



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS, CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Melissa Röhrig Martins da Silva

**Aplicação de Pós Nanocristalinos à base de Sm-Fe-N em Manufatura
Aditiva de Ímãs Compósitos**

Florianópolis

2023

Melissa Röhrig Martins da Silva

**Aplicação de Pós Nanocristalinos à base de Sm-Fe-N em Manufatura
Aditiva de Ímãs Compósitos**

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 Doutora em
Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.
Coorientadora: Prof^a. Cristiani Campos Plá Cid, Dra.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Melissa Röhrig Martins da
Aplicação de pós nanocristalinos à base de Sm-Fe-N em
manufatura aditiva de ímãs compósitos / Melissa Röhrig
Martins da Silva ; orientador, Paulo Antônio Pereira
Wendhausen, coorientadora, Cristiani Campos Plá Cid, 2023.
103 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. Ímãs Compósitos
à Base de Terras Raras. 3. Fusão em Leito de Pó à Laser
(FLPL). 4. Pós à base de Sm-Fe-N. 5. Hidrogenação-Desproporção
Dessorção-Recombinação (HDDR). I. Wendhausen, Paulo Antônio
Pereira. II. Plá Cid, Cristiani Campos. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Melissa Röhrig Martins da Silva

**Aplicação de Pós Nanocristalinos à base de Sm-Fe-N em Manufatura Aditiva de Ímãs
Compósitos**

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

Prof. Rubens Nunes de Faria Júnior, Dr.

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

Prof. Fernando José Gomes Landgraf, Dr.

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

Prof. 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 doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2023.

Com amor e gratidão, dedico este trabalho àqueles que me trouxeram até aqui: minha família.

AGRADECIMENTOS

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

À Prof^a Dra. Cristiani Campos Plá Cid, pela coorientação, pelo treinamento e auxílio com as medidas magnéticas no VSM, por sempre se mostrar disposta a contribuir com as discussões e o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Luis Alberto Torres Quispe, pelo período em que foi meu coorientador, por ter se envolvido com a minha temática, sempre buscando respostas e soluções junto comigo, de forma tão serena e honesta. Agradeço pela paciência, atenção e amizade.

Ao Prof^o Dr. Carlos Ahrens, por disponibilizar a infraestrutura do Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA) e, pela parceria nos trabalhos desenvolvidos.

Ao Prof^o Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior, pela parceria no desenvolvimento de parte deste trabalho, pela participação na banca de avaliação, pela disposição bem humorada e cordialidade de sempre.

Ao Prof^o Dr. Fernando José Gomes Landgraf, coordenador do INCT-PATRIA, projeto no qual tive o prazer de ser bolsista de doutorado. Agradeço pela oportunidade de interação com instituições e membros parceiros e, pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), na pessoa do Dr. Maciel Luz, pelas análises de teor de nitrogênio realizadas ao longo destes anos.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC, na pessoa do nosso secretário Rogério Campos, pela sua eficiência, agilidade e disposição em auxiliar os pós graduandos.

A todos os colegas que passaram pelo MAGMA ao longo do desenvolvimento desta tese. Agradeço por tornarem tudo mais leve e alegre. Vocês fizeram a diferença.

À minha família e aos meus amigos, por todo incentivo, suporte emocional, e compreensão por, muitas vezes, eu precisar estar ausente. Em especial, agradeço à minha mãe, que faz tudo para que eu fique bem. Saiba que tudo é por você e para você.

Por fim, e não menos importante, agradeço ao meu melhor amigo, parceiro doutorando e companheiro de vida, meu esposo Rafael Gitti Tortoretto Fim. Você foi o meu suporte desde o início. Sem você, eu não teria chegado até aqui. Muito obrigada, pela paciência, pela alegria, pelo auxílio, cuidado e toda sua dedicação a mim.

Valeu a pena? Tudo vale a pena se alma não é pequena (Pessoa, 1934).

RESUMO

É desejável que os pós a serem utilizados como matéria-prima para Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) apresentem valores elevados de densidade aparente (DA) e índice de escoabilidade (IE), uma vez que estas propriedades influenciam na qualidade final dos componentes obtidos. Estas propriedades tecnológicas estão diretamente relacionadas às características das partículas como tamanho, distribuição de tamanho e morfologia. No caso da obtenção de ímãs compósitos a base de Sm-Fe-N via FLPL, características das partículas ferromagnéticas influenciam também os valores de propriedades magnéticas. Neste sistema, é bem descrita na literatura a relação inversamente proporcional entre tamanho de partícula e coercividade (H_{cj}). Portanto, para atingir valores de H_{cj} na ordem de 750 kA/m é necessário reduzir o tamanho das partículas para cerca de 2 μm . No entanto, este tamanho de partícula apresenta baixos valores de DA e IE, inviabilizando sua utilização em FLPL. De forma alternativa à redução de TP, pós produzidos via resfriamento rápido apresentam uma microestrutura refinada composta por grãos nanocristalinos, de modo que H_{cj} não depende mais do TP. Apesar de solucionar o problema do TP, os pós produzidos por esta técnica exibem morfologia do tipo placas, e por esta razão, também apresentam reduzidos valores de DA e IE quando comparados às partículas esféricas, consideradas ideais. Neste contexto, a presente tese de doutorado apresenta contribuições inéditas ao estado-da-arte quanto a influência do teor de ligante na obtenção de ímãs compósitos a base de Sm-Fe-N com baixa porosidade, utilizando pós ferromagnéticos em formato de placas, comercialmente disponíveis. Além disso, utiliza o processo Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação (HDDR) como método alternativo de produção de pós, a fim de avaliar a processabilidade destes, em FLPL. Para isso, foram produzidos ímãs compósitos via FLPL utilizando como matéria-prima pós comerciais à base de Sm-Fe-N com morfologia do tipo placas e poliamida-12 (PA-12) como ligante polimérico. Variou-se a fração de PA-12 de 34 a 65% em volume. Desta forma, foi possível reduzir a porosidade dos ímãs de 56% para 11% aumentando a fração de PA-12 de 34% para 60% em volume, respectivamente. Este valor representa densidade geométrica de $\rho = 3,35 \text{ g/cm}^3$, sendo o maior valor descrito na literatura para ímãs à base de Sm-Fe-N produzido via FLPL, a partir de pós com esta morfologia. A partir desta otimização, em termos de composição da carga de impressão, foi possível obter ímãs com valores de remanência (J_r) na ordem de 369 mT. Quanto aos pós obtidos via HDDR, foi possível alcançar valores de H_{cj} comparáveis aos pós comerciais com formato de placas ($H_{cj} = 683 - 777 \text{ kA/m}$), com a vantagem de exibirem valores de propriedades tecnológicas superiores, sendo $DA = 3,24 \text{ g/cm}^3$ e $IE = 32\text{s}/50\text{g}$. O aumento nos valores de propriedades tecnológicas possibilitou a obtenção ímãs impressos com densidades geométricas da ordem de $\rho = 4,20 \text{ g/cm}^3$. Ademais, os pós obtidos via HDDR mantiveram sua microestrutura e valores de propriedades magnéticas íntegros após o processamento a laser, evidenciando o potencial de utilização desta técnica para produção de pós a base de Sm-Fe-N aplicáveis em FLPL.

Palavras-chave: Fusão em Leito de Pó a Laser. Ímãs Compósitos. Pós à base de Sm-Fe-N.

ABSTRACT

It is desirable that powders to be used as raw material for Laser Powder Bed Fusion (LPBF) present high values of apparent density (AD) and flow rate (FR), since these properties influence the final quality of the obtained components. These technological properties are directly related to particle characteristics such as size, size distribution, and morphology. In the case of Sm-Fe-N-based bonded magnets obtention via LPBF, the characteristics of hard ferromagnetic particles also influence the resultant magnetic properties. In this system, the inversely proportional relationship between particle size (PS) and intrinsic coercivity (H_{cj}) is well described in the literature. Therefore, to reach H_{cj} values in the order of 750 kA/m, it is necessary to reduce the particle size down to about 2 μm . However, particles of this size exhibit limited AD and FR values, making their use in LPBF unfeasible. As an alternative to PS reduction, powders produced via rapid cooling (melt-spinning) have a refined microstructure composed of nanocrystalline grains and H_{cj} values no longer depend on PS. Despite solving the PS problem, the powders obtained by this technique exhibit a flake-like morphology, and for this reason, they also present reduced AD and FR values when compared to spherical particles, considered ideal for LPBF. In this context, the present doctoral thesis presents unprecedented contributions to the state-of-the-art regarding the influence of the binder content in the obtaining of Sm-Fe-N bonded magnets with low porosity, using commercially available ferromagnetic powders in flake morphology. Furthermore, it uses the Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination (HDDR) process as an alternative powder production route, in order to evaluate their processability in FLPL. For this, bonded magnets were produced via LPBF using as raw material commercial powders based on Sm-Fe-N with flake-like morphology and polyamide-12 (PA12) as a polymeric binder. The fraction of PA12 varied from 34 to 65% vol. In this way, it was possible to reduce the porosity of the magnets from 56% to 11%, increasing the fraction of PA12 from 34% to 60% by volume, respectively. This value represents a geometric density of $\rho = 3.35 \text{ g/cm}^3$, being the highest value described in the literature for magnets based on Sm-Fe-N produced via LPBF, from powders with this morphology. From this optimization, in terms of feedstock composition, it was possible to obtain magnets with remanence values (J_r) in the order of 369 mT. Regarding powder obtention via the HDDR process, it was possible to reach H_{cj} values comparable to commercial flake-like powders ($H_{cj} = 683 - 777 \text{ kA/m}$), with the advantage of exhibiting superior technological property values, with $AD = 3.24 \text{ g/cm}^3$ and $FR = 32\text{s}/50\text{g}$. The increase in AD and FR values allowed the obtention of as-printed magnets with geometrical densities in the order of $\rho = 4.20 \text{ g/cm}^3$. Furthermore, the HDDR powders exhibited no microstructural modification after LPBF, keeping intact its magnetic properties, evidencing the potential of this powder production route of Sm-Fe-N-based powders for LPBF applications.

Keywords: Laser Powder Bed Fusion. Bonded Magnets. Sm-Fe-N powders.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais fases ferromagnéticas duras em relação aos seus respectivos valores H_A e J_s , além de valores de limites máximos de $(BH)_{máx}$.	16
Figura 2: Em (a) observa-se a representação dos domínios dispostos aleatoriamente uns em relação aos outros em um material desmagnetizado. Em (b), os domínios estão orientados paralelamente em direção ao campo aplicado e o material está magnetizado.	20
Figura 3: Configuração dos domínios magnéticos durante a aplicação de um campo externo até a polarização de saturação.	21
Figura 4: Curvas $J \times H$ ou $B \times H$ de histerese magnética.	23
Figura 5: Curva de desmagnetização obtida a partir da curva de histerese de um material ferromagnético duro.	24
Figura 6: Representação da estrutura cristalina romboédrica do tipo Th_2Zn_{17} da fase $Sm_2Fe_{17}N_3$.	29
Figura 7: Mecanismo de nitrogenação proposto por Christodoulou e Takeshita, assumindo uma partícula à base de Sm_2Fe_{17} esférica, monocristalina, livre de defeitos, sob atmosfera de N_2 .	30
Figura 8: (a) Partícula de Sm_2Fe_{17} antes da nitrogenação e o padrão de domínios magnéticos em partículas de Sm_2Fe_{17} nitrogenadas por (b) 1 minuto, por (c) 1 hora e (d) por 8 horas.	30
Figura 9: Diagrama de fases binário de Sm-Fe.	32
Figura 10: Rotas de produção de pós anisotrópicos à base de $Sm_2Fe_{17}N_3$.	33
Figura 11: Ilustração dos centros de nucleação de domínios reversos em partículas grandes (a), sendo isolados pela ação da fragmentação por moagem (b).	34
Figura 12: Representação da estrutura cristalina romboédrica do tipo $TbCu_7$ da fase $SmFe_{7-9}N_x$.	35
Figura 13: Rota de produção de pós isotrópicos à base de $SmFe_{7-9}N$.	36
Figura 14: Representação esquemática das etapas de Hidrogenação e Desproporção do processo HDDR em partículas à base de Sm_2Fe_{17} .	37
Figura 15: Representação esquemática das etapas de Dessorção e Recombinação do processo HDDR em partículas à base de Sm_2Fe_{17} .	37
Figura 16: MEV de partículas à base de Sm_2Fe_{17} antes (a) e após (b) o refinamento microestrutural via HDDR.	38
Figura 17: Técnicas de produção de partículas à base de Sm-Fe-N.	39
Figura 18: Etapas de construção de um objeto via MA.	41
Figura 19: Representação esquemática do processo FLPL.	42

Figura 20: Propriedades da matéria-prima, utilizada como carga de impressão em FLP, que exercem influência nas propriedades finais da peças impressa.....	44
Figura 21: Valores de porosidade em função da fração volumétrica de ligante em ímãs produzidos via FLPL disponíveis na literatura.....	49
Figura 22: Micrografia obtida via MEV (a) e análise de distribuição de tamanho de partículas via DL (b) dos pós comerciais à base de Sm-Fe-N após cominuição e peneiramento.....	61
Figura 23: Valores de porosidade das amostras produzidas via FLPL em função da fração volumétrica de PA-12 utilizada.	64
Figura 24: Valores de porosidade das amostras produzidas via FLPL em função da fração volumétrica de PA-12 utilizada, em comparação com os valores de porosidade encontrados na literatura.....	64
Figura 25: MEV das superfícies de fratura das amostras produzidas via FLPL utilizando partículas do tipo placa à base de Sm-Fe-N com 34% (A e B), 60% (C e D) e 65% (D e E) em volume de PA-12.....	66
Figura 26: Exemplos de amostras magnéticas obtidas via FLPL empregando 65%vol. de PA-12. Em (A) observa-se uma das amostras cúbicas utilizadas nesta investigação e, em (B e C) ímãs com geometrias complexas.	67
Figura 27: Curvas de desmagnetização das amostras obtidas com diferentes frações volumétricas de PA-12 via FLPL.	68
Figura 28: Valores de J_r em função da porosidade dos ímãs obtidos com diferentes frações volumétricas de PA-12.	69
Figura 29: Aspecto superficial da liga à base de Sm-Fe antes (esquerda) e após (direita) o tratamento térmico de homogeneização.	72
Figura 30: Imagens obtidas por MEV, no modo BSE, da liga à base de Sm-Fe antes(a) e após(b) o tratamento térmico de homogeneização com identificação das fases, onde $\Phi = \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\eta = \text{SmFe}_3$ e $\text{Fe-}\alpha = \text{ferro alfa}$	72
Figura 31: DRX da liga à base de Sm-Fe na condição bruta de fusão (linha preta) e após tratamento térmico de homogeneização (linha azul).....	73
Figura 32: Lingote fragilizado após HD. Porção superficial (a) e porção do núcleo (b).	74
Figura 33: DRX da liga homogeneizada, decrepitada e peneirada $< 150 \mu\text{m}$	75
Figura 34: Aspecto macroscópico dos pós peneirados $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ (A) e $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$ (B), e suas respectivas micrografias obtidas via MEV (C e D).....	76

Figura 35: Curvas de Distribuição de tamanho de partícula dos pós peneirados com $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ (A e C) e $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$ (B e D).	77
Figura 36: Difrátogramas dos pós P1 (A) e P2 (B) antes e depois do processo LPBF. Região ampliada dos difratogramas, correspondente aos picos mais intensos em P1 (C) e P2 (D).	80
Figura 37: Curvas de desmagnetização dos pós P1, P2 antes e após FLPL. Além disso, as curvas de desmagnetização dos ímãs obtidos via FLPL a partir dos pós P1 e P2 também são apresentadas.....	82
Figura 38: Relação entre H_{cj} e tamanho de partícula em pós à base de Sm-Fe-N produzido por diferentes rotas.....	83
Figura 39: Curvas de magnetização dos pós P1 e P2 antes e após FLPL.	85
Figura 40: Imagens dos ímãs compósitos de matriz polimérica obtidos via FLPL com P1 (A) e P2 (B). MEV-BSE da superfície de fratura dos ímãs obtidos com P1 (C e E) e P2 (D e F).	86
Figura 41: Valores de porosidade em função da fração volumétrica de ligante dos ímãs obtidos neste trabalho, utilizando pós HDDR, em comparação com os valores encontrados na literatura.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades magnéticas intrínsecas das fases $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$...	27
Tabela 2: Propriedades físicas e magnéticas das matérias-primas que constituem a carga de impressão.....	52
Tabela 3: Parâmetros de impressão adotados.....	53
Tabela 4: Valores de propriedades tecnológicas dos pós comerciais Nitroquench-P após o peneiramento e dos pós esféricos MQP-S-9-8.	62
Tabela 5: Valores de densidade geométrica (ρ), densidade (ρ_{teo}), densidade relativa (ρ_{rel}) e porosidade das amostras produzidas com diferentes teores de PA-12.....	63
Tabela 6: Propriedades magnéticas das amostras obtidas com diferentes frações volumétricas de PA-12.....	68
Tabela 7: Estimativas da fração volumétrica de partículas magnéticas à base de Sm-Fe-N ($f_{\text{Sm-Fe-N}}$) e remanência máxima (J_{rmax}) dos ímãs obtidos com diferentes frações volumétricas de PA-12.....	71
Tabela 8: Propriedades tecnológicas dos pós a base de Sm-Fe peneirados $< 45 \mu\text{m}$ e entre 45 e $63 \mu\text{m}$ e de pós comerciais comumente utilizados em FLPL, de morfologia esférica e tipo placas.....	78
Tabela 9: Teor de N dos pós P1 e P2.	79
Tabela 10: Parâmetros de rede a e c, volume da célula cristalina e variação percentual destes parâmetros antes e após FLPL.....	81
Tabela 11: Percentual de fases, obtidos via refinamento Rietveld, nos pós P1 e P2 antes e após o processo LPBF.....	81
Tabela 12: Valores de M_s , J_s e H_{cj} dos pós P1 e P2, antes e após FLPL.....	85
Tabela 13: Resumo dos valores de densidade geométrica e porosidade dos ímãs impressos utilizando pós P1, P2 e pós comerciais do tipo placas com 40% em volume de PA-12.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B - Boro

