento calculado via magnetometria e Difração de Raios-X, respectivamente, dos ímãs compósitos obtidos.

Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	$\langle \cos \theta \rangle$ - Magnetometria	$\langle \cos \theta \rangle$ - Difração de Raios-X	Desvio (%)
81,1	0,75	0,78	4
105,5	0,78	0,82	5,2
18,5	0,64	0,74	15

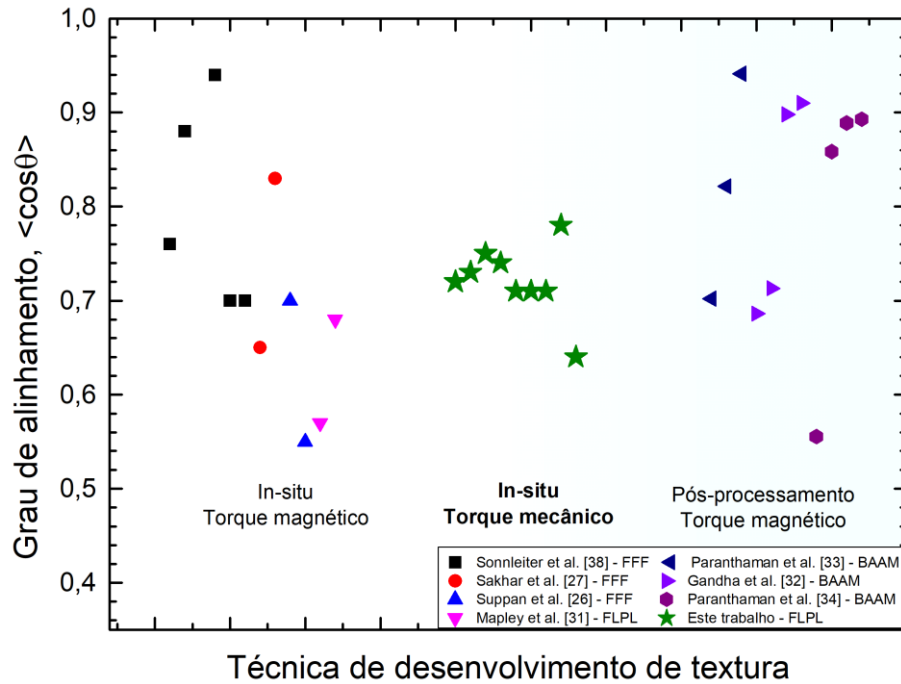
Fonte: O próprio autor.

Apesar dos desvios dos valores absolutos de  $\langle \cos \theta \rangle$  medidos pelas diferentes técnicas, a tendência de variação conforme o tamanho/morfologia de partícula se manteve. Esta variação dos valores medidos via DRX pode se dar em função, principalmente das características da superfície analisada, sendo que a região avaliada pode ser composta por partículas com diferentes características, mesmo após a etapa de seleção via peneiramento.

#### 4.2.3.6 Torque mecânico versus magnético – comparativo entre os métodos de desenvolvimento de textura magnética

A **Figura 45** apresenta os valores de grau de alinhamento ( $\langle \cos \theta \rangle$ ) dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos nesta tese, comparando com outros trabalhos da literatura, que utilizaram tanto o desenvolvimento de textura durante o processo de MA (*in-situ*) quanto a abordagem pós-impressão. Os resultados também estão sumarizados na **Tabela 20**.

**Figura 45:** Grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) de ímãs compósitos anisotrópicos reportados no estado-da-arte, utilizando diferentes métodos de desenvolvimento de textura, em comparação com os resultados obtidos neste trabalho (pontos estrelados).



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 20:** Grau de alinhamento medido via magnetometria ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) de ímãs compósitos anisotrópicos reportados no estado-da-arte, utilizando diferentes métodos de desenvolvimento de textura, em comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Método de texturização	Técnica de MA	Material	Grau de alinhamento $\langle \cos\theta \rangle$	Referência
<i>In-situ</i>	Extrusão de material	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,76 – 0,94	Sonnleitner [28]
<i>In-situ</i>	Extrusão de material	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	0,75	Sonnleitner [28]
<i>In-situ</i>	Extrusão de material	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,96	Huber [30]
<i>In-situ</i>	Extrusão de material	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,70	Suppan [26]
<i>In-situ</i>	Extrusão de material	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	0,60	Suppan [26]
<i>In-situ</i>	Extrusão de material	$\text{SmCo}_5$	0,83	Sarkar [27]

<i>In-situ</i>	Extrusão de material	Nd-Fe-B/Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	0,63	Sarkar [27]
<i>In-situ</i>	Fusão em Leito de Pó	Nd-Fe-B	0,57 – 0,63	Mapley [31]
Pós-processamento	Extrusão de material	Nd-Fe-B/Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	0,71 – 0,91	Gandha [33]
Pós-processamento	Extrusão de material	Nd-Fe-B	0,85 – 0,89	Gandha [32]
Pós-processamento	Extrusão de material	Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	0,70 – 0,94	Gandha [34]
<b><i>In-situ</i></b>	<b>Fusão em Leito de Pó</b>	<b>Nd-Fe-B</b>	<b>0,64 – 0,78</b>	<b>Este trabalho</b>

Fonte: O próprio autor.

Como apresentado na seção 2.5.2, foram reportadas diversas estratégias para o desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos anisotrópicos via Extrusão de Material, durante ou pós-processamento. O uso de um torque magnético para orientação das partículas ferromagnéticas, entretanto, apresenta algumas limitações sob alguns aspectos.

O primeiro ponto é a necessidade de integrar uma fonte de campo magnético ao arranjo experimental, no caso dos processos “*in-situ*”, de modo a fornecer um campo magnético homogêneo em uma determinada área ou volume. Como apresentado, esta fonte de campo magnético pode ser um substrato composto por um ímã permanente sinterizado [28,30] ou um arranjo de ímãs permanentes integrado ao equipamento de impressão [26,27].

O uso de um ímã permanente como substrato apresenta a desvantagem de que o campo magnético produzido é homogêneo em apenas uma pequena região, limitando as dimensões do ímã compósito a ser fabricado (em termos de volume), bem como a complexidade geométrica e precisão dimensional [28,30].

Já em relação ao processo de texturização pós-fabricação (*post-processing*), o principal fator limitante o comprometimento da geometria do ímã fabricado, como reportado [32–34]. Apesar do elevado nível de texturização desenvolvido em ímãs compósitos a base de Nd-Fe-B (acima de  $\langle \cos\theta \rangle = 0,90$ ), as características geométricas dos ímãs compósitos fabricados são comprometidas.

Devido ao aquecimento do sistema ligante até temperaturas acima da  $T_f$  sob campo magnético externo, a viscosidade do polímero é reduzida expressivamente e movimento das partículas ferromagnéticas de acordo com o campo magnético externo é facilitado. Entretanto, neste ponto, o ligante perde sua função de reter a geometria [32–34].

Outro ponto é que este método também apresenta limitações quanto ao dimensional (volume) do ímã composto a ser utilizado, que também fica limitado à uma área (ou volume) onde o campo externo é homogêneo [32–34].

No caso do processo FLPL, a magnetização do leito de pó reportada por [31], demonstrou ser desafiadora por diversos motivos. Além da complexidade de integração de uma bobina a um equipamento de FLPL preexistente, a magnetização das partículas soltas demonstrou ser pouco eficiente em combinar complexidade geométrica com desenvolvimento de textura. Ao magnetizar o leito de pó, campos externos de baixa magnitude ( $H = 20 \text{ mT}$ ) são suficientes para causar distorções na cama de pó, promovendo a aglomeração das partículas ferromagnéticas em *clusters*, de modo a criar vazios que não são eliminados pelo ligante [31].

No presente trabalho, o método de orientação física das partículas utilizando um torque mecânico ao invés de um magnético foi apresentado. Este método baseia-se em explorar a morfologia das partículas magnéticas anisotrópicas, de modo a criar textura em uma dada direção. A matéria-prima utilizada (MQA-38-14) apresenta dois elementos básicos, necessários para o desenvolvimento de textura por esta estratégia: anisotropia de forma e cristalográfica. A morfologia das partículas utilizadas é classificada como elipsoidal, cuja razão de aspecto permite exercer um torque sobre estas e orientá-las fisicamente [41].

O segundo elemento é a anisotropia magnetocristalina uniaxial que estas partículas apresentam. O eixo de fácil magnetização dos grãos nanocristalinos estão orientados na mesma direção, distribuídos perpendicularmente ao maior eixo geométrico de cada uma das partículas. Essa relação de orientação entre anisotropia de forma e cristalográfica permite que, ao orientar as partículas em um determinado sentido, desenvolve-se textura na direção perpendicular [40].

A partir desta estratégia, foi possível obter ímãs compostos anisotrópicos com grau de textura médio  $\langle \cos\theta \rangle = 0,74$ , independentemente da composição da carga de impressão ou da estratégia de construção explorada neste trabalho. Além disso, foi possível alterar o grau de textura desenvolvido apenas selecionando partículas com diferentes tamanhos/morfologias. Utilizando partículas mais grosseiras e anisotrópicas em termos de morfologia, o grau de alinhamento foi ampliado para  $\langle \cos\theta \rangle = 0,78$ . Quando comparados com trabalhos semelhantes da literatura, que utilizam o método *in-situ* aplicado a FLPL, estes valores são 24% superiores àqueles reportados por Mapley [31].

Outro aspecto importante a ser considerado é que, a partir deste método, foi possível desenvolver textura evitando distorções geométricas, como reportado na maior parte dos trabalhos citados. O fato de não fazer uso de um torque magnético, seja durante ou após o

processo de impressão, os problemas associados a este método relacionados à geometria dos ímãs obtidos foram eliminados.

O conjunto de resultados apresentados mostram que o método apresentado se mostrou vantajoso sob diversos aspectos reportados no estado-da-arte, podendo ser combinado com algum dos processos de desenvolvimento de textura apresentados e ampliar o grau de textura dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos.

## 5 CONCLUSÕES

A presente tese de doutorado foi realizada contemplando duas frentes de investigação, com o objetivo principal de maximizar os valores de remanência ( $J_r$ ), e conseqüentemente os valores de produto-energia máximo ( $((BH)_{max})$ ) de ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL. A primeira frente avalia a influência dos valores de velocidade de varredura (LS), bem como da fração de ligante polimérico utilizada em cargas de impressão para Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL) de ímãs compósitos de Nd-Fe-B. A segunda frente de investigação abordou o desenvolvimento de textura magnética de ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL, utilizando torque mecânico como método de orientação das partículas magnéticas anisotrópicas.

Na primeira parte da presente tese, foi investigada a influência dos valores de velocidade de varredura (LS), bem como a fração de ligante polimérico utilizada na carga de impressão, na porosidade final de ímãs compósitos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL. Para tal, foram utilizados diferentes valores de LS (variando entre 600 e 1400 mm/s) e de fração volumétrica de ligante utilizada na carga de impressão (PA12, variando entre 36 e 45% em volume) para a obtenção de ímãs compósitos de Nd-Fe-B. A otimização do processamento a *laser* com base nestas duas variáveis possibilitou a obtenção de ímãs compósitos com densidade geométrica máxima de  $\rho = 4,57 \text{ g/cm}^3$ , o que representa 5% de porosidade. Estes resultados figuram como os maiores valores obtidos por esta técnica de Manufatura Aditiva (MA).

As análises microestruturais revelaram que, valores de LS elevados (acima de 600 mm/s), a densidade de energia depositada sobre a superfície do leito de pó é insuficiente para promover a sinterização completa do ligante, resultando na obtenção de ímãs com porosidade elevada (36% de porosidade). Além disso, também mostraram que a fração volumétrica de ligante exerce papel fundamental sobre a eliminação da porosidade, de modo a formar uma matriz contínua quando a fração de PA12 é igual ou superior a 40% em volume. A partir da combinação entre LS e fração de ligante adequados, foi possível aumentar em 46% os valores de densidade dos ímãs compósitos obtidos.

A otimização descrita acima promoveu um aumento de 13% nos valores absolutos de remanência dos ímãs compósitos obtidos, partindo de  $J_r = 363 \text{ mT}$  (36% vol. PA12, LS = 600 mm/s) para  $J_r = 410 \text{ mT}$  (40% vol. PA12, LS = 600 mm/s). Em termos de produto-energia máximo, foi possível aumentar em 24% tais valores, de  $((BH)_{max}) = 21,6 \text{ kJ/m}^3$  para  $((BH)_{max}) = 26,5 \text{ kJ/m}^3$ , na mesma ordem.