BSE - *Backscattered electrons* (Elétrons Retroespalhados)

DRX - Difração de Raios X

Fe - Ferro

FLPL – Fusão em Leito de Pó a *Laser*

Laser - Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

MA – Manufatura Aditiva

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N - Nitrogênio

Nd – Neodímio

PA-12 – Poliamida-12

SE - *Secondary Electrons* - Elétrons Secundários

Sm – Samário

STL - *Standard Tessellation Language*

VSM – *Vibrating Sample Magnetometry* (Magnetometria de Amostra Vibrante)

LISTA DE SÍMBOLOS

B – Indução Magnética (T)

$(BH)_{\text{máx}}$ – Produto de Energia Máximo (J/m^3)

J_r – Remanência (T)

D_E – Densidade de Energia (J/mm^2)

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_s – Polarização de Saturação (T)

M – Magnetização (A/m)

M_s – Magnetização de Saturação (A/m)

T_C – Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$)

μ_0 - Permeabilidade magnética absoluta no vácuo ($4\pi 10^{-7}$ H/m)

ρ – Densidade da amostra (g/cm^3)

ρ_{teo} – Densidade Teórica (g/cm^3)

ρ_{rel} – Densidade Relativa (g/cm^3)

$\langle \cos \Theta \rangle$ – Grau de Alinhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Contextualização e Motivação.....	15
1.2	Objetivos.....	18
2	Revisão Bibliográfica.....	19
2.1	Revisão de Conceitos Básicos	19
2.1.1	A Origem do Magnetismo dos Materiais.....	19
2.1.2	Domínios Magnéticos.....	20
2.1.3	Anisotropia Magnetocristalina	21
2.1.4	Temperatura de Curie.....	22
2.1.5	Curva de Histerese Magnética.....	22
2.1.6	Propriedades Magnéticas	24
2.2	Progressos no Desenvolvimento de Ímãs Permanentes.....	25
2.2.1	Endurecimento Magnético via Modificação Intersticial com Nitrogênio.....	28
2.3	Métodos de Produção de Pós e Ímãs Compósitos à base de Sm-Fe-N.....	31
2.3.1	Técnicas de Produção de Partículas Monocristalinas Anisotrópicas.....	31
2.3.1.1	<i>Redução de Tamanho de Partícula – Moagem</i>	<i>31</i>
2.3.1.2	<i>Redução-Difusão (RD)</i>	<i>33</i>
2.3.2	Técnicas de Produção de Partículas Nanocristalinas Isotrópicas	35
2.3.2.1	<i>Resfriamento Rápido (Melt-Spinning).....</i>	<i>35</i>
2.3.2.2	<i>Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação (HDDR).</i>	<i>36</i>
2.3.3	Técnicas de Produção de Ímãs Compósitos à base de Sm-Fe-N.....	39
2.3.3.1	<i>FLP para Produção de Ímãs Compósitos de Matriz Ligante Polimérica.....</i>	<i>42</i>
2.3.3.2	<i>Influência da Matéria-Prima Utilizada como Carga de Impressão em FLP.....</i>	<i>43</i>
2.4	Revisão do Estado da Arte – Ímãs Compósitos via FLPL.....	45

3	 Materiais e Métodos	51
3.1	Influência do Teor de Ligante nos Valores de Porosidade em Ímãs Produzidos com Pós Comerciais do Tipo Placas via FLPL	51
3.1.1	Matérias-Primas e Produção da Carga de Impressão	51
3.1.2	Parâmetros do Processo FLPL	52
3.1.3	Caracterização dos Pós do Tipo Placa Após o Peneiramento.....	53
3.1.4	Caracterização dos Ímãs Obtidos via FLPL com Diferentes Teores de PA-12.....	53
3.2	Aplicação de Pós Com Microestrutura Refinada via HDDR em FLPL	54
3.2.1	Tratamento Térmico de Homogeneização de Liga à base de Sm-Fe.....	54
3.2.2	Decrepitação por Hidrogênio (HD) e Peneiramento de Pós	55
3.2.3	HDDR e Nitrogenação em Pós à base de Sm-Fe	56
3.2.4	Processamento dos Pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ via FLPL	57
3.2.5	Caracterização da Liga de Partida e dos Pós Peneirados à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.....	57
3.2.6	Análise do Teor de N Após a Nitrogenação.....	58
3.2.7	Caracterização Estrutural dos Pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Antes e Após FLPL.....	58
3.2.8	Caracterização Magnética dos Pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Antes e Após FLPL.....	58
3.2.9	Caracterização Microestrutural nos Ímãs Obtidos via FLPL.....	59
4	 Resultados e discussão	60
4.1	Influência do Teor de Ligante nos Valores de Porosidade em Ímãs Produzidos com Pós Comerciais do Tipo Placas via FLPL	60
4.1.1	Propriedades Tecnológicas dos Pós Comerciais após o Peneiramento.....	60
4.1.2	Porosidade dos Ímãs Obtidos com Diferentes Teores de PA-12.....	62
4.1.3	MEV dos Ímãs Obtidos com Diferentes Teores de PA-12	65

4.1.4	Propriedades Magnéticas dos Ímãs Obtidos com Diferentes Teores de PA-12.....	67
4.2	Aplicação de pós Com Microestrutura Refinada via HDDR em FLPL	71
4.2.1	Caracterização da Etapa de Homogeneização da Liga à base de Sm-Fe	71
4.2.2	Caracterização das Etapas de Produção de Pós – HD e Peneiramento.....	74
4.2.3	Análise do Teor de N Após a Nitrogenação.....	78
4.2.4	Caracterização Estrutural dos pós P1 e P2 antes e após FLPL	79
4.2.5	Propriedades Magnéticas dos pós P1 e P2 antes e após FLPL.....	82
4.2.6	Caracterização Microestrutural dos Ímãs Impressos Obtidos com P1 e P2..	86
5	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, serão abordadas questões relativas ao contexto e motivação do tema central desta tese de doutorado. Os objetivos deste trabalho também serão apresentados.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

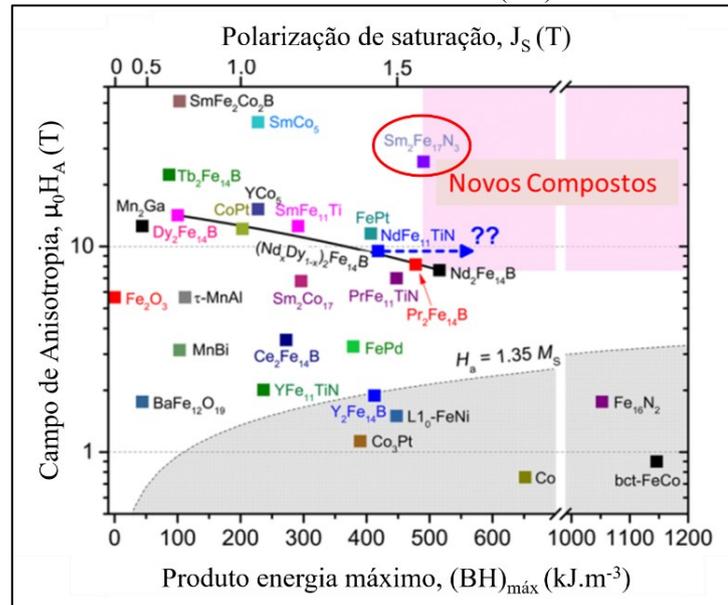
Os ímãs permanentes à base de terras raras (TR) são amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos como, por exemplo, celulares, tablets, fones de ouvido, computadores e etc. Tiveram papel de destaque nos processos de miniaturização destes dispositivos, tornando-os mais leves e eficientes. Em um contexto de transição de energia baseada em combustíveis fósseis para fontes de energias renováveis, estes materiais são relevantes na produção de motores elétricos e geradores eólicos [1], [2].

Com a demanda crescente por veículos elétricos e híbridos no setor automotivo, além de outros setores onde os elementos terras raras (ETR) são fundamentais, especialistas têm chamado a atenção para a criticidade destes elementos. Entre os ETR mais críticos, encontramos o neodímio (Nd) e o disprosio (Dy), que são utilizados nos ímãs baseados na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Não sendo possível ainda dispensar a aplicação de ímãs à base de terras raras, mas a fim de reduzir a utilização destes elementos mais críticos, melhorias nos processos de produção e desenvolvimento de outras fases ferromagnéticas estão sendo realizados [2], [3].

Nesse sentido, a fase ferromagnética $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ se torna uma alternativa em certos nichos de aplicação. Descoberta em 1990 por Coey e Sun, essa fase possui valores de propriedades magnéticas intrínsecas, como campo de anisotropia (H_A), polarização de saturação (J_s) e temperatura de Curie (T_C) comparáveis ou até mesmo superiores àquelas apresentadas pela bem conhecida fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Propriedades estas, que associadas a fatores microestruturais, podem resultar em ímãs com excelentes valores de propriedades magnéticas extrínsecas como coercividade intrínseca (H_{cj}), remanência (B_r) e produto-energia máximo ($(\text{BH})_{\text{máx}}$), que são figuras de mérito desta classe de materiais [4], [5]

A Figura 1 apresenta as principais fases ferromagnéticas duras em relação aos seus respectivos valores H_A e J_s , além de valores de limites máximos de $(\text{BH})_{\text{máx}}$ calculados para estas fases [6]. Neste cenário, a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, em destaque, encontra-se em uma região de fronteira entre os compostos com maiores valores de propriedades intrínsecas, o que eleva o seu potencial de utilização na fabricação de ímãs permanentes.

Figura 1: Principais fases ferromagnéticas duras em relação aos seus respectivos valores H_A e J_s , além de valores de limites máximos de $(BH)_{\text{máx}}$.



Fonte: Traduzido e editado de [6]

A fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ é obtida por meio de uma reação gás-sólido entre o composto intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e gás nitrogênio (N_2) ou amônia (NH_3), onde átomos de nitrogênio ocupam posições intersticiais. É uma fase metaestável e é possível verificar a decomposição em SmN e $\text{Fe-}\alpha$ em $600\text{ }^\circ\text{C}$ [7], [8]. Isso torna a sinterização inviável pelos métodos tradicionais, mas ainda assim, uma fase adequada para a produção de ímãs compósitos com matriz metálica de baixo ponto de fusão, ou matriz polimérica.

A Manufatura Aditiva (MA) vem se tornando uma técnica promissora para a produção de ímãs compósitos, uma vez que, não se faz necessária a utilização de moldes, matrizes e estruturas de suporte para a obtenção de peças com geometrias complexas já em seu formato final (*net-shape*), favorecendo a mínima geração de resíduos e, conseqüentemente, menor desperdício de matérias-primas críticas [9]-[18].

As técnicas de produção via MA consistem na consolidação de camadas sucessivas de um composto base, chamado carga de impressão, constituído de matéria-prima ferromagnética e, eventualmente, um ligante polimérico, até a obtenção da peça já em sua geometria final. Segundo a literatura, entre as principais técnicas de MA utilizadas para a fabricação de ímãs compósitos encontramos como a mais promissora a Fusão em Leito de Pó a Laser (FLPL) [12], [16]-[20].

A FLPL se caracteriza pela deposição da carga de impressão na forma de pó em camadas finas em uma plataforma de fabricação. Essas camadas são seletivamente sinterizadas

por um feixe de *laser* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), de forma sucessiva, até a formação tridimensional do objeto de interesse. As propriedades finais da peça a ser obtida dependem diretamente dos parâmetros relacionados ao processo a laser quanto das propriedades tecnológicas dos pós utilizados como matéria-prima [21]–[23].

Logo, características dos pós, como índice de escoabilidade (IE), densidade aparente (DA), morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de partícula (DTP), têm grande influência na produção de peças densas e com boa resistência mecânica [24]–[26]. Espera-se que ímãs permanentes exibam valores reduzidos de porosidade, uma vez que, a B_r e consequentemente o $(BH)_{\text{máx}}$ estão diretamente associados a esta característica microestrutural [27].

Os pós à base de Sm-Fe-N apresentam uma relação inversamente proporcional entre tamanho de partícula e H_{cj} , ou seja, para obter pós com alto desempenho magnético ($\approx 2000 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$) é necessário obter partículas na ordem de alguns micrometros ($\approx 3 \mu\text{m}$), ou mesmo submicrométricas [28]–[31]. Entretanto, partículas finas exibem propriedades tecnológicas incompatíveis com o processo FLPL, limitando sua utilização como carga de impressão [24]–[26]. Neste caso, como alternativa às partículas finas, é possível utilizar pós à base de Sm-Fe-N obtidos pelo método de resfriamento rápido – *melt-spining* [32].

Este método de produção gera fitas com uma microestrutura refinada (grãos nanocristalinos) que podem ser posteriormente pulverizados em partículas coercitivas com centenas de micrometros [32]. Apesar de apresentar valores de H_{cj} inferiores ($\approx 750 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$) em relação aos pós finos [32], [33], mencionados anteriormente, possuem tamanho de partícula mais adequado para serem utilizados como carga de impressão. Entretanto, em razão da sua morfologia do tipo placa, ou *flake* como é comumente conhecido, apresenta também limitações quanto as suas propriedades tecnológicas quando comparados a partículas esféricas, consideradas ideais para FLPL [24]–[26].

Tal mudança de morfologia, e consequentemente de propriedades tecnológicas das partículas, causa um impacto direto na porosidade final dos ímãs obtidos, se fazendo necessária uma adequação tanto da composição do feedstock como do processo de FLPL, visando eliminar ou reduzir a porosidade [16]–[19]. Nesse sentido, adequações relacionadas a morfologia das partículas de material magnético também se fazem necessárias.

Uma alternativa ao refino microestrutural via resfriamento rápido é a utilização do processo de Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação (HDDR) [34], [35] como principal técnica de obtenção de pós com microestrutura de grãos nanocristalinos. Este processo

consiste na reação gás-sólido entre gás hidrogênio (H_2) e a liga a base de terras raras em altas temperaturas, promovendo a desproporção da fase ferromagnética principal em seus constituintes primários. A posterior eliminação do H_2 leva a recombinação dos constituintes primários e formação da fase principal, desta vez, com grãos em escala nanométrica [34], [35].

Uma vez que este processo pode ser realizado diretamente em um *bulk*, é possível obter partículas coercitivas relativamente grosseiras de morfologia irregular que podem ser, posteriormente, pulverizadas até tamanhos compatíveis ao processo FLPL, bem como submetidas a processos de adequação morfológica aumentando sua aplicabilidade nesta técnica.

Neste contexto, dada a relevância da aplicação de compostos alternativos em ímãs à base de terras e da utilização da MA como técnica de processamento de ímãs compósitos, espera-se que este trabalho possa contribuir para o estado da arte, apresentando métodos de redução de porosidade utilizando partículas placas comerciais. Além disso, fazer uso do processo HDDR como método de obtenção de partículas aplicáveis ao processo FLPL, correlacionando as propriedades tecnológicas dos pós utilizados com as propriedades físicas e magnéticas dos ímãs obtidos.

1.2 OBJETIVOS

Constitui-se o objetivo geral deste trabalho o processamento de ímãs compósitos de à base de Sm-Fe-N e matriz ligante polimérica via FLPL com baixos valores de porosidade e propriedades magnéticas elevadas.

A fim de alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Em um primeiro momento, investigar a influência do teor de ligante nos valores de porosidade em ímãs produzidos com pós do tipo placas, comercialmente disponíveis;
- Já em uma segunda abordagem, produzir pós à base de Sm-Fe-N via HDDR, e avaliar a aplicabilidade destes, em termos de propriedades tecnológicas, estruturais e magnéticas, como carga de impressão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo encontra-se dividido em quatro seções: **2.1)** na primeira, busca-se revisar alguns conceitos básicos sobre magnetismo, materiais magnéticos e propriedades magnéticas relevantes para um bom entendimento dos resultados que serão expostos adiante; **2.2)** na segunda seção, encontra-se um histórico sobre o desenvolvimento dos ímãs permanentes, com ênfase naqueles baseados em Sm-Fe-N, **2.3)** na terceira, os métodos de obtenção de pós e ímãs à base de Sm-Fe-N e suas características são descritos; **2.4)** já na quarta, e última seção deste capítulo, apresenta-se o estado da arte em processamento de ímãs permanentes à base de Sm-Fe-N obtidos via Manufatura Aditiva (MA), mais especificamente por Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL), que é o tema central desta tese.

2.1 REVISÃO DE CONCEITOS BÁSICOS

2.1.1 A Origem do Magnetismo dos Materiais

Considerando o modelo do átomo como um sistema planetário, o movimento de translação dos elétrons ao redor do núcleo e o movimento de rotação dos elétrons em torno do próprio eixo dão origem aos momentos angulares orbitais e momentos angulares de spin, respectivamente. A forma como esses momentos angulares interagem entre si, determina o comportamento de um composto ao ser submetido a um campo magnético externo [36], [37].

Há casos onde o momento angular resultante é nulo e, por essa razão, muitos materiais não exibem magnetismo externo. Porém, átomos com elétrons desemparelhados em sua última camada possuem resultante não nula e, além disso, esses elétrons podem apresentar forte interação com átomos vizinhos, a chamada interação de troca [36], [37].

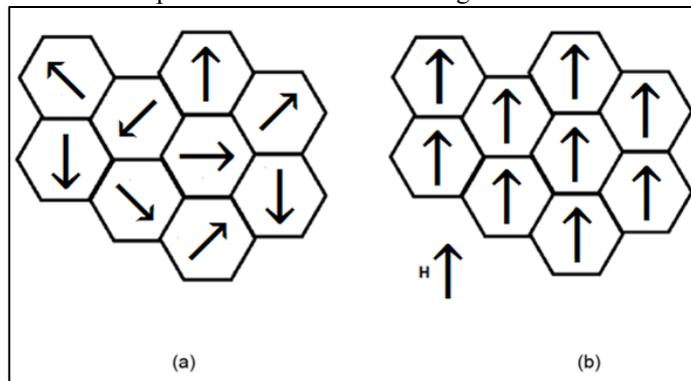
Desta maneira é possível observar o comportamento ferromagnético em alguns materiais, ou seja, em materiais classificados como ferromagnéticos, a interação de troca faz com que os spins se alinhem paralelamente, de forma espontânea, em regiões do volume do material sem que haja a necessidade da presença de um campo externo aplicado. Os três metais ferromagnéticos são: ferro, cobalto e níquel. As fases de interesse no processamento de ímãs em geral, e também neste estudo, são fases classificadas como ferromagnéticas [36], [37].

2.1.2 Domínios Magnéticos

As regiões do volume do material em que os spins ou momentos magnéticos se alinham paralelamente de forma espontânea são chamadas de domínios magnéticos. Essa configuração de alinhamento dos momentos em um domínio magnético é a configuração de menor energia. Porém, para minimizar a energia global de um sistema, diferentes domínios ficam dispostos aleatoriamente uns em relação aos outros [38], [39].

Os materiais ferromagnéticos podem existir no estado magnetizado ou desmagnetizado. Quando os domínios estão orientados aleatoriamente entre si, o material está desmagnetizado. Na presença de um campo externo, os domínios se orientam preferencialmente no sentido do campo aplicado, e então, diz-se que o material está magnetizado [38], [39]. A representação esquemática de domínios em um material ferromagnético desmagnetizado e magnetizado pode ser observada na Figura 2.

Figura 2: Em (a) observa-se a representação dos domínios dispostos aleatoriamente uns em relação aos outros em um material desmagnetizado. Em (b), os domínios estão orientados paralelamente em direção ao campo aplicado e o material está magnetizado.



Fonte: Adaptado de [40]

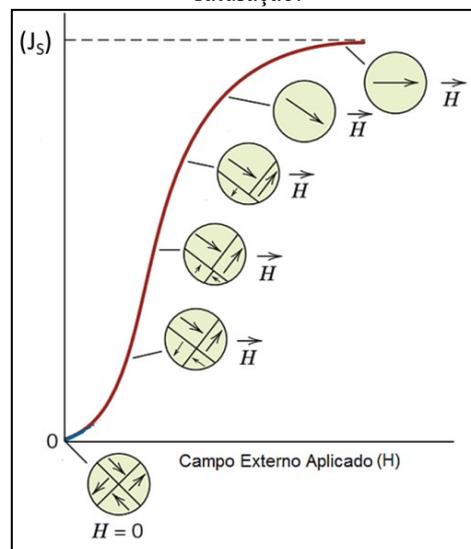
Os materiais ferromagnéticos podem ser classificados em dois tipos: os magneticamente moles ou macios e, os magneticamente duros. O que os caracteriza, de uma ou outra forma, é a capacidade de conservar o alinhamento dos domínios magnéticos, uma vez que esses foram alinhados pela aplicação de um campo externo. Um material ferromagnético mole dificilmente conserva o alinhamento dos domínios quando o campo magnético externo é retirado, enquanto que um material ferromagnético duro permanece com o alinhamento dos domínios mesmo na ausência de campo externo [38], [39].

A região de interface entre domínios magnéticos é chamada de parede de domínio. Durante a aplicação do campo externo, as paredes se movimentam de tal forma, que os domínios

que estão orientados na direção do campo crescem à custa dos que não estão. Isso acontece até que todo o material apresente apenas um único domínio, e quando esse monodomínio se alinha paralelamente com o campo aplicado, o material atinge a sua magnetização de saturação (M_s) que, ao ser multiplicada pela constante de permeabilidade no vácuo (μ_0) passa a ser chamada de polarização de saturação (J_s) [38], [39].

A movimentação das paredes de domínio depende da intensidade do campo aplicado (H) e de algumas propriedades intrínsecas, como a anisotropia magnetocristalina que será abordada no tópico seguinte. A evolução no comportamento dos domínios, quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético externo é apresentada na Figura 3.

Figura 3: Configuração dos domínios magnéticos durante a aplicação de um campo externo até a polarização de saturação.



Fonte: Adaptado e traduzido de [41]

2.1.3 Anisotropia Magnetocristalina

A preferência dos momentos magnéticos se orientarem paralelamente em determinados eixos cristalográficos em um material ferromagnético é chamada de anisotropia magnetocristalina. O eixo de alinhamento preferencial dos momentos magnéticos é denominado como eixo de fácil magnetização, e a configuração de menor energia magnetocristalina para um sistema é o alinhamento nessa direção. Os demais eixos cristalográficos, ou seja, os eixos menos favoráveis ao alinhamento dos momentos são eixos de difícil magnetização [1], [38], [39].

O campo magnético necessário para alterar o alinhamento dos momentos do eixo fácil para o eixo de difícil magnetização é chamado de campo de anisotropia (H_A). Logo, só é possível alcançar o valor de polarização de saturação aplicando-se um campo externo com valor igual ou superior ao H_A , para que seja possível girar os spins que estão orientados na direção difícil para a direção fácil. Da mesma forma, para reverter o valor da polarização de saturação para o sentido oposto, o campo reverso aplicado deve ser suficientemente alto. O H_A é dado pela equação 1 [37]–[39]:

$$H_A = \frac{2K_1}{J_s} \quad (1)$$

Onde, K_1 é denominada como constante de anisotropia e J_s é a polarização de saturação, como mencionado anteriormente. Assim como J_s , H_A também é uma propriedade intrínseca dos materiais [37]–[39].

2.1.4 Temperatura de Curie

A magnetização espontânea dos momentos magnéticos está associada à temperatura. No caso de um material que tenha sido magnetizado até a saturação, ao ser submetido ao aumento de temperatura, verifica-se redução do valor de magnetização devido à desordem no alinhamento dos momentos provocada pela ativação térmica. A temperatura em que a polarização reduz ao máximo, $J_s = 0$, é conhecida como Temperatura de Curie (T_C) [1].

A T_C é uma propriedade intrínseca, e está diretamente associada à estabilidade térmica dos compostos. Os valores da T_C dos três metais ferromagnéticos são: 771 °C para o ferro, 355 °C para níquel e 1115 °C para o cobalto, sendo esse último o elemento conhecido por possuir a maior T_C entre os materiais conhecidos na atualidade [1].

2.1.5 Curva de Histerese Magnética

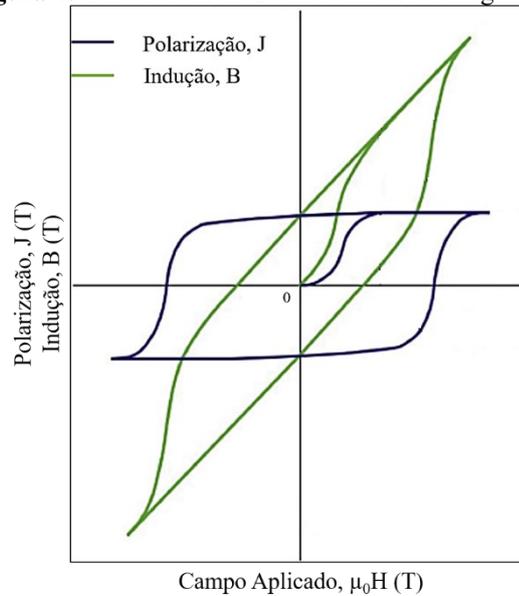
Quando um material ferromagnético é submetido à ação de um campo magnético externo (H), sua resposta magnética é a polarização (J). A somatória dessas duas contribuições resulta em um campo B , que é chamado de indução magnética ou densidade de fluxo, dado em Tesla (T), conforme a equação 2 [37]–[39]:

$$B = \mu_0 H + J \quad (2)$$

onde, $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ T.m.A}^{-1}$ é a permeabilidade magnética no vácuo.

Ao plotarmos os valores de J ou B, em função dos valores de H ($J \times H$ ou $B \times H$) é possível obter curvas de histerese magnética, conforme as que são apresentadas na Figura 4.

Figura 4: Curvas $J \times H$ ou $B \times H$ de histerese magnética.



Fonte: [42]

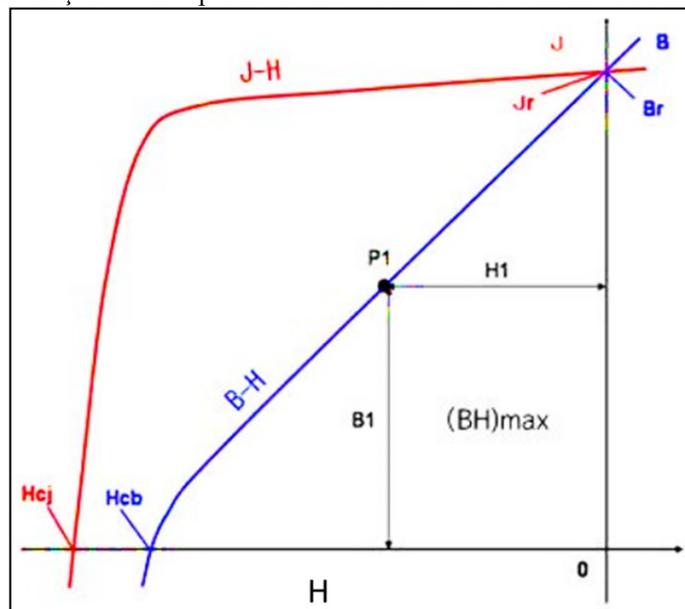
No primeiro quadrante das curvas de histerese é possível observar curvas tracejadas que representam o processo de magnetização. Na curva $J \times H$, em vermelho, o ponto máximo da curva tracejada é a polarização de saturação, J_s . A partir desse ponto, J tem valor constante independente do aumento do valor de campo aplicado H. Já na curva de $B \times H$, em preto, o ponto máximo aumenta enquanto H aumentar, uma vez que B contém H em uma de suas componentes [37]–[39].

Ao reduzirmos gradualmente o valor do campo aplicado à zero ($H = 0$), nota-se que as curvas tracejadas não retornam pelos mesmos pontos iniciais, o que dá origem às curvas de histerese magnética. Caso a aplicação do campo continue, no sentido oposto ao sentido de magnetização inicial, o valor de J se reverte para o sentido do campo aplicado. E se revertermos novamente o sentido de aplicação do campo, o processo se repete, fechando a curva de histerese [37]–[39].

2.1.6 Propriedades Magnéticas

Da curva de desmagnetização, no segundo quadrante da curva de histerese magnética, é possível extrair valores de propriedades magnéticas que caracterizam os ímãs permanentes. São elas, remanência (B_r ou J_r), coercividade intrínseca (H_{cj}), coercividade indutiva (H_{cb}), produto energia máximo ($(BH)_{m\acute{a}x}$) e o fator de quadratura (FQ). A Figura 5 destaca as propriedades magnéticas obtidas pela curva de desmagnetização de um material ferromagnético duro. Tais propriedades serão descritas a seguir [37]–[39].

Figura 5: Curva de desmagnetização obtida a partir da curva de histerese de um material ferromagnético duro.



Fonte: [37].

Remanência (B_r ou J_r): Ao se desmagnetizar um material saturado magneticamente, isto é, reverter o sentido do campo aplicado, as curvas $J \times H$ e $B \times H$ se encontram quando $H = 0$. Este ponto é denominado remanência. Neste ponto, a indução magnética é resultado somente da magnetização do material ($B = J$). Conforme a equação 3, a remanência depende da polarização de saturação (J_s), que constitui em seu limite superior, da orientação cristalográfica média ($\langle \cos\theta \rangle$) dos grãos da fase ferromagnética, da fração volumétrica de grãos ferromagnéticos (f) em um ímã e de um fator de densidade, que aqui chamaremos de densidade relativa (ρ_{rel}), que consiste na razão entre a densidade teórica da fase ferromagnética (ρ_{teo}) e a densidade real do ímã (ρ) [27].

$$J_r = \langle \cos\theta \rangle f P J_s \quad (3)$$

Coercividade Intrínseca (H_{cj}): Na curva $J \times H$ o ponto em que a curva cruza o eixo das abcissas é denominado como coercividade intrínseca. É o valor do campo necessário para reduzir a polarização de saturação à zero ($J = 0$), ou seja, representa a resistência que o material oferece ao campo desmagnetizante. O limite teórico para a coercividade intrínseca de um ímã permanente é o campo de anisotropia da fase ferromagnética [37]–[39].

Coercividade Indutiva (H_{cb}): Já na curva $B \times H$ o ponto em que a curva cruza o eixo das abcissas é denominado como coercividade indutiva. É o valor do campo necessário para reduzir a indução magnética à zero ($B = 0$). Nesse ponto, o material não está completamente desmagnetizado, porém, a soma do campo aplicado com a polarização é nula [37]–[39].

Produto-Energia Máximo ($(BH)_{m\acute{a}x}$): É representado pelo maior quadrilátero inscrito na curva de desmagnetização $B \times H$, ou seja, multiplicando-se os valores da indução magnética (B) pelos dos seus respectivos valores de campos desmagnetizantes (H), o valor máximo alcançado é o produto-energia máximo. É uma medida da quantidade de energia armazenada por volume de material (kJ/m^3) e, muitas vezes, é utilizada para designar a classe de um ímã. O valor do limite superior para o $(BH)_{m\acute{a}x}$ pode ser calculado pela equação 4 [37]–[39].

$$(BH)_{m\acute{a}x} = 1/4 \mu_0 M_s^2 \quad (4)$$

2.2 PROGRESSOS NO DESENVOLVIMENTO DE ÍMÃS PERMANENTES

Em ímãs permanentes, as propriedades magnéticas extrínsecas (B_r , H_{cj} , H_{cb} e $(BH)_{m\acute{a}x}$) são resultantes de uma combinação entre a microestrutura apresentada pelos ímãs e as propriedades magnéticas intrínsecas (J_s , H_A , e T_C) da fase ferromagnética que os compõem. Uma vez que certas características microestruturais, geralmente, podem ser alcançadas por otimização nos processos de produção, houve uma busca histórica por fases que exibissem altos valores de propriedades magnéticas intrínsecas para esta aplicação.

Os ímãs produzidos até o final do século 19, feitos de aço carbono, eram fracos e instáveis. Apesar de seu baixo preço em relação as outras ligas desenvolvidas posteriormente, encontraram cada vez menos aplicações, pois possuíam qualidade inferior a essas [42], [43].

Em 1931, o pesquisador japonês Mishima, T. [44] descobriu a liga à base de alumínio-níquel-cobalto e os ímãs produzidos com essa liga, chamados de Alnico, foram considerados os primeiros ímãs permanentes, pois possuíam propriedades de anisotropia de forma associada à microestrutura [45]. Em meados de 1950, pesquisadores da Philips holandesa desenvolveram os chamados ímãs ferrites compostos de óxidos de bário ou estrôncio [46]. Apesar de possuírem valor de $(BH)_{\text{máx}}$ relativamente baixo, são baratos e efetivos em suas aplicações, por essa razão são amplamente utilizados [42].

As pesquisas foram se intensificando e observou-se que materiais desenvolvidos com ênfase em anisotropia magnetocristalina, e não em anisotropia de forma como no caso dos Alnicos, possibilitavam alcançar altos valores de coercividade. Buscou-se então, identificar fases que combinassem altos valores de anisotropia magnetocristalina com altos valores de magnetização de saturação. Após vários estudos, observou-se que as terras raras (TR) e os metais de transição (MT) formavam compostos intermetálicos que atendiam os requisitos mencionados acima, além de exibirem altos valores de temperatura de Curie [47].

Em 1966, Hoffer [48] e Strnat [49] descobriram que o composto à base de YCo_5 exibia excelente valor de anisotropia magnetocristalina, e nesse mesmo ano Velge e Buschow [50] produziram o primeiro ímã de TR-MT, um ímã compósito à base de SmCo_5 . Posteriormente também relataram o desenvolvimento de ímãs sinterizados de SmCo_5 [51] e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [52]. Esse tipo de ímã passou a ser utilizado onde o custo da aplicação não é um fator preponderante, como por exemplo, em síncrotrons, e também com o objetivo de miniaturização de dispositivos eletromagnéticos como celulares, computadores e pequenos motores [39].

No final dos anos 1970, ocorreram grandes flutuações nos preços do cobalto devido às incertezas sobre o fornecimento desse elemento estratégico. Buscou-se então, composições para materiais magnéticos sem ou com baixo teor de cobalto [39]. Em 1983 Sagawa e colaboradores [53] anunciaram que a Sumitomo no Japão havia produzido ímãs permanentes com a fase ternária $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ usando as mesmas técnicas de metalurgia do pó aplicadas aos ímãs de Sm-Co. Nesse mesmo ano, em linhas de pesquisa paralelas, Croat e Herbst [54], [55] da General Motors produziram ímãs com a mesma fase anunciada por Sagawa.