Na segunda etapa deste trabalho, foi avaliado o potencial do alinhamento físico de partículas anisotrópicas de Nd-Fe-B, utilizando um torque mecânico, como método de desenvolvimento de textura magnética em ímãs compósitos anisotrópicos obtidos via FLPL. Desta forma, o pó magnético de Nd-Fe-B da classe MQA foi utilizado como matéria-prima para a FLPL de ímãs compósitos. Inicialmente, o pó de Nd-Fe-B foi utilizado na condição “como recebido”, cujo tamanho de partícula era  $<150 \mu\text{m}$ . A partir deste pó, foram produzidas 6 cargas para impressão, com fração de PA12 variável entre 35 e 60% em volume, e processadas via FLPL em ímãs compósitos anisotrópicos.

Análises microestruturais via MEV revelaram que as partículas de MQA adquirem uma orientação preferencial, no sentido de espalhamento da carga de impressão, que independe da fração de ligante utilizada. O torque mecânico exercido durante a construção das camadas individuais dos ímãs compósitos é suficiente para alinhar mecanicamente as partículas de Nd-Fe-B em uma direção preferencial. As partículas de MQA possuem morfologia cuja razão de aspecto é alta (alongada/elipsoidal), permitindo o alinhamento físico na condição explorada. Além do mais, perpendicularmente ao maior eixo geométrico de cada partícula está distribuído o eixo de fácil magnetização dos grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , permitindo o desenvolvimento de textura magnética.

As análises de magnetometria realizadas em diferentes direções nos ímãs compósitos obtidos revelaram que a textura magnética se desenvolve no sentido de construção (eixo  $z$ ), em consonância com as observações microestruturais. Deste modo, os valores médios de remanência medidos na direção do eixo  $z$  e perpendicular a este são  $J_r^{\text{fácil}} = 344 \text{ mT}$  e  $J_r^{\text{difícil}} = 190 \text{ mT}$ , respectivamente. Estes valores representam um grau de alinhamento médio de  $\langle \cos\theta \rangle = 0,74$ . De forma complementar, o cálculo do grau de alinhamento de acordo com o método de Herbst e Tracy foi realizado, revelando  $\langle \cos\theta \rangle = 0,78$ , convergindo com as medidas de propriedades magnéticas.

As observações via MEV do pó MQA mostraram que, a morfologia das partículas de Nd-Fe-B varia de acordo com o tamanho de partícula, sendo as mais grosseiras com um aspecto alongado mais pronunciado, e as mais finas de morfologia menos alongada. Desta forma, o grau de textura dos ímãs anisotrópicos obtidos poderia ser alterado em função do tamanho/morfologia das partículas utilizadas. De modo a avaliar a influência do tamanho/morfologia de partícula, o pó MQA foi peneirado em duas frações, sendo uma fração

grosseira ( $150 < x < 63 \mu\text{m}$ ) e outra fração fina ( $< 63 \mu\text{m}$ ). Cada uma das frações foi utilizada como matéria-prima para FLPL, misturada com 45% em vol. de ligante e processada via *laser*.

A microestrutura dos ímãs anisotrópicos de Nd-Fe-B obtidos nesta etapa apresentou a mesma característica observada anterior, onde as partículas de MQA se orientam no sentido de espalhamento. Este alinhamento físico das partículas é melhor observado quando partículas grosseiras são utilizadas em relação as mais finas. Medidas de magnetometria revelaram que, ao selecionar partículas mais grosseiras e mais suscetíveis ao alinhamento mecânico, o grau de alinhamento é ampliado, passando de  $\langle \cos\theta \rangle = 0,75$  para  $\langle \cos\theta \rangle = 0,78$ . Ao utilizar partículas mais finas, e em teoria, menos suscetíveis a este método, o grau de alinhamento foi reduzido para  $\langle \cos\theta \rangle = 0,63$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. M. Goodenough, F. Wall, and D. Merriman, “The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations,” *Nat. Resour. Res.*, vol. 27, no. 2, pp. 201–216, Apr. 2018, doi: 10.1007/s11053-017-9336-5.
- [2] J. Ormerod, “Permanent magnet markets and applications,” in *Modern Permanent Magnets*, Elsevier, 2022, pp. 403–434.
- [3] A. H. King and R. G. Eggert, “Critical materials for permanent magnets,” in *Modern Permanent Magnets*, Elsevier, 2022, pp. 343–370.
- [4] H. Nakamura, “The current and future status of rare earth permanent magnets,” *Scr. Mater.*, vol. 154, pp. 273–276, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.11.010.
- [5] J. M. D. Coey, “Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets,” *Engineering*, vol. 6, no. 2, pp. 119–131, 2020, doi: 10.1016/j.eng.2018.11.034.
- [6] K. Miura, M. Itoh, and K.-I. Machida, “Extraction and recovery characteristics of Fe element from Nd–Fe–B sintered magnet powder scrap by carbonylation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 466, no. 1–2, pp. 228–232, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.11.013.
- [7] M. Itoh, K. Miura, and K. Machida, “Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH<sub>4</sub>Cl,” *J. Alloys Compd.*, vol. 477, no. 1–2, pp. 484–487, May 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.10.036.
- [8] J. J. Croat, “Compression bonded NdFeB permanent magnets,” in *Modern Permanent Magnets*, Elsevier, 2022, pp. 169–208.
- [9] T. Schliesch, “Injection molded permanent magnets,” in *Modern Permanent Magnets*, Elsevier, 2022, pp. 209–250.
- [10] C. Huber *et al.*, “3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 16, p. 162401, Oct. 2016, doi: 10.1063/1.4964856.
- [11] M. P. Paranthaman *et al.*, “Binder Jetting: A Novel NdFeB Bonded Magnet Fabrication Process,” *JOM*, vol. 68, no. 7, pp. 1978–1982, Jul. 2016, doi: 10.1007/s11837-016-1883-4.
- [12] F. Yang, X. Zhang, Z. Guo, S. Ye, Y. Sui, and A. A. Volinsky, “3D printing of NdFeB bonded magnets with SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> addition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 779, pp. 900–907, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.335.
- [13] L. Li *et al.*, “A novel method combining additive manufacturing and alloy infiltration for NdFeB bonded magnet fabrication,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 438, pp. 163–167, Sep. 2017, doi:

- 10.1016/j.jmmm.2017.04.066.
- [14] J. Tian, Z. Tang, Z. Zuo, D. Pan, and S. Zhang, “Architecturing high magnetic properties of NdFeB/SmFeN hybrid magnets,” *Mater. Lett.*, vol. 105, pp. 87–89, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.04.081.
- [15] B. G. Compton *et al.*, “Direct-write 3D printing of NdFeB bonded magnets,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 33, no. 1, pp. 109–113, Jan. 2018, doi: 10.1080/10426914.2016.1221097.
- [16] C. Huber *et al.*, “3D Printing of Polymer-Bonded Rare-Earth Magnets With a Variable Magnetic Compound Fraction for a Predefined Stray Field,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 9419, Aug. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-09864-0.
- [17] J. Jaćimović *et al.*, “Net Shape 3D Printed NdFeB Permanent Magnet,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 19, no. 8, p. 1700098, Aug. 2017, doi: 10.1002/adem.201700098.
- [18] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, and M. Khorasani, “Development of Additive Manufacturing Technology,” in *Additive Manufacturing Technologies*, Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 23–51.
- [19] A. B. Baldissera, P. Pavez, P. A. P. Wendhausen, C. H. Ahrens, and J. M. Mascheroni, “Additive Manufacturing of Bonded Nd–Fe–B—Effect of Process Parameters on Magnetic Properties,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 53, no. 11, pp. 1–4, Nov. 2017, doi: 10.1109/TMAG.2017.2715722.
- [20] J. A. B. Engerhoff *et al.*, “Additive manufacturing of Sm-Fe-N magnets,” *J. Rare Earths*, vol. 37, no. 10, pp. 1078–1082, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jre.2019.04.012.
- [21] M. Mapley, J. P. Pauls, G. Tansley, A. Busch, and S. D. Gregory, “Selective laser sintering of bonded magnets from flake and spherical powders,” *Scr. Mater.*, vol. 172, pp. 154–158, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.07.029.
- [22] M. Röhrig, R. G. T. Fim, R. N. de Faria, C. C. Plá Cid, C. H. Ahrens, and P. Wendhausen, “Laser Powder Bed Fusion of Sm-Fe-N Bonded Magnets Employing Flake Powders,” *3D Print. Addit. Manuf.*, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1089/3dp.2021.0228.
- [23] K. Schäfer, T. Braun, S. Riegg, J. Musekamp, and O. Gutfleisch, “Polymer-bonded magnets produced by laser powder bed fusion: Influence of powder morphology, filler fraction and energy input on the magnetic and mechanical properties,” *Materials Research Bulletin*, vol. 158. 2023, doi: 10.1016/j.materresbull.2022.112051.
- [24] M. Röhrig *et al.*, “On the feasibility of using Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> powders obtained via HDDR process for laser powder bed fusion of bonded permanent magnets,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 565, no. November 2022, 2023, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.170273.
- [25] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, and M. Khorasani, “Powder Bed Fusion,” in *Additive Manufacturing Technologies*, Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 125–170.
- [26] M. Suppan *et al.*, “In-situ alignment of 3D printed anisotropic hard magnets,” *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 10–15, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-20669-8.

- [27] A. Sarkar, M. A. Somashekara, M. P. Paranthaman, M. Kramer, C. Haase, and I. C. Nlebedim, "Functionalizing magnet additive manufacturing with in-situ magnetic field source," *Addit. Manuf.*, vol. 34, no. May, p. 101289, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101289.
- [28] K. Sonnleitner *et al.*, "3D printing of polymer-bonded anisotropic magnets in an external magnetic field and by a modified production process," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, no. 9, pp. 3–8, 2020, doi: 10.1063/1.5142692.
- [29] A. Sarkar, M. P. Paranthaman, and I. C. Nlebedim, "In-situ magnetic alignment model for additive manufacturing of anisotropic bonded magnets," *Addit. Manuf.*, vol. 46, no. February, p. 102096, 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102096.
- [30] C. Huber, S. Cano, I. Teliban, S. Schuschnigg, M. Groenefeld, and D. Suess, "Polymer-bonded anisotropic SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> filaments for fused filament fabrication," *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 6, 2020, doi: 10.1063/1.5139493.
- [31] M. C. Mapley, G. Tansley, J. P. Pauls, S. D. Gregory, and A. Busch, "Selective laser sintering of bonded anisotropic permanent magnets using an in situ alignment fixture," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 27, no. 4, pp. 735–740, 2021, doi: 10.1108/RPJ-09-2020-0220.
- [32] K. Gandha, I. C. Nlebedim, V. Kunc, E. Lara-Curzio, R. Fredette, and M. P. Paranthaman, "Additive manufacturing of highly dense anisotropic Nd–Fe–B bonded magnets," *Scr. Mater.*, vol. 183, pp. 91–95, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.012.
- [33] K. Gandha *et al.*, "Additive manufacturing of anisotropic hybrid NdFeB–SmFeN nylon composite bonded magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 467, pp. 8–13, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.07.021.
- [34] K. Gandha *et al.*, "3D printing of anisotropic Sm–Fe–N nylon bonded permanent magnets," *Eng. Reports*, vol. 3, no. 12, pp. 3–9, 2021, doi: 10.1002/eng2.12478.
- [35] H. Chen, W. Zhu, H. Tang, and W. Yan, "Oriented structure of short fiber reinforced polymer composites processed by selective laser sintering: The role of powder-spreading process," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 163, no. February, p. 103703, 2021, doi: 10.1016/j.ijmactools.2021.103703.
- [36] M. Doser, V. Panchanathan, and R. K. Mishra, "Pulverizing anisotropic rapidly solidified Nd–Fe–B materials for bonded magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 10, pp. 6603–6605, Nov. 1991, doi: 10.1063/1.349871.
- [37] L. J. Eshelman, K. A. Young, V. Panchanathan, and J. J. Croat, "Properties of Nd–Fe–B anisotropic powder prepared from rapidly solidified materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 5293–5295, Nov. 1988, doi: 10.1063/1.342396.
- [38] V. Panchanathan, A. T. McMullen, J. J. Croat, M. Doser, and R. W. Ribitch, "Properties of bonded anisotropic magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 10, pp. 6465–6467, Nov. 1991, doi: 10.1063/1.349932.