Ainda na década de 1980, haviam estudos investigando a influência de átomos intersticiais nas propriedades magnéticas de compostos a base de $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$. Os primeiros estudos que mostraram a adição de intersticiais em fases $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$ foram de Block e Jeitschko [56] em 1986, que estudaram a introdução do carbono em ligas à base de $\text{La}_2\text{Mn}_{17}$. Alguns pesquisadores relataram a introdução de carbono na forma de grafite durante o processo de

fundição da liga e outros apontaram alteração de anisotropia planar para uniaxial quando o número de carbono por célula unitária é superior a 0,4 átomos. Higano e colaboradores estudaram a nitrogação em vários compostos do tipo TR_2MT_{17} incluindo Sm_2Fe_{17} , porém não relataram mudança no tipo de anisotropia magnetocristalina desses compostos [57].

Quase uma década após a descoberta da fase $Nd_2Fe_{14}B$, em 1990, Coey e Sun [4] relataram a obtenção da fase $Sm_2Fe_{17}N_3$, a partir de uma reação gás-sólido entre a liga precursora Sm_2Fe_{17} e amônia (NH_3). A fase Sm_2Fe_{17} não é adequada para aplicação em ímãs permanentes por possuir baixa temperatura de Curie ($T_C = 116$ °C), baixa polarização de saturação ($J_s = 1,1$ T) e anisotropia magnetocristalina com caráter planar ($H_A < 1$ T), porém por ser rica em ferro torna-se interessante sob o ponto de vista de custos.

Os átomos de nitrogênio intersticiais promovem um efeito duplo nas propriedades magnéticas intrínsecas da fase formada $Sm_2Fe_{17}N_3$. Primeiro, com a expansão do volume da célula cristalina, a temperatura de Curie quadruplica e atinge $T_C = 476$ °C, superior ao da fase $Nd_2Fe_{14}B$ ($T_C = 315$ °C). Depois, promove uma mudança da anisotropia magnetocristalina de planar para fortemente uniaxial, exibindo valores de $H_A = 14$ T. Além disso, a fase nitrogenada apresenta valores de J_s elevados ($J_s = 1,54$ T), comparáveis ao da fase $Nd_2Fe_{14}B$ ($J_s = 1,61$ T) [5], [8], [58]. A Tabela 1 resume os valores de propriedades magnéticas intrínsecas das fases Sm_2Fe_{17} , $Sm_2Fe_{17}N_3$ e, para efeitos de comparação, os valores para a fase $Nd_2Fe_{14}B$ também são apresentados.

Tabela 1: Propriedades magnéticas intrínsecas das fases Sm_2Fe_{17} , $Sm_2Fe_{17}N_3$ e $Nd_2Fe_{14}B$.

Fase	T_C (°C)	J_s (T)	H_A (T)
Sm_2Fe_{17}	116	1,1	< 1
$Sm_2Fe_{17}N_3$	476	1,54	14
$Nd_2Fe_{14}B$	315	1,61	7,7

Fonte: [1], [38], [39], [42]

Atualmente, há uma demanda crescente por ímãs à base de terras-raras, que são utilizados em diversos dispositivos eletrônicos, equipamentos médicos, sensores e, principalmente em motores elétricos e turbinas eólicas. Estima-se que, são necessários de 500 a 700 kg de ímãs para cada megawatt (MW) gerado por turbinas eólicas e, cerca de 2,5 kg em cada motor elétrico [59], [60].

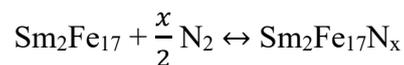
Devido a necessidade urgente de substituição dos combustíveis fósseis por formas de energia limpa, há uma demanda crescente pela produção de veículos elétricos e pelo aumento da capacidade de geração de energia eólica [60]. Um estudo da Agência Internacional de Energia sugere que, no caminho para reduzir a zero as emissões líquidas de CO₂ até 2050, uma das ações importantes para esta década seria aumentar a capacidade de geração de energia fotovoltaica e eólica em 4 vezes e a venda de veículos elétricos em 18 vezes [61].

Com essa perspectiva, há obviamente, um aumento na demanda pelos materiais estratégicos como as terras raras. Entre elas, as que apresentam maior risco de suprimento são o Pr, Nd e Dy, por se constituírem a principal matéria-prima dos ímãs à base de Nd-Fe-B. Dito isto, a ampliação da utilização de fases ferromagnéticas baseadas em terras-raras que apresentem menor risco de suprimento ou que sejam mais abundantes, como por exemplo Sm₂Fe₁₇N₃, se torna vantajosa [59]–[61].

2.2.1 Endurecimento Magnético via Modificação Intersticial com Nitrogênio

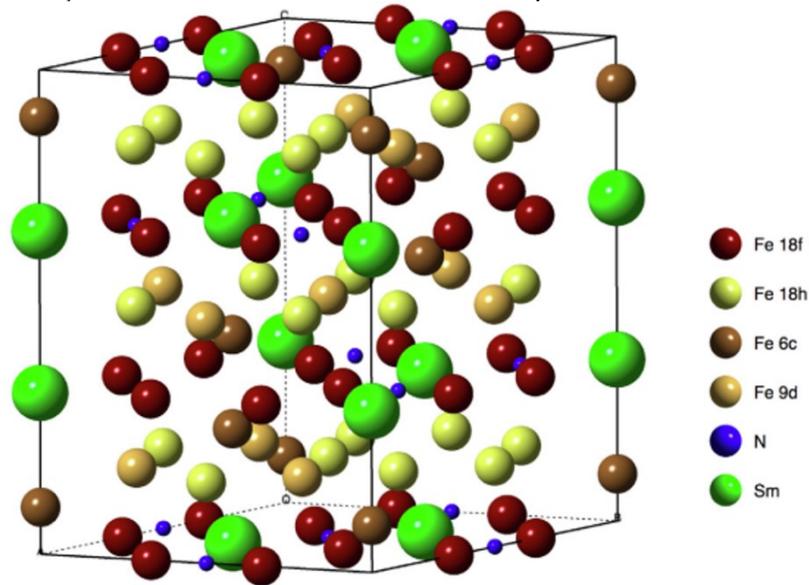
Nos anos 1990, após a publicação de Coey e Sun [4] relatando a possibilidade de aumentar os valores das propriedades intrínsecas da fase Sm₂Fe₁₇ pela modificação intersticial com nitrogênio, muitos pesquisadores estudaram profundamente os mecanismos de difusão do nitrogênio nessa fase visando à aplicação em ímãs permanentes [5], [8], [58], [62]–[66].

Em geral, o processo de nitrogenação desta fase ocorre em temperaturas que variam de 400 a 500 °C, em atmosfera de aproximadamente 1 bar de nitrogênio molecular (N₂) por algumas horas a depender do tamanho das partículas a serem nitrogenadas. Quando Sm₂Fe₁₇ é aquecido sob atmosfera de N₂, a composição nominal da fase formada é Sm₂Fe₁₇N_x (x < 3). A reação de nitrogenação pode ser descrita conforme a seguir [39]:



Skomski e Coey [67] mostraram que a fase Sm₂Fe₁₇ exibe estrutura romboédrica do tipo Th₂Zn₁₇, conforme pode ser visto na Figura 6, e após a nitrogenação completa dos sítios octaédricos 9e, o que leva a aproximadamente três átomos de nitrogênio por célula unitária (Sm₂Fe₁₇N₃), ocorre expansão de aproximadamente 6% do volume da célula. Quando a reação de nitrogenação é incompleta, isso indica um preenchimento incompleto dos sítios octaédricos, de modo que os nitretos formados são na verdade compostos não estequiométricos.

Figura 6: Representação da estrutura cristalina romboédrica do tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.



Fonte: [33]

Sun e coautores [68] verificaram a formação de um composto com teor de nitrogênio (N) intermediário, de composição $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x = 1, 2$), dependendo dos parâmetros de nitrogação adotados. Uma vez que os átomos de N migram da superfície para o centro, verificou-se a formação de compostos intermediários com teor de nitrogênio variando de $0 < x < 3$.

Christodoulou e Takeshita [69] propuseram um modelo para explicar o mecanismo de nitrogação em partículas esféricas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, monocristalinas, livres de defeitos e nitrogenadas sob atmosfera de N_2 . Esse mecanismo é esquematizado na Figura 7.

Segundo o mecanismo proposto, a nitrogação ocorre conforme as seguintes etapas:

(a) Em aproximadamente $250\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma dissociação das moléculas de N_2 na superfície da partícula seguindo a reação $\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$;

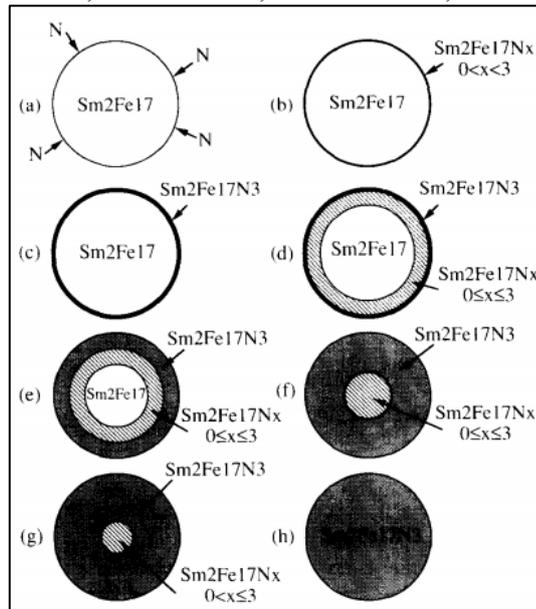
(b) Em seguida ($250\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$), os átomos de N são absorvidos e a composição da superfície começa a mudar para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, com $x < 3$;

(c) Com o aumento da temperatura a superfície atinge a saturação de nitrogênio e chega à composição de $x = 3$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$;

(d) Então, a composição na superfície se mantém constante e os átomos de nitrogênio começam a se difundir lentamente para o interior da partícula criando uma camada de difusão com teor de nitrogênio variando de $0 \leq x \leq 3$, ou seja, $x = 3$ na superfície e $x = 0$ no núcleo da partícula;

- (e, f, g) A camada de difusão avança em direção ao centro da partícula e a composição da camada de difusão vai se tornando homogênea;
- (h) Até que a partícula esteja totalmente nitrogenada.

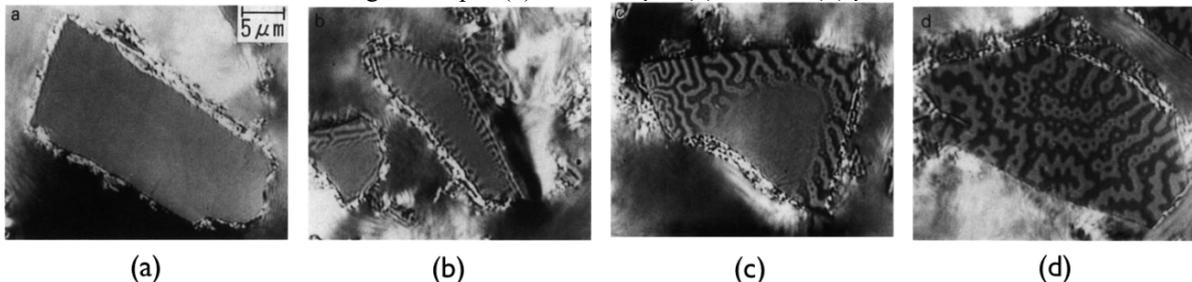
Figura 7: Mecanismo de nitrogenação proposto por Christodoulou e Takeshita, assumindo uma partícula à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ esférica, monocristalina, livre de defeitos, sob atmosfera de N_2 .



Fonte: [69]

Mukai e Fujimoto [70] verificaram o avanço da camada de difusão por efeito Kerr. É possível observar na Figura 8 o padrão de domínios magnéticos de partículas com diferentes tempos de nitrogenação.

Figura 8: (a) Partícula de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ antes da nitrogenação e o padrão de domínios magnéticos em partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrogenadas por (b) 1 minuto, por (c) 1 hora e (d) por 8 horas.



Fonte: [70]

Nas temperaturas de nitrogenação tipicamente utilizadas, a cinética de difusão é lenta. Se a temperatura é elevada para aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$ uma reação de desproporção compete

com a reação de nitrogação, levando à formação de fases magneticamente moles conforme a reação a seguir [5]:



A instabilidade térmica da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ em $600\text{ }^\circ\text{C}$, causando sua decomposição em fases magneticamente moles, impede a sua utilização em técnicas convencionais de obtenção de ímãs sinterizados. Apesar de alguns estudos relatarem a sinterização desta fase em temperaturas abaixo de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por técnicas não convencionais como, por exemplo, a sinterização por plasma (*spark plasma sintering*) [71]–[74], por corrente elétrica (*current sintering*) [75] e por compactação por explosão (*explosive compaction*) [76], [77], os resultados em termos de coercividade e remanência ainda são limitados. Por esta razão, pós baseados em Sm-Fe-N têm sido utilizados para produção de ímãs compósitos com ligante polimérico.

2.3 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE PÓS E ÍMÃS COMPÓSITOS À BASE DE Sm-Fe-N

Como detalhado na seção anterior, pós à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ são obtidos a partir da nitrogação de pós precursores à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Estes últimos, podem ser obtidos por diferentes métodos que, devido às suas características, podem gerar partículas monocristalinas ou policristalinas, utilizadas na manufatura de ímãs anisotrópicos ou isotrópicos, respectivamente. A seguir, serão descritos os métodos de obtenção de partículas e ímãs compósitos à base de Sm-Fe-N.

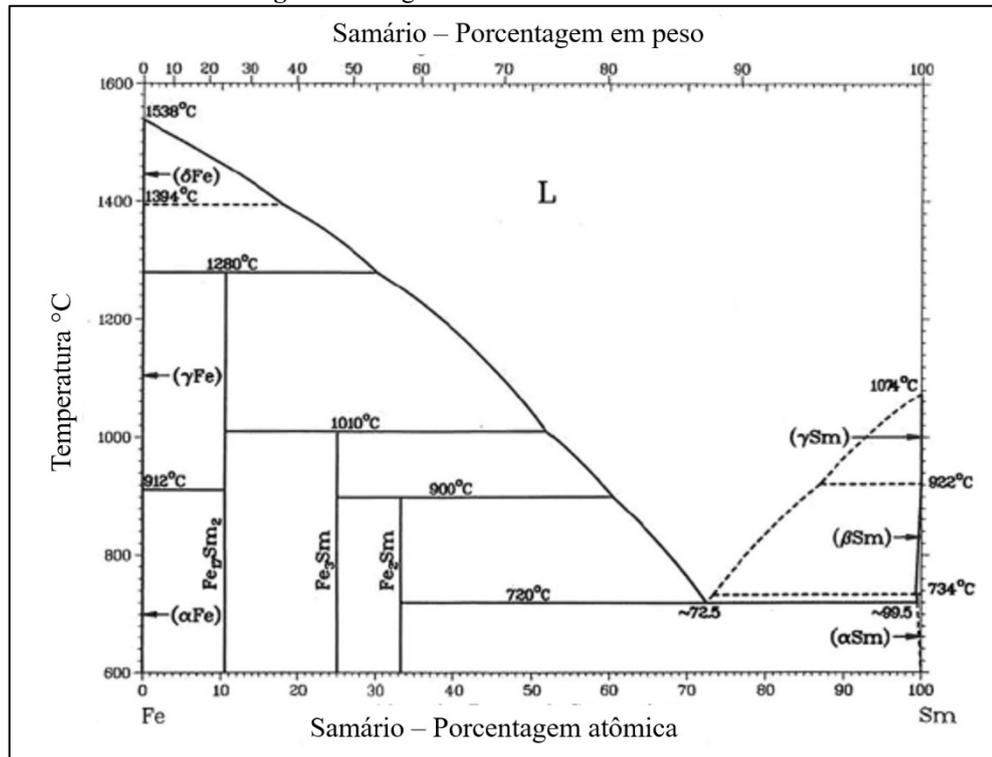
2.3.1 Técnicas de Produção de Partículas Monocristalinas Anisotrópicas

2.3.1.1 Redução de Tamanho de Partícula – Moagem

Para a produção de ímãs compósitos anisotrópicos é necessário obter partículas monocristalinas e, o primeiro método proposto para a obtenção destas partículas foi a pulverização de ligas obtidas por fusão [4]. A Figura 9, apresenta o diagrama de fases binário de Sm-Fe, onde é possível verificar a formação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ para teores de Sm de aproximadamente 24% em peso, conforme a seguinte reação peritética:



Figura 9: Diagrama de fases binário de Sm-Fe.



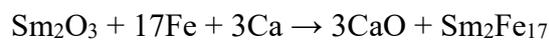
Fonte: [39]

Para alcançar altos valores de coercividade, é necessário ter um rígido controle de composição, a fim de minimizar a formação de fases magneticamente moles que podem se tornar sítios de nucleação de domínios reversos. Como observado na figura, à esquerda da linha de formação da fase de interesse há a ocorrência Fe- α , enquanto que à direita há a formação da fase SmFe₃ e, ambas são magneticamente moles. No entanto, em ligas fundidas à base de Sm-Fe com a composição estequiométrica 2:17, o Fe- α cristaliza como produto primário e, durante o processo de resfriamento, permanece na liga fundida. Por essa razão, é necessário realizar um tratamento térmico de homogeneização em ligas brutas de fusão, a fim de eliminar Fe- α -residual.

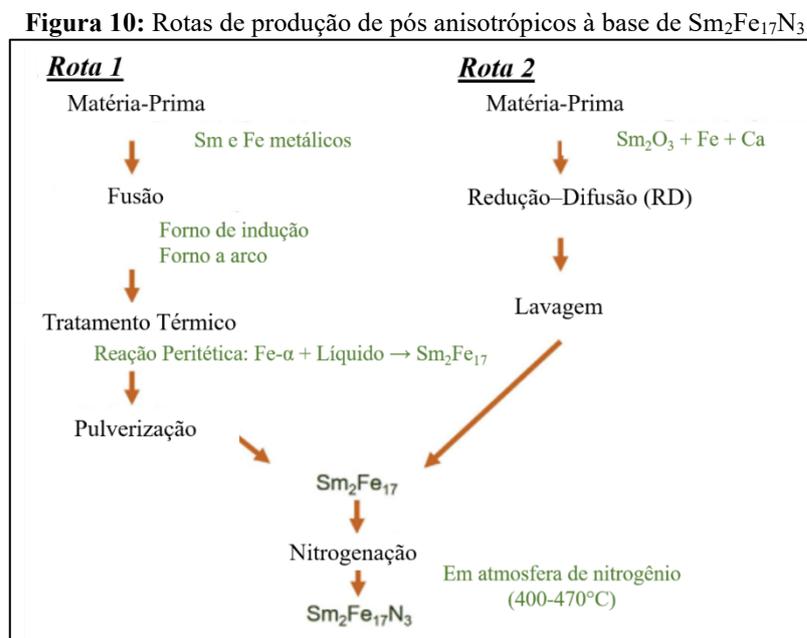
Após o tratamento térmico, as ligas homogeneizadas são submetidas ao processo de decrepitação por hidrogênio (HD). Essa etapa é incluída no processo devido à facilidade de absorção de hidrogênio pelas ligas à base de terras raras, tornando-as rapidamente em um material friável, o que facilita a obtenção de pós finos ($\approx 3 \mu\text{m}$) em etapas subsequentes de moagem. Em seguida, a etapa de nitrogação é realizada para a obtenção da fase Sm₂Fe₁₇N₃. E então, essas partículas são alinhadas sob campo magnético durante os processos de manufatura de ímãs anisotrópicos.

2.3.1.2 Redução-Difusão (RD)

Outro método proposto para a obtenção de partículas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ monocristalinas é via Redução-Difusão (RD) [78]. Nesta rota de processamento, uma mistura de particulados à base de óxido de samário, ferro metálico e cálcio metálico são os materiais de partida. Essa mistura é levada a altas temperaturas obtendo como resultado final a formação do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ por difusão no estado sólido e, óxido de cálcio como subproduto. A reação a seguir, descreve a produção da fase ferromagnética por RD:



Os produtos desta reação são submetidos a uma etapa de lavagem para a remoção de CaO e, a nitrogação é realizada em seguida. A Figura 10 resume essas duas rotas (moagem e RD) de produção de partículas anisotrópicas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.



Fonte: Traduzido de [42]

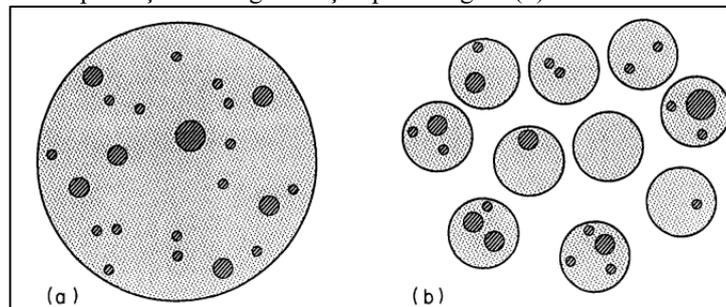
Atualmente, a maioria dos ímãs compósitos anisotrópicos à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ são fabricados por duas empresas japonesas; Sumitomo Metal Mining Co. Ltd (SMM) e Nichia Corporation (Nichia) e por uma empresa chinesa, MagValley [42].

É bem conhecida na literatura, especificamente para o sistema $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, que há uma relação inversamente proporcional entre tamanho de partícula e coercividade intrínseca, ($H_{cj} \propto 1/D$), de forma que a redução do tamanho de partícula é necessária para o desenvolvimento de altos valores de H_{cj} . Kobayashi, Skomski e Coey [28] propuseram um modelo a fim de explicar este fenômeno, quando o tamanho das partículas (D) varia entre 1 e 50 μm ($1 \mu\text{m} < D < 50 \mu\text{m}$).

O modelo considera que a quantidade de centros de nucleação de domínios reversos por partículas, é a principal razão pela redução de H_{cj} . Esses centros de nucleação de domínios reversos, são defeitos microestruturais que podem ser encontrados tanto na superfície como no núcleo das partículas, podendo ser poros, inclusões, fases magneticamente moles, etc. Um defeito bem conhecido, no caso de partículas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, é o “núcleo mole”, que consiste em partículas nitrogenadas parcialmente com seu centro ainda composto por $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, que é magneticamente mole [28].

Ainda segundo o modelo, ao reduzir o tamanho de partícula via moagem, o número de defeitos por partícula é reduzido, promovendo um aumento de H_{cj} . A Figura 11 ilustra a redução da quantidade de defeitos por partículas antes e após a moagem.

Figura 11: Ilustração dos centros de nucleação de domínios reversos em partículas grandes (a), sendo isolados pela ação da fragmentação por moagem (b).



Fonte: [28]

O modelo pode ser descrito pela equação 5 [28]:

$$H_{cj} = H_A \frac{2L_0}{D} \quad (5)$$

onde L_0 é a distância entre os centros de nucleação de domínios reversos e D é o diâmetro da partícula.

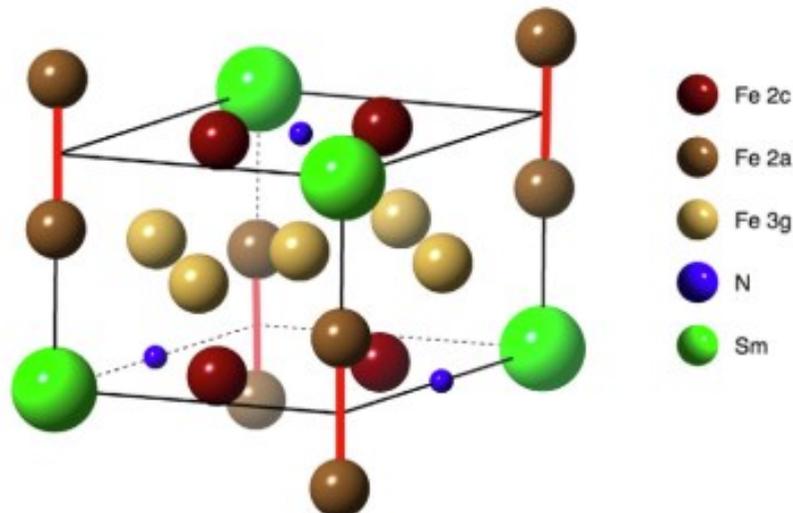
2.3.2 Técnicas de Produção de Partículas Nanocristalinas Isotrópicas

2.3.2.1 Resfriamento Rápido (*Melt-Spinning*)

Katter e colaboradores [32] foram os primeiros a explorar o processo de resfriamento rápido (*melt-spinning*), anteriormente utilizado na produção de pós à base de Nd-Fe-B, para obtenção de pós à base de Sm-Fe-N. O método consiste em verter uma liga fundida sobre uma roda de cobre que, rotacionando, promove a solidificação rápida da liga com taxas de resfriamento na ordem de 10^6 °C/s. O material obtido consiste em pós com morfologia de placas ou flocos (*flakes*) de aproximadamente 100 μm de diâmetro e estrutura cristalina refinada, com grãos de aproximadamente 300 nm.

Os autores descobriram que, para velocidades de rotação < 15 m/s, forma-se partículas à base $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com estrutura romboédrica. No entanto, para velocidades de rotação mais altas, de aproximadamente 20 m/s, forma-se estrutura desordenada do tipo TbCu_7 . O pó obtido é nitrogenado, promovendo o endurecimento magnético e formação da fase $\text{SmFe}_{7-9}\text{N}_x$. Após a nitrogenação, a fase $\text{SmFe}_{7-9}\text{N}_x$ apresenta menor campo de anisotropia que a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ($H_A \sim 4$ T), entretanto, maior polarização de saturação ($J_s = 1,70$ T). A Figura 12, representa a estrutura desordenada do tipo TbCu_7 [32].

Figura 12: Representação da estrutura cristalina romboédrica do tipo TbCu_7 da fase $\text{SmFe}_{7-9}\text{N}_x$.



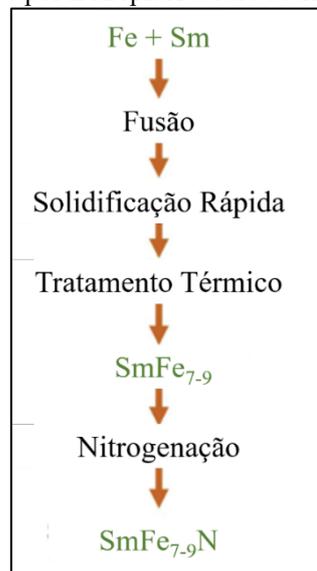
Fonte: [33]

A mudança do tamanho de grão, de micrométrico nos casos de produção de partículas anisotrópicas (moagem de ligas fundidas e RD) para nanométrico no caso de solidificação

rápida, promove uma mudança do mecanismo de coercividade, que passa do tipo nucleação para o tipo ancoramento [33]. Essa mudança faz com que a coercividade intrínseca já não dependa exclusivamente do tamanho de partícula, sendo possível obter partículas grosseiras com elevados valores de H_{cj} após a nitrogenação.

Pós produzidos por solidificação rápida são comercialmente produzidos pela empresa Daido Steel Company (Daido), apresentando $H_{cj} \approx 700$ kA/m e tamanho de partícula de ≈ 100 μm [33]. O fluxo do processo utilizado pela empresa Daido é apresentado na Figura 13.

Figura 13: Rota de produção de pós isotrópicos à base de $\text{SmFe}_{7.9}\text{N}$ via resfriamento rápido.



Fonte: Traduzido de [42].

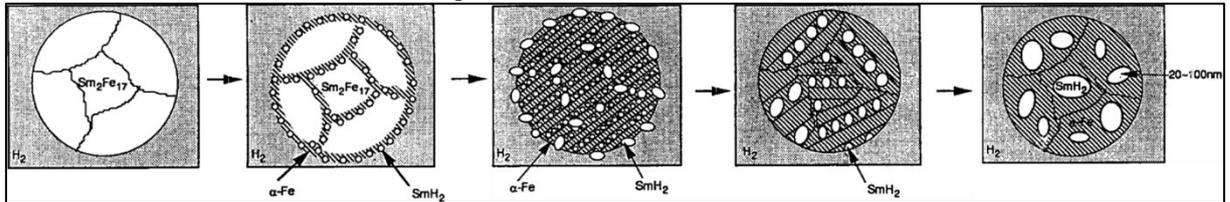
2.3.2.2 Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação (HDDR).

Outra forma de produzir partículas policristalinas isotrópicas é via Hidrogenação-Desproporção-Dessorção-Recombinação (HDDR). Este processo foi primeiramente desenvolvido por Takeshita e Nakayama [79], para a obtenção de pós coercivos a base de Nd-Fe-B. Nakamura e colaboradores [35] relataram pela primeira vez a utilização do HDDR para obtenção de pós à base de Sm-Fe-N.

Ao aquecer uma liga ou pós à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, até aproximadamente 650 $^\circ\text{C}$ sob atmosfera de hidrogênio molecular (H_2), ocorre a absorção do hidrogênio (Hidrogenação), inicialmente pelos contornos de grão. Com a hidrogenação, ocorre uma reação de desproporção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ formando finos cristais de SmH_2 e Fe- α (Desproporção). A reação evolui até a formação de uma microestrutura constituída da fase SmH_2 com morfologia esférica ou

elipsoidal, de alguns nanômetros de diâmetro (20 - 100 nm), envolta em uma matriz de Fe- α , conforme ilustrado na Figura 14 [35].

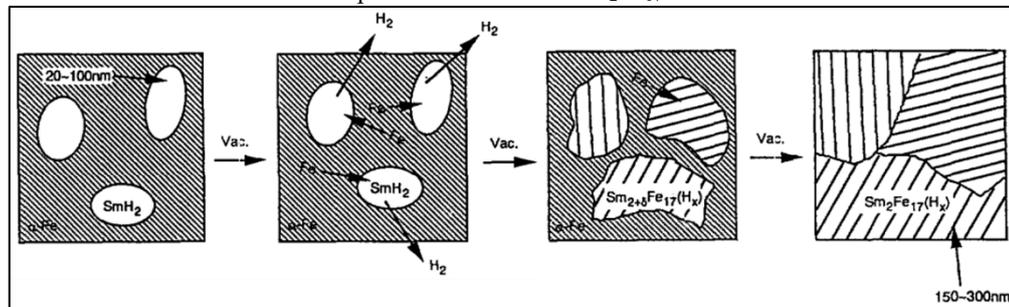
Figura 14: Representação esquemática das etapas de Hidrogenação e Desproporção do processo HDDR em partículas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.



Fonte: [35]

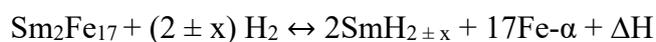
O hidrogênio absorvido é removido da fase SmH_2 em uma etapa subsequente, sob vácuo em temperaturas de aproximadamente $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Dessorção). Com a dessorção do hidrogênio, átomos de ferro Fe- α se difundem para SmH_2 e ocorre uma reação de formação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ novamente, porém apresentando microestrutura de grãos refinados na ordem de 300 nm (Recombinação). A Figura 15 representa a etapa de recombinação em partículas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [35].

Figura 15: Representação esquemática das etapas de Dessorção e Recombinação do processo HDDR em partículas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.



Fonte: [35]

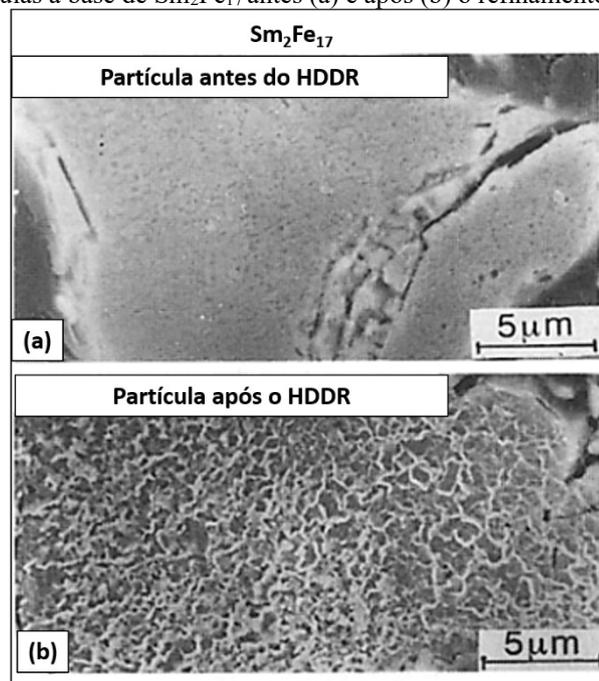
Esses grãos finos recém-formados conferem alta coercividade, após a etapa de nitrogenação, mesmo em partículas grosseiras [35]. A reação reversível de desproporção pode ser descrita como a seguir:



onde ΔH é exotérmico para absorção de hidrogênio, endotérmico para dessorção e, o valor de x depende da temperatura e da pressão de hidrogênio.

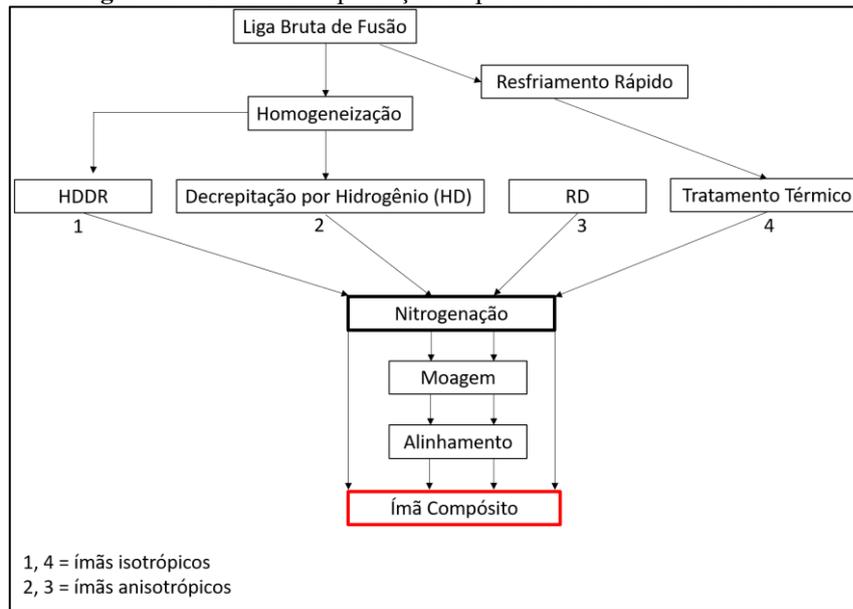
Na Figura 16, é possível observar a microestrutura característica, obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), de partículas antes e após o HDDR. O diâmetro do grão da partícula que não passou pelo refinamento microestrutural via HDDR é bastante grande, enquanto que, a partícula que passou pelo HDDR apresenta microestrutura com grãos nanométricos de morfologia celular [35].

Figura 16: MEV de partículas à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ antes (a) e após (b) o refinamento microestrutural via HDDR.



Fonte: [35]

A Figura 17 resume as principais técnicas de produção de partículas à base de Sm-Fe-N para a produção de ímãs compostos isotrópicos e anisotrópicos.

Figura 17: Técnicas de produção de partículas à base de Sm-Fe-N.

Fonte: [39]

2.3.3 Técnicas de Produção de Ímãs Compósitos à base de Sm-Fe-N

Uma vez que as principais técnicas de produção de partículas à base de Sm-Fe-N foram apresentadas, a seguir serão descritas as principais técnicas de manufatura de ímãs compósitos de matriz polimérica baseados neste sistema ferromagnético, além da Manufatura Aditiva (MA) como uma técnica emergente de produção, que será explorada neste trabalho.