- [39] R. K. Mishra, E. G. Brewer, and R. W. Lee, "Grain growth and alignment in hot deformed Nd-Fe-B magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 8, pp. 3528–3530, Apr. 1988, doi: 10.1063/1.340731.
- [40] R. Lee, E. Brewer, and N. Schaffel, "Processing of Neodymium-Iron-Boron melt-spun ribbons to fully dense magnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 21, no. 5, pp. 1958–1963, Sep. 1985, doi: 10.1109/TMAG.1985.1064031.
- [41] M. Schümann, D. Y. Borin, S. Huang, G. K. Auernhammer, R. Müller, and S. Odenbach, "A characterisation of the magnetically induced movement of NdFeB-particles in magnetorheological elastomers," *Smart Mater. Struct.*, vol. 26, no. 9, 2017, doi: 10.1088/1361-665X/aa788a.
- [42] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [43] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Boston, MA: Springer US, 1991.
- [44] P. Grünberg and D. E. Bürgler, "Metallic Multilayers: Discovery of Interlayer Exchange Coupling and GMR," in *Handbook of Spintronics*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2015, pp. 1–16.
- [45] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 1. 1991.
- [46] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. 2010.
- [47] M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, "Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 291–433, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00002-X.
- [48] R. Skomski and D. J. Sellmyer, "Anisotropy of rare-earth magnets," *J. Rare Earths*, vol. 27, no. 4, pp. 675–679, Aug. 2009, doi: 10.1016/S1002-0721(08)60314-2.
- [49] G. van der Laan, "Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 14, pp. 3239–3253, Apr. 1998, doi: 10.1088/0953-8984/10/14/012.
- [50] K. Honda and S. Saitô, "On K. S. Magnet Steel," *Phys. Rev.*, vol. 16, no. 6, pp. 495–500, Dec. 1920, doi: 10.1103/PhysRev.16.495.
- [51] T. Mishima, "Magnetic Properties of Iron-Nickel-Aluminum Alloys," *OHM*, vol. 346, 1932.
- [52] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, and G. W. van Oosterhout, "Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials," *Phys. Rev.*, vol. 86, no. 3, pp. 424–425, May 1952, doi: 10.1103/PhysRev.86.424.2.
- [53] J. M. D. Coey, *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*. Dublin: Oxford University Press, 1996.
- [54] G. Hoffer and K. Strnat, "Magnetocrystalline anisotropy of YCo<sub>5</sub> and Y<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 2, no. 3, pp. 487–489, Sep. 1966, doi: 10.1109/TMAG.1966.1065873.
- [55] W. A. J. J. Velge and K. H. J. Buschow, "Magnetic and Crystallographic Properties of Some Rare Earth Cobalt Compounds with CaZn<sub>5</sub> Structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 3, pp. 1717–

- 1720, Feb. 1968, doi: 10.1063/1.1656420.
- [56] M. G. Benz and D. L. Martin, “COBALT-SAMARIUM PERMANENT MAGNETS PREPARED BY LIQUID PHASE SINTERING,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 176–177, Aug. 1970, doi: 10.1063/1.1653354.
- [57] R. K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, A. Fukuno, and T. Ojima, “Microstructure and properties of step aged rare earth alloy magnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 3, pp. 2517–2519, Mar. 1981, doi: 10.1063/1.328987.
- [58] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, “High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 1, pp. 148–149, Jan. 1984, doi: 10.1063/1.94584.
- [59] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, “Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 2078–2082, 1984, doi: 10.1063/1.333571.
- [60] Y. M. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, “No Title,” *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 2083, 1984.
- [61] J. M. D. Coey, J. F. Lawler, H. Sun, and J. E. M. Allan, “Nitrogenation of  $R_2Fe_{17}$  compounds:  $R$  = rare earth,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 5, pp. 3007–3010, Mar. 1991, doi: 10.1063/1.348614.
- [62] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, “Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 2078–2082, Mar. 1984, doi: 10.1063/1.333571.
- [63] M. Sagawa and Y. Une, “The status of sintered NdFeB magnets,” in *Modern Permanent Magnets*, Elsevier, 2022, pp. 135–168.
- [64] C. Okada, Y. Miyake, K. Yamamoto, and T. Shibamoto, “Development of New Production Method (Strip-Casting Method) for Rare-Earth Magnetic Alloys,” *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 55, no. 7, pp. 517–521, 2008, doi: 10.2497/jjspm.55.517.
- [65] P. J. McGuinness, I. R. Harris, E. Rozendaal, J. Ormerod, and M. Ward, “The production of a Nd-Fe-B permanent magnet by a hydrogen decrepitation/attritor milling route,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 11, pp. 4107–4110, Nov. 1986, doi: 10.1007/BF02431659.
- [66] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, “Introduction and Basic Principles,” in *Additive Manufacturing Technologies*, New York, NY: Springer New York, 2015, pp. 1–18.
- [67] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, “Generalized Additive Manufacturing Process Chain,” in *Additive Manufacturing Technologies*, New York, NY: Springer New York, 2015, pp. 43–61.
- [68] W. Gao *et al.*, “The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering,” *Comput. Des.*, vol. 69, pp. 65–89, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.cad.2015.04.001.
- [69] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, “Powder Bed Fusion Processes,” in *Additive Manufacturing Technologies*, New York, NY: Springer New York, 2015, pp. 107–145.