As técnicas mais convencionais de manufatura de ímãs compósitos são a moldagem de pós por compressão (MPC) e a moldagem de pós por injeção (MPI). Na MPC, pós à base de Sm-Fe-N são misturados com resina polimérica termofixa, geralmente epóxi ou fenol, além de algum agente lubrificante. Essa mistura, contendo de 10 a 20% em volume de resina, é utilizada para preencher um molde, com o formato da peça desejada, e então é pressionada pela máquina de compressão. Em caso de ímãs anisotrópicos, um campo magnético é utilizado para orientar as partículas durante a compressão. O corpo moldado é submetido a uma temperatura de ≈ 150 °C para a cura da resina e, após isto, é realizada uma etapa de recobrimento, se necessário [42].

Já na MPI, pós à base de Sm-Fe-N são, geralmente, misturados com poliamida (PA) ou sulfeto de polifenileno (PPS) e também um lubrificante. Neste caso, a fração volumétrica da resina, que neste caso é termoplástica, varia entre 30 e 50%. Aglomerados, chamados de *pellets*, são formados desta mistura, e injetados na cavidade de um molde, pela máquina injetora. A temperatura de injeção varia de 250 a 300 °C, fundindo o ligante polimérico, que flui para o

molde. Da mesma forma que na moldagem por compressão, para a produção de ímãs anisotrópicos um campo magnético é utilizado para alinhar as partículas durante o processo de injeção [42].

Essas técnicas permitem a produção de ímãs com geometrias complexas, em formatos próximos ao seu formato final de aplicação (*near net-shape*), o que reduz, ou até mesmo elimina, etapas posteriores de usinagem para correção geométrica, como é necessário no caso de ímãs sinterizados. Isto é vantajoso em termos de redução de desperdício de matérias-primas de alto valor agregado como os ímãs à base de terras-raras.

Como uma técnica emergente, a Manufatura Aditiva (MA) tem sido empregada e descrita na literatura na produção de ímãs compósitos à base de terras raras. Ela possibilita o processamento de ímãs com formatos complexos, já em seu formato final de aplicação (*net-shape*), sem a necessidade de utilização de moldes e matrizes, como nas técnicas convencionais.

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*”. É o termo formalizado para a antiga “prototipagem rápida” e a atual e popularmente conhecida “impressão 3D”.

Em linhas gerais, as técnicas de MA baseiam-se na adição sucessiva de camadas individuais, a partir de um modelo tridimensional computadorizado (*computer-aided design*, CAD) do objeto a ser fabricado [80]. Inicialmente, o objeto que se deseja construir, é modelado tridimensionalmente (3D) via sistema CAD. Deste modelo 3D, obtém-se um formato específico para MA, geralmente representado por uma malha de triângulos, chamado de arquivo STL (*STereoLithography*). O arquivo STL é utilizado em um software de fatiamento, que fará a subdivisão do modelo em camadas individuais [81]. Após esta etapa, equipamento de MA irá construir o objeto até a sua forma final, camada-a-camada, pela adição sucessiva de matéria-prima. Todas estas etapas estão ilustradas na Figura 18.

Em relação a obtenção de ímãs compósitos a base de terras-raras, a MA representa o potencial de:

- Eliminar etapas subtrativas para adequação geométrica da rota de produção justamente por produzir ímãs “*net-shape*”, economizando matéria-prima;

- Simplificar as operações de produção, por eliminar a necessidade de utilização de moldes, matrizes e ferramental específico, reduzindo custos associados a etapa de produção;
- Obtenção de protótipos de forma rápida e versátil, bem como uma produção altamente customizada;
- Explorar funcionalidades até então impossíveis de serem obtidas pelas técnicas convencionais, como por exemplo a manipulação das linhas de campo magnético a partir da geometria do ímã, gradientes funcionais, etc.

Figura 18: Etapas de construção de um objeto via MA.



Fonte: Traduzido de [80]

A MA refere-se a um conjunto de técnicas, que se utilizam de diferentes princípios de consolidação das camadas da peça, e está dividida em sete categorias, segundo a norma ISO/ASTM 52900:2015:

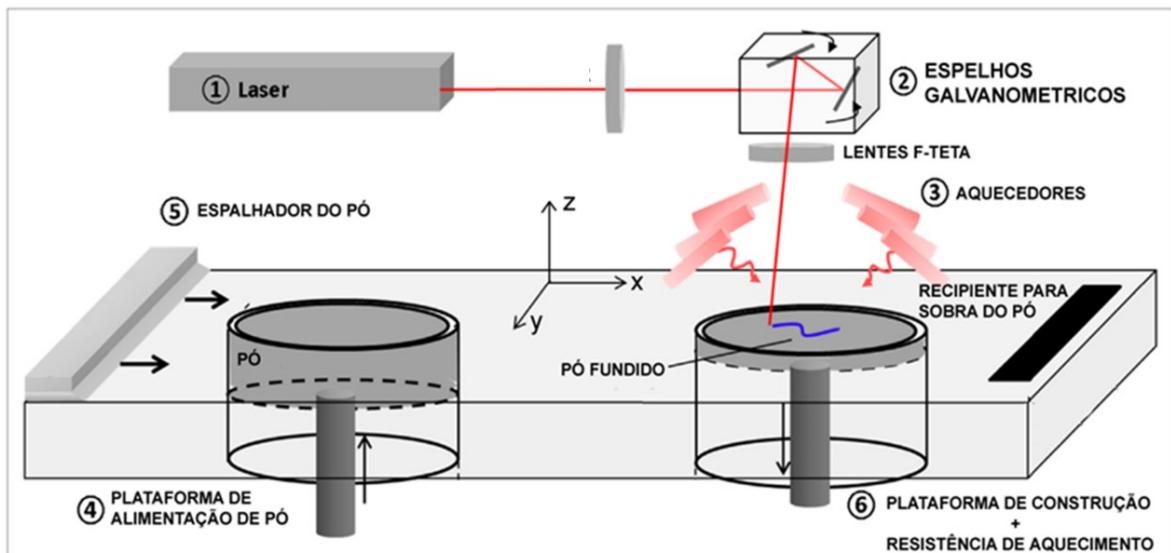
- Fotopolimerização Em Cuba (*Vat Photopolimerization*);
- Fusão Em Leito De Pó (*Powder Bed Fusion*);
- Extrusão De Material (*Material Extrusion*);
- Jateamento De Material (*Material Jetting*);
- Jateamento De Aglutinante (*Binder Jetting*);
- Deposição De Lâminas (*Sheet Lamination*);
- Deposição Direta Por Energia (*Directed Energy Deposition*).

Dentre as técnicas citadas acima, as mais exploradas na literatura para a obtenção de ímãs compósitos de terras-raras são a Extrusão de Material, Jateamento de Aglutinante e a Fusão em Leito de Pó (FLP), que é a técnica utilizada neste trabalho e será descrita a seguir.

2.3.3.1 FLP para Produção de Ímãs Compósitos de Matriz Ligante Polimérica

A FLP foi uma das primeiras técnicas de MA a ser comercializada [13]. Nesta técnica, como esquematizado na Figura 19, a matéria-prima utilizada encontra-se na forma de pó, podendo ser metálico, cerâmico, polimérico ou uma mistura destes (compósito). O material particulado, chamado de carga de impressão, é inserido em um recipiente, denominado como plataforma de alimentação. Com o auxílio de um espalhador, a carga de impressão é espalhada até a plataforma de construção. A partir deste ponto, um feixe de *laser* (*light amplification by stimulated emission radiation*) ou de elétrons controlado computacionalmente percorre uma secção bidimensional sobre a camada de pó espalhada [82].

Figura 19: Representação esquemática do processo FLPL.



Fonte: Traduzido de [82]

A energia depositada pelo feixe de *laser* ou elétrons interage aquecendo o material na proporção adequada para promover a fusão/sinterização seletiva na área percorrida. Após esta etapa, a plataforma de construção abaixa no eixo Z, o equivalente à espessura da nova camada que será espalhada 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,

podendo ser reutilizado novamente. Quando a fonte de energia utilizada é o *laser*, a técnica é chamada de Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL) [82].

Na produção de ímãs compósitos de matriz polimérica via FLPL, uma mistura de pós da fase ferromagnética com pós à base de um ligante polimérico é utilizada como carga de impressão. A energia incidida pelo feixe de *laser*, com um comprimento de onda (λ) adequado para ser absorvido pelo polímero (geralmente laser de CO₂, $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), funde seletivamente o sistema ligante, a fim de torna-lo uma matriz contínua a envolver as partículas ferromagnéticas.

Segundo Gibson e coautores [13], os parâmetros que exercem influência direta na consolidação das camadas individuais e porosidade final do componente podem ser sumarizados em quatro categorias:

- Parâmetros relacionados ao laser: comprimento de onda (λ), potência do feixe de *laser* (PL) e diâmetro do feixe de *laser*;
- Parâmetros relacionados a estratégia de varredura; velocidade de varredura (VV), espaçamento entre linhas (EL), ângulo de preenchimento e estratégia de preenchimento;
- Temperatura em que o processo ocorre: temperatura do leito de pó, temperatura de pré-aquecimento;
- Características da matéria-prima: densidade aparente (DA) e índice de escoabilidade (IE).

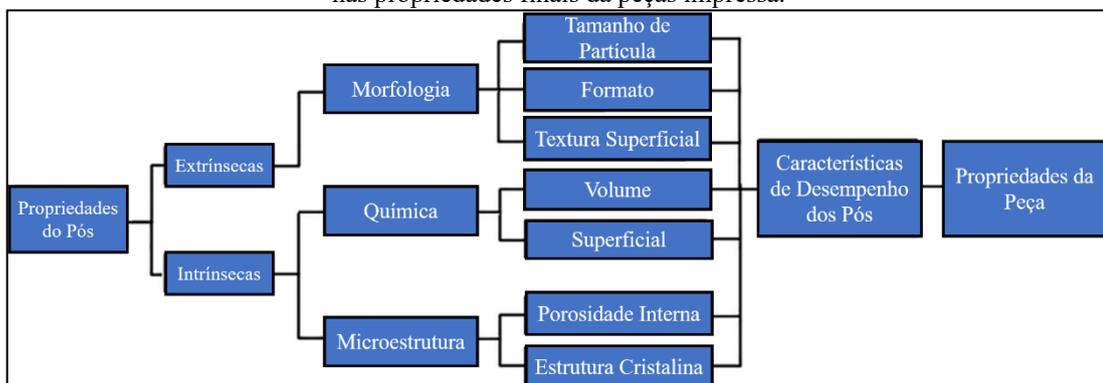
As três primeiras categorias estão relacionadas a cinética de sinterização para uma determinada matéria-prima, que no caso de ímãs compósitos é o sistema ligante polimérico [83]–[85]. Em relação a variável matéria-prima, esta relaciona-se com as propriedades tecnológicas do pó escolhido, como mencionado, densidade aparente e escoabilidade. Tais propriedades tecnológicas são intimamente relacionadas a tamanho, distribuição de tamanho e morfologia das partículas, principalmente [24], [25], [86].

2.3.3.2 Influência da Matéria-Prima Utilizada como Carga de Impressão em FLP

De acordo com Sutton *et al.* [86] e Vock *et al.* [25], a matéria-prima utilizada como carga de impressão em processos de FLP tem papel primordial nas propriedades finais dos componentes obtidos. Segundo os autores, as propriedades da matéria-prima utilizada podem ser categorizadas em propriedades intrínsecas e extrínsecas. A primeira categoria relaciona-se a aspectos metalúrgicos e microestruturais dos pós utilizados, como por exemplo estrutura cristalina, tamanho e distribuição de tamanho de grão e fases presentes.

Em termos de propriedades extrínsecas, são apresentadas como variáveis o tamanho de partícula e morfologia como as principais características a serem avaliadas. Estas características, por sua vez, tem um impacto nas propriedades tecnológicas dos pós, como por exemplo a densidade aparente e escoabilidade. Por consequência, estas irão diretamente influenciar em parâmetros e aspectos relacionados ao processo de FLP e propriedades finais das peças obtidas [24]. Uma visão geral da relação entre as propriedades da matéria-prima e as propriedades finais dos componentes obtidos é apresentada na Figura 20.

Figura 20: Propriedades da matéria-prima, utilizada como carga de impressão em FLP, que exercem influência nas propriedades finais da peças impressa.



Fonte: Traduzido e adaptado de [24]

De acordo com Haferkamp e colaboradores [24], a correlação entre densidade aparente e escoabilidade e as propriedades finais dos componentes obtidos via FLP está nas propriedades do leito de pó. O processo FLP tem como princípio de construção das camadas do objeto o espalhamento (ou deposição) de camadas de pó e sua posterior consolidação via processos de fusão seletiva ou completa. As propriedades destas camadas de pó (ou leito de pó) são de extrema importância para obtenção de componentes com propriedades finais adequadas, uma vez que dependem diretamente do modo em que as partículas se acomodam/arranjam após o espalhamento. O caso ideal para FLP é a formação de uma camada de pó homogênea e o mais

densa possível, reduzindo a quantidade de vazios a serem preenchidos/fechados durante o processo de fusão [87].

Tamanho, distribuição de tamanho de partícula e morfologia são as principais características dos pós utilizados como matéria-prima que exercem influência direta sobre a densidade aparente e escoabilidade. Em geral, a redução do tamanho de partícula resulta no aumento da área superficial e das forças coesivas, fazendo com que as partículas finas se arranjam em aglomerados. Tais aglomerados exibem morfologia irregular e tamanho não-uniforme, reduzindo o nível de acomodação no leito de pó. Além disso, o aumento do atrito entre as partículas individuais aumenta expressivamente, reduzindo a escoabilidade. Partículas com diâmetro abaixo de 25 μm já são consideradas inadequadas para FLP. Abaixo de um certo tamanho de partícula, o efeito da morfologia é desprezível [88].

Partículas esféricas são desejáveis em FLP pois em seu estado livre exibem o maior fator de empacotamento dentre todas as morfologias (considerando distribuição monomodal, 74%) e maior escoabilidade, reduzindo a porosidade do leito de pó ao máximo [89]. Ao alterar a morfologia das partículas, o fator de empacotamento é alterado e no estado livre irão ocupar um volume menor do que as partículas esféricas, elevando a porosidade do leito de pó.

Interações superficiais relacionadas a morfologia das partículas também são responsáveis pela redução dos valores de densidade aparente e escoabilidade de partículas não-esféricas, conseqüentemente nas propriedades finais do componente obtido [24], [25], [86].

2.4 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE – ÍMÃS COMPÓSITOS VIA FLPL

A Fusão em Leito de Pó a *Laser* (FLPL) vem ganhando espaço como rota promissora de obtenção de ímãs compósitos a base de terras-raras. Atualmente, grande parte das pesquisas estão concentradas no sistema Nd-Fe-B [12], [17], [19], [20], com pouca exploração do sistema Sm-Fe-N [16], [18].

Em termos de FLPL, os estudos se concentram na influência de parâmetros relacionados ao processo de consolidação (*laser* e estratégia de varredura), tratando superficialmente variáveis relacionadas a matéria-prima (propriedades tecnológicas). Baldissera e coautores [12] foram pioneiros em relatar o processamento de ímãs compósitos de matriz polimérica via FLPL. Exploraram a influência de parâmetros relacionados ao *laser* nas propriedades magnéticas de ímãs compósitos isotrópicos à base de Nd-Fe-B. Foi utilizada uma carga de impressão composta de 66% vol. de pó esférico isotrópico à base de Nd-Fe-B (MQP-

S-9-8) e 34% vol. de pó à base de poliamida-12 (PA-12) (Exceltec Innov'PA 1550 XS). Estes valores remetem aos valores utilizados, convencionalmente, nos processos de injeção.

Os autores investigaram a influência de três parâmetros nas propriedades magnéticas finais dos ímãs compósitos: potência do *laser* (CO_2 - $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, variando entre 32 e 62 W), distância entre varreduras (entre 200 e 300 μm) e espessura de camada (entre 50 e 150 μm), mantendo constante a velocidade de varredura do *laser* em 1200 mm/s.

O valor máximo de densidade geométrica alcançado foi de $\rho = 3,6 \text{ g/cm}^3$, o que representa 70% da densidade de um ímã compósito completamente denso obtido com a mesma carga de impressão ($\rho_{\text{teo}} = 5,14 \text{ g/cm}^3$), ou seja, 30% de porosidade. Em termos de remanência, estes ímãs apresentaram valor de $J_r = 300 \text{ mT}$.

De forma similar, Engerhoff e coautores [16], foram os primeiros a explorar a técnica de FLPL para produção de ímãs compósitos à base de Sm-Fe-N. Utilizaram como carga de impressão a mistura de um pó magnético de morfologia do tipo placas (Nitroquench-P, 66% em volume) e PA-12 (34% em volume). Os autores investigaram o potencial de obtenção de ímãs compósitos à base de Sm-Fe-N utilizando as mesmas condições e parâmetros estudados por Baldissera.

Os ímãs impressos apresentaram valores de densidade geométrica variando de $\rho = 2,30 - 2,48 \text{ g/cm}^3$ para todas as condições exploradas, o que representa um nível de porosidade de 62%. Esses valores estão muito próximos dos valores de densidade aparente da matéria-prima, que foi relatado como $2,33 \text{ g/cm}^3$. Os resultados obtidos mostraram que os parâmetros selecionados não conseguiram consolidar o pó. Esta má consolidação resultou em ímãs com propriedades magnéticas limitadas, onde os valores de B_r variaram apenas entre $B_r = 240 - 300 \text{ mT}$. Os valores de coercividade intrínseca variaram entre $H_{cj} = 616 - 642 \text{ kA/m}$, que são consideravelmente mais baixos do que o pó de partida ($H_{cj} = 756 \text{ kA/m}$). Uma vez que esta propriedade magnética particular é muito sensível a modificações microestruturais, foi levantada a hipótese da formação de fases magneticamente moles como Fe- α devido a processos de oxidação durante o processamento a *laser*. No entanto, uma análise de difração de raio-X (DRX) mostrou que tais fases não foram formadas, indicando que a microestrutura não foi alterada durante o processamento e a redução de H_{cj} teria outra origem.

A análise de MEV, da superfície de fratura das amostras, revelou a ausência de uma matriz polimérica contínua, com distribuição heterogênea de PA-12 na microestrutura. A grande maioria das partículas à base de Sm-Fe-N foi pouco aderida ao ligante, corroborando com os valores de densidade geométrica e medidas magnéticas. A ausência de uma matriz

contínua, que possa promover o encapsulamento das partículas magnéticas e dificultar sua movimentação, quando na presença de um campo magnético externo, foi a hipótese levantada para explicar a redução nos valores de H_{cj} . Tanto os valores de B_r quanto H_{cj} aumentaram após um ciclo de prensagem isostática, eliminando parte da porosidade e, corroborando com a hipótese.

O baixo nível de consolidação relatado neste trabalho pode ser atribuído à falta de PA-12 na composição da carga de impressão. Partículas com morfologia do tipo placas apresentam propriedades tecnológicas inferiores quando comparadas a partículas esféricas, por exemplo. Isso leva a uma situação em que a baixa acomodação das partículas deve ser compensada aumentando a fração do aglutinante.

Apesar de todas as particularidades dos dois trabalhos citados, o impacto da morfologia dos pós ferromagnéticos utilizados para constituir as cargas de impressão fica evidente. Empregando os mesmos parâmetros de processamento, bem como a mesma fração de ligante na carga de impressão (34% vol em ambos os casos) e apenas alterando a morfologia das partículas ferromagnéticas, a porosidade final nos ímãs obtidos foi de 30% quando partículas esféricas foram utilizadas, para 62% quando utilizou-se partículas do tipo placa.

A alteração das propriedades do leito de pó, causada pela modificação da morfologia das partículas utilizadas, é um dos principais fatores para esta variação nos níveis de porosidade. Como apresentado anteriormente, as propriedades tecnológicas dos pós utilizados influenciam diretamente na porosidade do leito de pó que, por sua vez, irá influenciar nas características microestruturais dos ímãs impressos.

O mesmo comportamento foi observado por Mapley e coautores [19], explorando a obtenção de ímãs compósitos à base de Nd-Fe-B utilizando pós esféricos (MQP-S-11-9) e pós com morfologia do tipo placas (XCN1108). Os pós ferromagnéticos, foram utilizados para compor cargas de impressão com 40% em volume de PA-12.

Os ímãs compósitos obtidos utilizando os pós do tipo placas foram sistematicamente mais porosos do que aqueles obtidos com pós esféricos. Os valores de densidade dos ímãs obtidos variaram entre $\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$ (utilizando pós do tipo placa) e $\rho = 3,8 \text{ g/cm}^3$ (utilizando pós do tipo esférico), o que representa 36% e 22% de porosidade, respectivamente.

Fim e coautores [17] reportaram a influência de parâmetros relacionados ao laser e também da composição da carga de impressão na porosidade final de ímãs compósitos à base de Nd-Fe-B obtidos via FLPL. A influência da velocidade de varredura e do volume de PA-12 utilizado na carga de impressão (entre 36% e 45%) foram estudados utilizando pós

ferromagnéticos esféricos. Os autores demonstraram que a porosidade final dos ímãs obtidos depende de dois principais fatores: 1) Cinética de sinterização das partículas poliméricas - ao alterar a velocidade de varredura varia-se a densidade de energia destinada as estas partículas, bem como o tempo em que o leito de pó se mantém em uma temperatura adequada dentro da janela de sinterização; 2) Volume de ligante – fração de ligante necessária para preencher a porosidade do leito de pó durante a fusão pelo *laser*.

Utilizando os parâmetros otimizados de laser, ou seja, a velocidade de varredura e, aumentando o volume de ligante de 36% para 45%, foram obtidos ímãs com densidades geométricas variando de $\rho = 3,91 \text{ g/cm}^3$ para $\rho = 4,33 \text{ g/cm}^3$, representando uma redução de porosidade de 24% para apenas 5%, nesta ordem. A redução de porosidade levou a um aumento dos valores de remanência, partindo de $J_r = 363 \text{ mT}$ para $J_r = 385 \text{ mT}$, respectivamente. Estes resultados mostram que, além das otimizações nos parâmetros de construção, a adequação do volume de ligante na carga de impressão foi uma estratégia eficiente para reduzir o valor da porosidade nos ímãs.

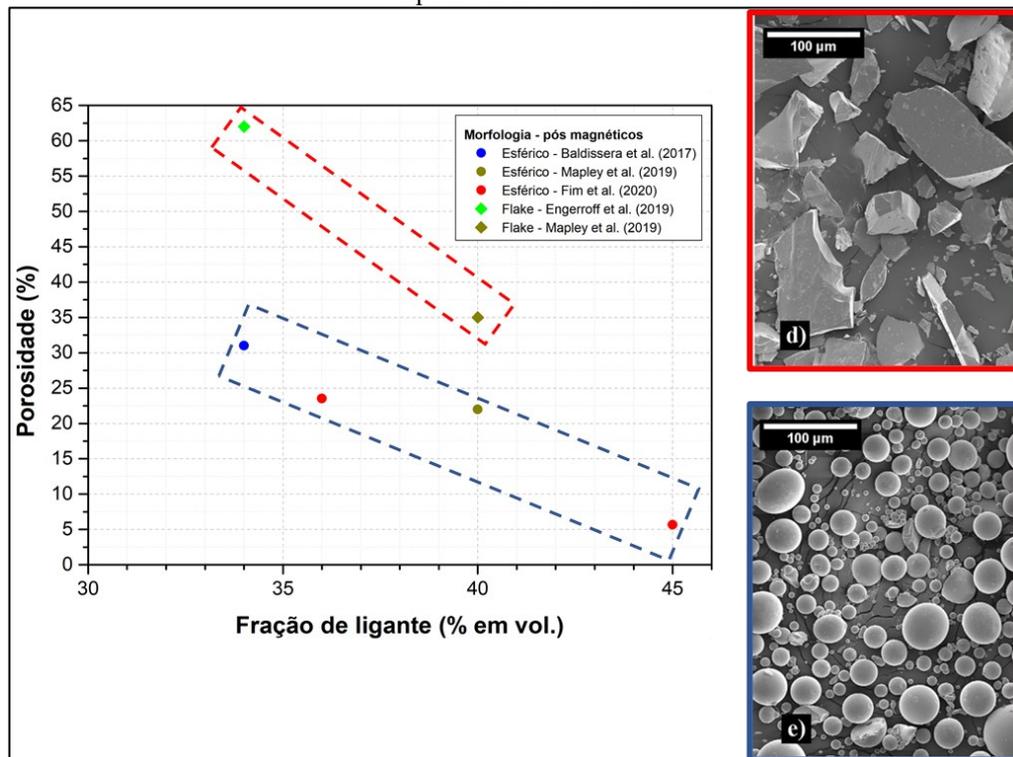
Na Figura 21, é possível verificar o comportamento dos valores de porosidade em função da fração volumétrica de ligante nos ímãs produzidos via FLPL, dos trabalhos descritos acima. Estes valores compreendem os dados disponíveis na literatura em relação a este tema, até o momento. Os dados destacados em vermelho, correspondem aos ímãs produzidos a partir de pós com morfologia do tipo placas, enquanto que, os destacados em azul se referem aqueles obtidos com pós esféricos.

Com base no que foi exposto até agora, é possível destacar dois pontos críticos em relação ao tema. O primeiro deles é que os valores de porosidade em ímãs obtidos via FLPL, utilizando pós do tipo placas como matéria-prima, apresentam maiores valores de porosidade quando comparados aos ímãs obtidos a partir de pós esféricos. Isto comprova a correlação entre as características da matéria-prima utilizada como carga de impressão (propriedades tecnológicas) e os mecanismos de consolidação envolvidos nesta forma de manufatura. Observa-se que, em nenhum dos trabalhos citados no estado-da-arte estão disponíveis informações a respeito do processo de eliminação de porosidade em ímãs compósitos quando são utilizadas partículas do tipo placas. Fica clara a contribuição do sistema ligante para partículas esféricas, porém não há relatos sobre o papel do ligante quando partículas ferromagnéticas não-esféricas são utilizadas.

O segundo ponto, refere-se as características dos pós à base de Sm-Fe-N comercialmente disponíveis, quanto distribuição de tamanho de partículas e morfologia.

Comercialmente, as rotas de produção de pós a base de Sm-Fe-N concentram-se ou na produção de pós finos (via processos de redução-difusão e/ou moagem) ou, de pós grosseiros com morfologia do tipo placa (resfriamento rápido – *melt-spinning*). Tanto em um caso, quanto no outro, essas características estão distantes daquelas consideradas ideais para aplicação destes pós como carga de impressão para FLPL.

Figura 21: Valores de porosidade em função da fração volumétrica de ligante em ímãs produzidos via FLPL disponíveis na literatura.



Fonte: AUTORA.

Até o momento, não foram reportados trabalhos que utilizem o processo HDDR para a produção de pós voltados para aplicações em FLPL. Esta técnica de refinamento microestrutural, diferente da técnica de resfriamento rápido, permite maior controle sobre a morfologia da partícula a ser utilizada, o que facilitaria a produção de partículas com morfologias mais próximas daquelas do tipo esférica. Além disso, como mencionado na seção 3.2.2, pela característica deste tipo de refinamento microestrutural, é possível a produção de partículas onde não haja a relação inversamente proporcional entre tamanho de partícula e coercividade, ampliando as possibilidades para atender aos tamanhos adequados para FLPL.

Desta forma, o presente trabalho busca contribuir para o estado-da-arte da produção de ímãs compósitos de matriz polimérica à base de Sm-Fe-N de duas formas: 1) em um primeiro

momento, avaliando a influência do teor de ligante nos valores de porosidade em ímãs produzidos com pós do tipo placas, comercialmente disponíveis e; 2) em uma segunda abordagem, produzindo pós à base de Sm-Fe-N via HDDR, e avaliando a processabilidade destes, em termos de propriedades tecnológicas, estruturais e magnéticas, quando aplicados como carga de impressão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os detalhes relacionados às matérias-primas, processos e técnicas de caracterização empregados no desenvolvimento deste trabalho. A fim de alcançar os objetivos propostos, a metodologia utilizada foi dividida em duas partes que serão descritas nas subseções **3.1** e **3.2**.

3.1 INFLUÊNCIA DO TEOR DE LIGANTE NOS VALORES DE POROSIDADE EM ÍMÃS PRODUZIDOS COM PÓS COMERCIAIS DO TIPO PLACAS VIA FLPL

Com a finalidade de avaliar a influência do teor de ligante em ímãs compósitos de matriz polimérica à base de Sm-Fe-N obtidos via FLPL, produzidos com pós comerciais que exibem morfologia do tipo placa, o seguinte procedimento experimental foi adotado:

3.1.1 Matérias-Primas e Produção da Carga de Impressão

Nesta primeira parte do trabalho, foram utilizados pós ferromagnéticos à base de Sm-Fe-N e sistema ligante à base de poliamida 12 (PA-12) como matérias-primas. Os pós ferromagnéticos são da classe Nitroquench-P, produzido por resfriamento rápido pela empresa DAIDO Electronics (DAIDO). Já a PA-12 é da classe DuraForm PA2200 produzida pela empresa 3Dsystems.

Os pós ferromagnéticos produzidos via resfriamento rápido apresentam morfologia do tipo placa e, são comumente utilizados como matéria-prima para produção de ímãs compósitos via técnicas convencionais de manufatura, como por exemplo, moldagem de pós por injeção e compressão. Quanto a PA-12, tem sido amplamente utilizada como sistema ligante em FLPL, inclusive no processamento de ímãs. As principais propriedades físicas e magnéticas das matérias-primas utilizadas, fornecidas pelos fabricantes, estão descritas na Tabela 2.

Com o objetivo de adequar a distribuição de tamanho de partícula dos pós ferromagnéticos Nitroquench-P, para distribuições semelhantes às aquelas encontradas na literatura para aplicação como carga de impressão para FLPL, estes foram submetidos à uma etapa de cominuição com almofariz e pistilo de porcelana, seguido de peneiramento utilizando peneiras com abertura de 45 e 63 μm . Portanto, utilizou-se os particulados que ficaram entre essa granulometria.

Tabela 2: Propriedades físicas e magnéticas das matérias-primas que constituem a carga de impressão.

Propriedades das Matérias-Primas	Nítroquençh-P	Duraform PA2200
Tamanho de Partícula (μm)	100	50
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7,89	1,01
J_r (mT)	970	não se aplica
H_{cj} ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	756	não se aplica
$(BH)_{\text{máx}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	189	não se aplica

Fonte: Especificação técnica fornecida pelas empresas DAIDO e 3DSystems.

Para a produção das cargas de impressão, após a etapa de peneiramento, os pós à base de Sm-Fe-N foram misturados com a PA-12 nas seguintes frações: 34, 36, 40, 45, 50, 55, 60 e 65% em volume de PA-12. As misturas foram realizadas em um misturados em Y por 60 minutos cada. Estas composições foram escolhidas a fim de investigar a influência da fração volumétrica de ligante nos processos de consolidação de ímãs à base de Sm-Fe-N utilizando pós com morfologia do tipo placa.

3.1.2 Parâmetros do Processo FLPL

Após a etapa de produção das cargas de impressão, o processo de FLPL foi realizado em um equipamento protótipo de manufatura aditiva modelo LaserFunde produzido pela empresa Alkimat Tecnologia Ltda. Para tal, foi utilizado *laser* de CO_2 modelo PURI – PRR100, com potência máxima de 100 W e comprimento de onda $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$.

Foram produzidas 5 amostras cúbicas de cada composição com 10 x 10 x 10 mm de aresta. A carga de impressão a ser utilizada foi inserida na plataforma de alimentação e, antes do processamento a *laser*, a câmara foi pré-aquecida por lâmpadas infravermelho até uma temperatura de 160 °C por 15 minutos. Em seguida, iniciou-se o processamento seguindo os parâmetros descritos na Tabela 3.

Após o ciclo de impressão, aguardou-se até que as amostras atingissem temperatura ambiente para, só então, retirá-las do equipamento. A escolha de todos estes parâmetros, se baseou em trabalhos recentes [12], [16], [17] realizados pelo Laboratório de Materiais Magnéticos (MAGMA) em parceria com o Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), onde verificou-se as condições ótimas para fusão completa do ligante polimérico escolhido, ou seja, PA-12.

Tabela 3: Parâmetros de impressão adotados

Parâmetro	Valores utilizados
Velocidade de varredura	600 mm/s
Potência do feixe de <i>laser</i>	21 W
Distância entre varreduras	200 μm
Espessura de camada	100 μm
Temperatura no leito de pó	160 °C

Fonte: AUTORA

3.1.3 Caracterização dos Pós do Tipo Placa após o Peneiramento

Os pós ferromagnéticos da classe Nitroquench-P, peneirados entre 45 – 63 μm , foram caracterizados quanto a sua morfologia via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pela detecção de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons - BSE*). As análises de MEV foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, utilizando um equipamento da JEOL® modelo JSM-6390LV.

Para análise da distribuição de tamanho de partículas destes pós, utilizou-se a técnica de Difração a Laser (DL). O equipamento utilizado foi do modelo CILAS 1190 no modo de via úmida, disponível no Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFSC.

Após o peneiramento, os pós também foram avaliados quanto aos valores de densidade aparente (DA) e índice de escoabilidade (IE) conforme a norma ASTM B212, B213, B417 e B964. Realizou-se esta análise a fim verificar os aspectos destas propriedades tecnológicas e a viabilidade de utilização destes pós como matéria-prima para feedstock para FLPL. Seguindo as normas citadas, para os pós que apresentaram comportamento de fluxo livre, utilizou-se o funil de Hall (diâmetro da cavidade = 2,54 mm) e, no caso de pós de fluxo não livre, o funil de Carney (diâmetro da cavidade = 5,08 mm).

3.1.4 Caracterização dos Ímãs Obtidos via FLPL com Diferentes Teores de PA-12

Realizou-se a análise da densidade geométrica (ρ) a partir de medidas de volume e massa das amostras. Para a determinação do volume, utilizou-se um paquímetro digital com leitura de duas casas decimais. Já para a determinação de massa, utilizou-se uma balança de precisão da Mettler Toledo modelo XS204.

Utilizando-se da regra das misturas, onde a fração volumétrica de poros não é considerada, calculou-se os valores teóricos (ou máximos) de densidade (ρ_{teo}) para cada composição de feedstock empregada, segundo a equação 6, onde f é a fração volumétrica e ρ a densidade de cada componente da mistura.

$$\rho_{\text{teo}} = (\rho_{\text{PA-12}} \times f_{\text{PA-12}}) + (\rho_{\text{Nitroquench-P}} \times f_{\text{Nitroquench-P}}) \quad (6)$$

A partir dos valores encontrados para ρ e ρ_{teo} , foi possível estabelecer uma relação entre estes valores a fim de quantificar a porosidade dos ímãs produzidos em função da fração volumétrica de PA-12. A equação 7 apresenta o cálculo da porosidade, onde $\rho_{\text{rel}} = \rho/\rho_{\text{teo}}$.

$$\text{Porosidade} = 100 - (\rho / \rho_{\text{teo}}) = 100 - \rho_{\text{rel}} \quad (7)$$

Para analisar a microestrutura formada após a impressão, a superfície de fratura dos ímãs também foi avaliada via MEV, JEOL® modelo JSM-6390LV do LCME, no modo BSE. O objetivo da análise microestrutural foi verificar a presença de poros e/ou a formação de uma matriz contínua de PA-12 envolvendo as partículas do Nitroquench-P.