- [70] P. Peyre, Y. Rouchausse, D. Defauchy, and G. Régnier, “Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering (SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 225, pp. 326–336, 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.04.030.
- [71] L. Haferkamp *et al.*, “The Influence of Particle Shape, Powder Flowability, and Powder Layer Density on Part Density in Laser Powder Bed Fusion,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 3, p. 418, Mar. 2021, doi: 10.3390/met11030418.
- [72] P. K. Venuvinod and W. Ma, “Selective Laser Sintering (SLS),” in *Rapid Prototyping*, Boston, MA: Springer US, 2004, pp. 245–277.
- [73] B. Van der Schueren and J. P. Kruth, “Powder deposition in selective metal powder sintering,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 1, no. 3, pp. 23–31, 1995, doi: 10.1108/13552549510094241.
- [74] L. T. Quispe, M. Röhrig, J. L. Monteiro, L. U. Lopes, and P. A. Wendhausen, “Fast experimental estimation of texture distribution and alignment degree in permanent magnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 16, 2020, doi: 10.1063/5.0028005.
- [75] J. F. Herbst and J. C. Tracy, “On estimating remanent magnetization from x-ray pole figure data,” *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 6, pp. 4283–4284, 1979, doi: 10.1063/1.326462.
- [76] P. Karimi, T. Raza, J. Andersson, and L.-E. Svensson, “Influence of laser exposure time and point distance on 75- $\mu$ m-thick layer of selective laser melted Alloy 718,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 94, no. 5–8, pp. 2199–2207, Feb. 2018, doi: 10.1007/s00170-017-1019-1.
- [77] S. J. Wolff *et al.*, “Experimentally validated predictions of thermal history and microhardness in laser-deposited Inconel 718 on carbon steel,” *Addit. Manuf.*, vol. 27, pp. 540–551, May 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.03.019.
- [78] Z. Y. Liu, C. Li, X. Y. Fang, and Y. B. Guo, “Energy Consumption in Additive Manufacturing of Metal Parts,” *Procedia Manuf.*, vol. 26, pp. 834–845, 2018, doi: 10.1016/j.promfg.2018.07.104.
- [79] J. Williams, D. Miller, and C. Deckard, “Andrew Number , Scan Rate and Spot Size,” pp. 549–558.
- [80] J. P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, and M. Rombouts, “Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 11, no. 1, pp. 26–36, 2005, doi: 10.1108/13552540510573365.
- [81] A. Jansson and L. Pejryd, “Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering,” *Addit. Manuf.*, vol. 9, pp. 7–13, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.addma.2015.12.003.
- [82] R. B. Floersheim, G. Hou, and K. Firestone, “CFPC material characteristics and SLS prototyping process,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 15, no. 5, pp. 339–345, Sep. 2009, doi: 10.1108/13552540910993860.
- [83] S. Arai, S. Tsunoda, A. Yamaguchi, and T. Ougizawa, “Effects of short-glass-fiber content on



- material and part properties of poly(butylene terephthalate) processed by selective laser sintering,” *Addit. Manuf.*, vol. 21, pp. 683–693, May 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.019.
- [84] C. Badini, E. Padovano, R. De Camillis, V. G. Lambertini, and M. Pietroluongo, “Preferred orientation of chopped fibers in polymer-based composites processed by selective laser sintering and fused deposition modeling: Effects on mechanical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 38, p. 49152, Oct. 2020, doi: 10.1002/app.49152.
- [85] W. Fernengel, A. Lehnert, M. Katter, W. Rodewald, and B. Wall, “Examination of the degree of alignment in sintered Nd-Fe-B magnets by measurements of the remanent polarizations,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 157–158, pp. 19–20, May 1996, doi: 10.1016/0304-8853(95)01066-1.
- [86] D. Givord, A. Liénard, R. P. de la Bâthie, P. Tenaud, and T. Viadieu, “Determination of the Degree of Crystallites Orientation in Permanent Magnets by X-Ray Scattering and Magnetic Measurements,” *Le J. Phys. Colloq.*, vol. 46, no. C6, pp. C6-313-C6-317, Sep. 1985, doi: 10.1051/jphyscol:1985656.

## APÊNDICE A – CÁLCULO DO GRAU DE ALINHAMENTO ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise quantitativa do grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) de ímãs permanentes utilizando a técnica de Difração por Raios-X (DRX) foi descrita primeiro por Givord [86]. A distribuição estatística do alinhamento dos grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  foi realizada a partir da relação entre as intensidades das reflexões de planos ( $hkl$ ) de uma amostra anisotrópica (com um certo grau de textura) e uma amostra livre de textura (isotrópica).

Essa relação entre intensidades das reflexões de planos ( $hkl$ ) versus o ângulo que estes formam com a direção de fácil magnetização da estrutura cristalina da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (neste caso, os planos  $(00l)$  permitem o cálculo de textura de uma determinada amostra [86].

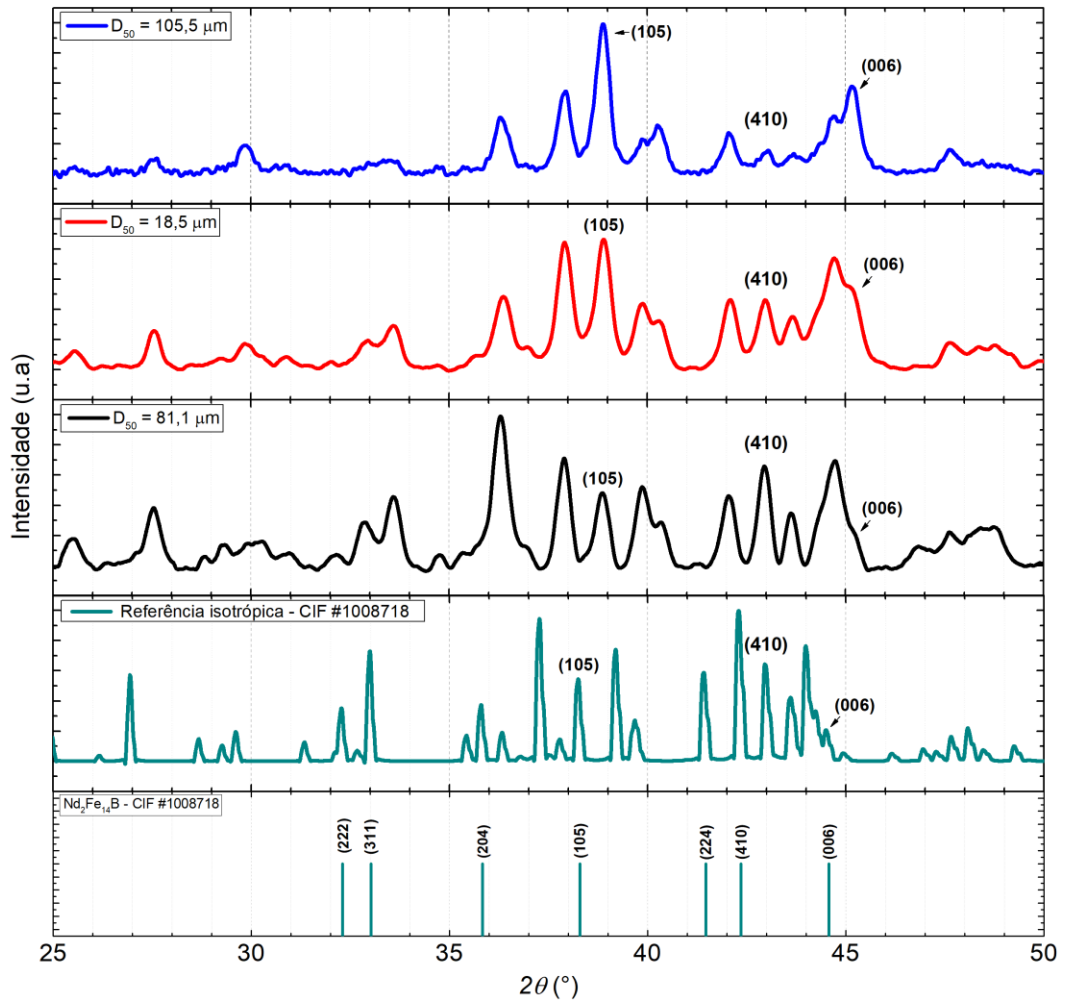
### Método de cálculo do grau de alinhamento ( $\langle \cos\theta \rangle$ )

As Tabelas 1, 2 e 3 do Apêndice resumizam as intensidades relativas (normalizadas) das reflexões ( $hkl$ ) da amostra isotrópica ( $I_0$ ) e dos ímãs compósitos anisotrópicos ( $I$ ) obtidos com cada um dos póis, como descrito na seção 4.2.3, além da relação ( $I/I_0$ ), respectivamente. Como padrão isotrópico (sem textura), foi utilizada uma referência da literatura (CIF #1008718).

A normalização dos difratogramas se dá utilizando a intensidade absoluta da reflexão mais intensa em cada uma das amostras. No caso de uma amostra isotrópica (sem textura), a reflexão  $(410)$  é a mais intensa, sendo esta utilizada na normalização dos difratogramas. Já no caso de uma amostra anisotrópica, a reflexão mais de maior intensidade é a  $(105)$ .

Uma vez que cada um dos difratogramas esteja normalizado, a relação ( $I/I_0$ ) pode ser calculada. Ou seja, a intensidade relativa de cada uma das reflexões ( $hkl$ ) das amostras anisotrópicas ( $I$ ) é dividida pela intensidade relativa do padrão isotrópico ( $I_0$ ). Após esta etapa, a relação ( $I/I_0$ ) é expressa graficamente em função do ângulo ( $\Psi$ ) em que cada um dos respectivos planos cristalinos ( $hkl$ ) forma com o eixo de fácil magnetização da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (eixo  $c$ ). No caso da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , as informações cristalográficas estão amplamente difundidas na literatura, onde tais valores podem ser consultados (vide CIF#1008718).

**Figura 46:** Difratogramas dos ímãs compostos de Nd-Fe-B obtidos via FLPL a partir de cada pó de Nd-Fe-B, na direção perpendicular ao plano de espalhamento da carga de impressão (eixo de fácil magnetização).



**Tabela 21:** Planos cristalográficos e seus respectivos ângulos formados com o eixo c da estrutura cristalina  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\Psi$ ), intensidades de reflexão dos planos cristalográficos da amostra isotrópica ( $I_0$ ) e do ímã composto anisotrópico ( $I$ ) utilizando o pó  $D_{50} = 81,1 \mu\text{m}$ .

Plano	Ângulo com o eixo c, $\Psi$ (°)	$I_0$ (%)	$I$ (%)	$(I/I_0) \cdot 100$ (%)
(006)	0	19,95679	61,14805	306,40223
(105)	15	54,38867	100	183,86182
(204)	35	36,1466	49,56946	137,1345
(224)	45	59,63836	36,41456	61,05896
(222)	64	33,15985	17,38393	52,42463

(311)	78	71,89218	18,14651	25,24128
(410)	90	100	34,80878	34,80878

**Tabela 22:** Planos cristalográficos e seus respectivos ângulos formados com o eixo c da estrutura cristalina  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\Psi$ ), intensidades de reflexão dos planos cristalográficos da amostra isotrópica ( $I_0$ ) e do ímã compósito anisotrópico (I) utilizando o pó  $D_{50} = 18,5 \mu\text{m}$ .

Plano	Ângulo com o eixo c, $\Psi$ (°)	$I_0$ (%)	I (%)	$(I/I_0)*100$ (%)
(006)	0	19,95679	53,5809	268,48456
(105)	15	54,38867	100	183,86182
(204)	35	36,1466	50,44841	139,56613
(224)	45	59,63836	51,24354	85,92379
(222)	64	33,15985	24,07355	72,59849
(311)	78	71,89218	34,4468	47,91453
(410)	90	100	34,80878	34,80878

**Tabela 23:** Tabela 24: Planos cristalográficos e seus respectivos ângulos formados com o eixo c da estrutura cristalina  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\Psi$ ), intensidades de reflexão dos planos cristalográficos da amostra isotrópica ( $I_0$ ) e do ímã compósito anisotrópico (I) utilizando o pó  $D_{50} = 105,5 \mu\text{m}$ .

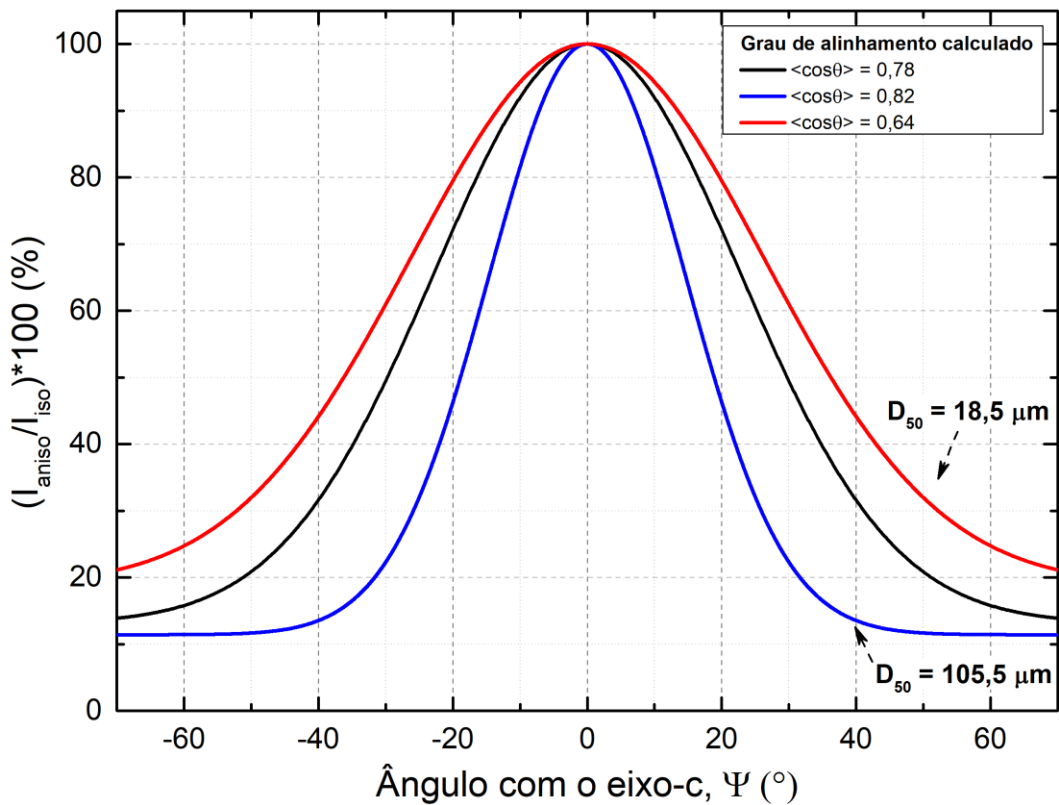
Plano	Ângulo com o eixo c, $\Psi$ (°)	$I_0$ (%)	I (%)	$(I/I_0)*100$ (%)
(006)	0	19,95679	58,63703	293,81995
(105)	15	54,38867	100	183,86182
(204)	35	36,1466	37,60247	104,02768
(224)	45	59,63836	33,61245	56,36045
(222)	64	33,15985	5,17336	15,60128
(311)	78	71,89218	10,08192	14,02367
(410)	90	100	28,49605	28,49605

Em seguida, para cada plano ( $hkl$ ), a relação  $I/I_0$  é expressa graficamente em função de  $\Psi$  e ajustada graficamente para uma distribuição Gaussiana ( $f(\theta)$ ) [75,86], como apresentado na **Figura 47**. O grau de alinhamento pode ser calculado a partir da integração da função Gaussiana, no intervalo de  $0 - 90^\circ$ , de acordo com a Equação 1:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi} f(\theta) \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^{\pi} f(\theta) \sin\theta d\theta}$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e a direção de orientação utilizada. Os valores de  $\langle \cos\theta \rangle$  calculados estão sumarizados na Tab. 4.

**Figura 47:** Distribuição gaussiana da relação  $(I/I_0)$  dos ímãs compósitos anisotrópicos obtidos via FLPL para cada tamanho de partícula.



Fonte: O próprio autor.

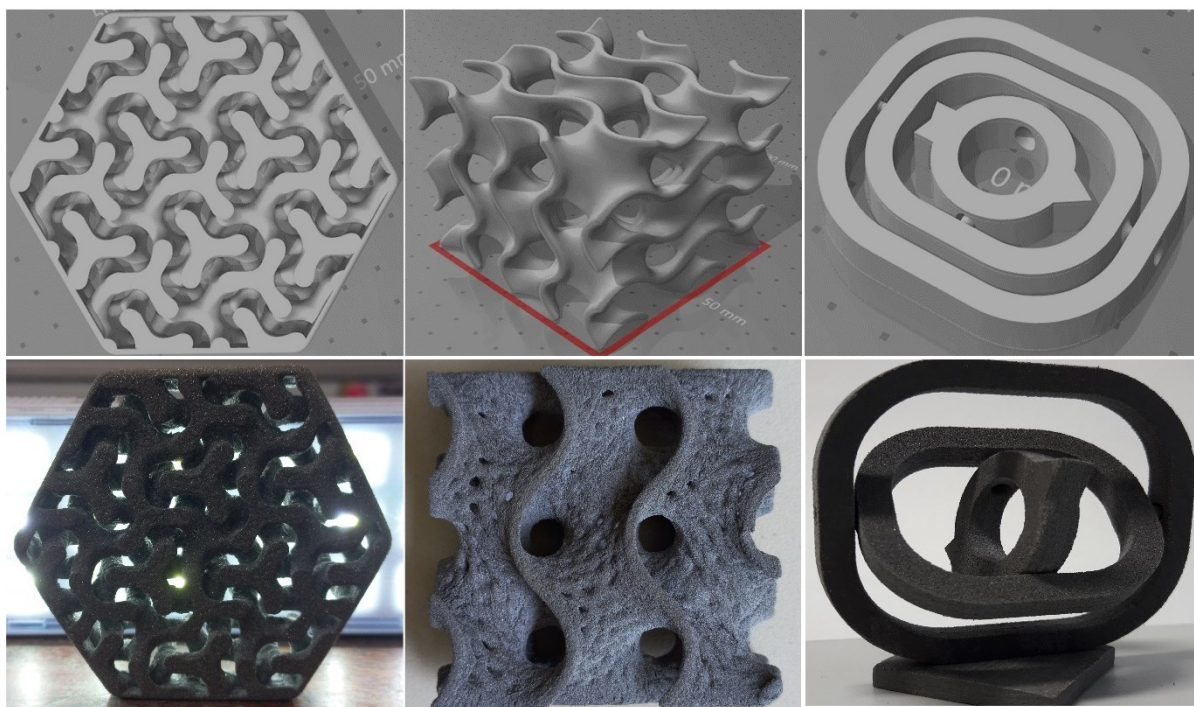
**Tabela 25:** Grau de alinhamento calculado a partir das medidas de magnetometria e de Difração de Raios-X para os ímãs compósitos anisotrópicos utilizando pós com diferentes tamanhos médio de partícula.

Tamanho médio de partícula, $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\langle \cos\theta \rangle$ - Magnetometria	$\langle \cos\theta \rangle$ - Difração de Raios-X	Desvio (%)
$D_{50} = 81,1 \mu\text{m}$	0,75	0,78	4
$D_{50} = 105,5 \mu\text{m}$	0,78	0,82	5
$D_{50} = 18,5 \mu\text{m}$	0,64	0,74	15

Em uma amostra anisotrópica, com elevado grau de texturização, a curva Gaussiana apresentada na Fig. 2 tende ao estreitamento. À medida que o grau de textura reduz, observa-se o alargamento da curva.

## APÊNDICE B – FIGURAS SUPLEMENTARES – EXEMPLO DE ÍMÃS COMPÓSITOS COM GEOMETRIAS COMPLEXAS OBTIDOS

**Figura 48:** Exemplos de ímãs compostos com geometrias complexas e não-convencionais fabricados a partir das otimizações descritas no presente trabalho.



**Fonte:** O próprio autor.