Anteriormente à etapa de caracterização magnética, as amostras foram magnetizadas em campo pulsado de 4 T em um magnetizador de pulso da empresa GlobalMag modelo CP2000. As medidas de propriedades magnéticas, foram realizadas mediante análise do segundo quadrante das curvas de histerese obtidas em circuito fechado. Para isso, foi utilizado um histeresígrafo de materiais magnéticos duros, da empresa Brockhaus EM1800, que se encontra disponível no MAGMA.

3.2 APLICAÇÃO DE PÓS COM MICROESTRUTURA REFINADA VIA HDDR EM FLPL

Esta seção apresenta a metodologia adotada na segunda parte desta pesquisa, que tem como objetivo a produção de pós à base de Sm-Fe-N com microestrutura refinada via HDDR e, o estudo da aplicabilidade destes pós como matéria-prima em carga de impressão para FLPL.

3.2.1 Tratamento Térmico de Homogeneização de Liga à base de Sm-Fe

A liga utilizada neste estudo foi adquirida no estado bruto de fusão da *Less Common Metal Ltd.* (LCM), empresa especializada na produção de ligas com terras-raras, sediada no *Valley Road Business Park*, Birkenhead, Inglaterra. A composição da liga, segundo o fabricante, em porcentagem em peso (wt%), é: $\text{Sm}_{24,65}\text{Fe}_{75,35}$.

Devido a uma reação peritética, que ocorre durante a fusão de ligas à base de Sm-Fe, é possível encontrar principalmente três fases em lingotes fundidos: A fase de interesse, que sofrerá modificação intersticial com nitrogênio ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$), uma fase rica em terra rara (SmFe_3) e uma fase magneticamente mole ($\text{Fe-}\alpha$). Estas fases são previstas pelo diagrama de fases do sistema Sm-Fe apresentado na Figura 9, localizada na seção 2.3.1.1:

Durante o processamento, visando modificação intersticial, sabe-se que a presença de outras fases que não $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e principalmente fases magneticamente moles, como é o caso da fase $\text{Fe-}\alpha$, são prejudiciais às propriedades magnéticas.

Com o objetivo de eliminar ou reduzir o teor de $\text{Fe-}\alpha$ e SmFe_3 , realizou-se tratamento térmico de homogeneização na liga de Sm-Fe bruta de fusão. Para tal, realizou-se o corte da liga com fio diamantado em peças com diâmetro de 30 mm e altura de 20 mm. As peças foram inseridas em retorta de aço inoxidável e o tratamento térmico foi realizado em forno tubular com atmosfera de 1 bar argônio, à 1110 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min por 60 horas.

3.2.2 Decrepitação por Hidrogênio (HD) e Peneiramento de Pós

Após o tratamento térmico, as peças homogeneizadas foram submetidas à decrepitação por hidrogênio (HD). Essa etapa é incluída no processo devido à facilidade de absorção de hidrogênio pelas ligas à base de terras raras, formando hidretos metálicos que aumentam o volume do retículo cristalino, tornando-as rapidamente em um material friável e facilitando a obtenção de pós em etapas posteriores.

As peças homogeneizadas foram inseridas em retorta de aço inoxidável e o HD foi realizado em forno tubular. Introduziu-se 1 bar de pressão de gás hidrogênio (H_2) e elevou-se a temperatura do sistema a uma taxa de 10 °C/min até 250 °C. Com o início da reação, observou-se no manômetro a diminuição da pressão do sistema, indicando que os átomos de hidrogênio haviam sido absorvidos pela liga. A pressão inicial de hidrogênio foi repostada até que a reação se completasse e toda a liga fosse hidrogenada. O processo encerra-se quando a liga cessa a

absorção de hidrogênio, o que é observado pela estabilização da pressão indicada pelo manômetro.

Após a fragilização da liga pela reação com o hidrogênio, foi necessário desidrogenar (D-HD) o sistema a fim de evitar fases com menor anisotropia magnetocristalina, como os hidretos. Para tal, manteve-se o sistema em 400 °C sob vácuo ativo por uma hora. Após o D-HD a liga decrepitada é inserida em câmara anaeróbica, que opera com atmosfera de argônio e teor de oxigênio inferior a 1 ppm.

Com auxílio de almofariz e pistilo, ainda no interior da câmara anaeróbica, os pós grosseiros obtidos na etapa anterior foram cominuídos e classificados em peneiras em duas granulometrias distintas: menor que 45 μm ($< 45 \mu\text{m}$) e entre 45 e 63 μm ($45 < x < 63 \mu\text{m}$). Nas etapas subsequentes de HDDR e nitrogenação, os pós foram manipulados somente em atmosfera controlada.

3.2.3 HDDR e Nitrogenação em Pós à base de Sm-Fe

A etapa de HDDR foi realizada com o objetivo de obter pós com microestrutura refinada. Para isso, os pós peneirados foram inseridos em uma retorta de aço que, por sua vez, foi inserida em um forno tubular para a realização do processo. Os pós foram aquecidos a uma taxa de 10 °C/min até 650 °C e permaneceram nesta temperatura por 10 minutos, sob atmosfera de 1 bar de H₂, para que ocorresse as etapas de hidrogenação e desproporção.

Durante o aquecimento, foi possível verificar variação de pressão via manômetro acoplado no sistema. Buscou-se então, manter a pressão de gás em 1 bar ao longo destas etapas, fazendo reposição de gás quando necessário. Em seguida, a temperatura foi elevada a uma taxa de 5 °C/min até 750 °C sob vácuo por 90 minutos para que ocorressem as etapas de dessorção e recombinação.

Posteriormente, os pós moídos foram submetidos a reação gás-sólido com nitrogênio (N₂). A nitrogenação foi realizada em forno tubular com pressão de N₂ de 1,2 atm. O sistema foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 450 °C e permaneceu nessa temperatura por 216 horas. A finalidade da nitrogenação é promover o endurecimento magnético da fase Sm₂Fe₁₇, que é uma fase ferromagnética mole, por meio da formação da fase ferromagnética dura Sm₂Fe₁₇N₃.

3.2.4 Processamento dos Pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ via FLPL

Para produzir cargas de impressão, os pós HDDR à base $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ das duas granulometrias foram então, expostos à atmosfera ambiente e, misturados com 40% em volume de PA-12 da classe DuraForm PA2200 produzida pela empresa 3Dsystems, em um misturador em Y por 30 minutos.

As duas cargas de impressão produzidas foram submetidas ao processamento via FLPL, para a impressão de duas peças de cada, com dimensões de 10 x 10 x 1 mm. Os parâmetros utilizados foram os mesmos descritos na Tabela 3, na seção 3.1.2.

3.2.5 Caracterização da Liga de Partida e dos Pós Peneirados à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Para avaliar se o tratamento térmico de homogeneização foi eficiente em reduzir o teor de fases indesejadas, realizou-se MEV no modo BSE da sessão transversal de um lingote antes e após ser submetido a esta etapa. As análises foram realizadas no LCME da UFSC, utilizando um equipamento da JEOL® modelo JSM-6390LV.

As amostras também foram avaliadas, qualitativamente, quanto as fases presentes via DRX. A análise via DRX também foi realizada em amostra obtida após as etapas de HD seguido de D-HD, da liga homogeneizada. Para isso, utilizou-se o particulado classificado em peneira abaixo de 150 μm . Os difratogramas, tanto da liga quanto dos pós, foram realizados na configuração Bragg-Brentano utilizando um sistema Xpert Pro MPD com radiação $\text{Cu K}\alpha$.

Os pós ferromagnéticos à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, das duas granulometrias estudadas ($< 45 \mu\text{m}$ e $45 < x < 63 \mu\text{m}$), foram caracterizados quanto a sua morfologia via MEV no modo BSE. As análises de MEV foram realizadas no LCME da UFSC, utilizando um equipamento da JEOL® modelo JSM-6390LV.

Para análise da distribuição de tamanho de partículas destes pós, utilizou-se a técnica de Difração a Laser (DL). O equipamento utilizado foi do modelo CILAS 1190 no modo de via úmida, disponível no LABMAT da UFSC.

Após o peneiramento, os pós também foram avaliados quanto aos valores de densidade aparente e escoabilidade conforme a norma ASTM B212, B213, B417 e B964. Realizou-se esta análise a fim verificar os aspectos destas propriedades tecnológicas e a viabilidade de utilização destes pós como matéria-prima para feedstock para FLPL. Seguindo as normas citadas, para os pós que apresentaram comportamento de fluxo livre, utilizou-se o funil de Hall (diâmetro da

cavidade = 2,54 mm) e, no caso de pós de fluxo não livre, o funil de Carney (diâmetro da cavidade = 5,08 mm).

3.2.6 Análise do Teor de N Após a Nitrogenação

A quantificação do teor de nitrogênio foi realizada por meio de medidas de variação de massa das amostras, antes e após a etapa de nitrogenação. Pelo aumento de massa da amostra é possível estimar o teor de nitrogênio absorvido. Além disso, uma análise química foi realizada por um determinador de nitrogênio por fusão em atmosfera inerte, com detecção por condutividade térmica (LECO, OHN-836), disponível nas instalações do Centro de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em São Paulo.

3.2.7 Caracterização Estrutural dos Pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Antes e Após FLPL

A análise estrutural dos pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foi realizada via difração de raios X (DRX) antes e após do processo FLPL. Os difratogramas foram realizados na configuração Bragg-Brentano utilizando um sistema Xpert Pro MPD com radiação $\text{Cu K}\alpha$. Para a quantificação das fases presentes, os difratogramas foram analisados pelo método de refinamento de Rietveld, utilizando o *software* Fullprof Suite.

Para a análise dos pós antes do processo FLPL, foi utilizada uma amostra dos pós logo após a etapa de nitrogenação. Já para a análise dos pós após a FLPL, realizou-se a cominuição das peças produzidas, utilizando um almofariz e pistilo com a finalidade de obter amostras em pó.

3.2.8 Caracterização Magnética dos Pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Antes e Após FLPL

Os efeitos do processo FLPL nas propriedades magnéticas, mais especificamente sobre J_s e H_{cj} foram analisados via Magnetometria de Amostra Vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* - VSM) em um equipamento Microsense EV9, disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LabCAM) da UFSC.

Os valores de J_s dos pós antes e depois do processo FLPL foram obtidos a partir de curvas de magnetização (primeiro quadrante da curva de histerese) à temperatura ambiente. Para a determinação de H_{cj} , as amostras foram magnetizadas anteriormente em campo pulsado

de 4 T em um magnetizador de pulso da empresa GlobalMag modelo CP2000 e, os valores foram obtidos a partir de curvas de desmagnetização (segundo quadrante da curva de histerese) à temperatura ambiente.

3.2.9 Caracterização Microestrutural nos Ímãs Obtidos via FLPL

As superfícies de fratura das peças resultantes do processo FLPL foram avaliadas via MEV no modo BSE, utilizando um equipamento da JEOL® modelo JSM-6390LV no LCME da UFSC. Também foram realizadas medidas de densidade geométrica das peças, a fim de estimar os valores de porosidade alcançados em cada caso, segundo as equações 6 e 7 e a descrição da seção 3.1.4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos ao longo desta pesquisa. A discussão acerca destes resultados encontra-se dividida em duas partes conforme a divisão proposta também no capítulo anterior, que tratou da metodologia experimental. Logo, a seção 4.1 apresenta e discute os resultados alcançados em relação a influência do teor de ligante na obtenção de ímãs à base de Sm-Fe-N via FLPL utilizando pós comerciais de morfologia do tipo placas como carga de impressão. Já na seção 4.2, os resultados relacionados a produção de pós à base de Sm-Fe-N, utilizando HDDR como método de refinamento microestrutural, e sua aplicabilidade em FLPL serão discutidos.

4.1 INFLUÊNCIA DO TEOR DE LIGANTE NOS VALORES DE POROSIDADE EM ÍMÃS PRODUZIDOS COM PÓS COMERCIAIS DO TIPO PLACAS VIA FLPL

Com a finalidade de obter ímãs compósitos à base de Sm-Fe-N e matriz polimérica via FLPL utilizando pós comerciais com morfologia do tipo placas, que exibam valores de porosidade reduzidos em relação aos valores apresentados na literatura até o momento, investigou-se a influência do teor de ligante polimérico nos processos de consolidação. Os resultados serão apresentados a seguir.

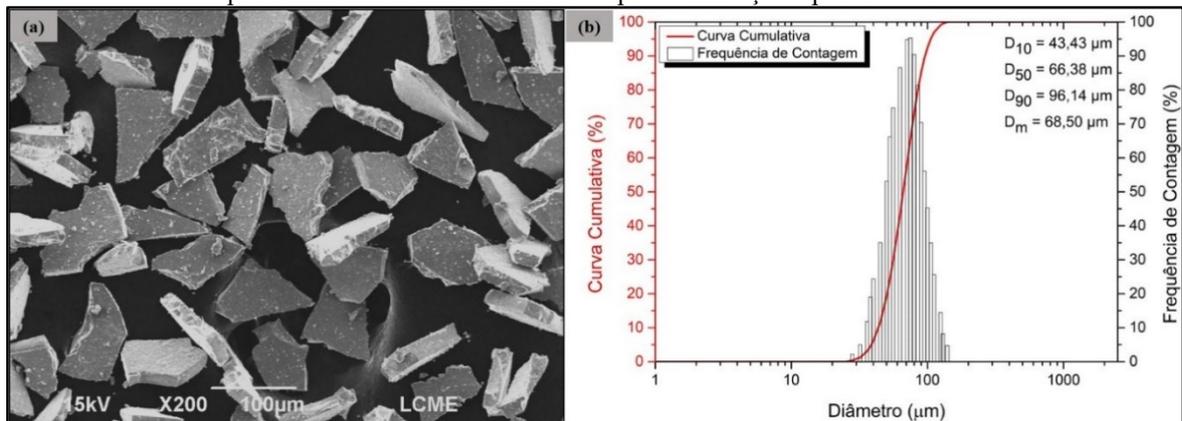
4.1.1 Propriedades Tecnológicas dos Pós Comerciais após o Peneiramento

Os pós comerciais à base de Sm-Fe-N, foram cominuídos em almofariz e classificados em peneiras $45 < x < 63\mu\text{m}$, a fim de adequar a distribuição de tamanho de partícula, para distribuições semelhantes àquelas encontradas na literatura para aplicação como carga de impressão em FLPL. Após as etapas de cominuição e peneiramento, os pós foram analisados quanto a sua morfologia via MEV e, quanto a distribuição de tamanho de partículas via DL.

A Figura 22 (a), apresenta a micrografia obtida via MEV dos pós submetidos ao peneiramento. É possível observar que a morfologia, é conservada mesmo após a etapa de cominuição em almofariz. De forma geral, todas as partículas exibem aspecto superficial semelhante entre si, e não é possível notar ampla distribuição de tamanho, uma vez que, em uma análise visual da micrografia, todas as partículas aparentam ter tamanhos semelhantes.

A análise de distribuição de tamanho via DL da Figura 22 (b) mostra uma distribuição estreita e monomodal, em concordância com o que pode ser visto na micrografia. O diâmetro médio desta distribuição é $D_m = 68,50 \mu\text{m}$. Os valores de $D_{10} = 43,43 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 96,14 \mu\text{m}$ estão relacionados aos diâmetros de corte da curva cumulativa em 10 e 90%, respectivamente. Já o $D_{50} = 66,38 \mu\text{m}$ corresponde à mediana da distribuição.

Figura 22: Micrografia obtida via MEV (a) e análise de distribuição de tamanho de partículas via DL (b) dos pós comerciais à base de Sm-Fe-N após cominuição e peneiramento.



Fonte: AUTORA.

A partir do valor de D_{90} , nota-se que há partículas maiores que o diâmetro de abertura da peneira utilizada ($63 \mu\text{m}$). Atribui-se a isto, o fato de que, pela sua característica morfológica, uma fração das partículas pode ter passado pela peneira pelo seu menor diâmetro. De forma geral, os resultados de MEV e DL são coerentes entre si e, de acordo com o esperado, em termos de morfologia e distribuição de tamanho de partículas.

Os valores de densidade aparente (DA) e índice de escoabilidade (IE) dos pós comerciais peneirados Nitroquench-P foram determinados conforme especificação e são apresentados na Tabela 4. Para efeito de comparação, os valores correspondentes aos pós do tipo esférico MQP-S-9-8, da empresa Magnequench Inc., também foram inseridos na tabela. Os pós esféricos exibiram comportamento de escoamento livre pelo orifício do aparato de medida Hall ($DA_H = 3,96 \text{ g/cm}^3$ e $IE_H = 22\text{s}/50\text{g}$), enquanto que, só foi possível realizar as medidas nos pós do tipo placa, utilizando o aparato Carney ($DA_C = 2,87 \text{ g/cm}^3$ e $IE_C = 18\text{s}/150\text{g}$), que é próprio para pós que não exibem este comportamento.

Uma vez que os pós esféricos, utilizados para essa comparação, exibem a morfologia considerada ideal para FLPL, estes resultados evidenciam em termos numéricos o quão distante do ideal os pós do tipo placa se encontram. De acordo com Sutton *et al.* [86], Vock *et al.* [25]

e Haferkamp *et al.* [24], pós que exibem baixos valores de DA e IE, podem formar leitos de pó em FLPL mais porosos que aqueles formados por partículas esféricas. Sendo assim, ao utilizar partículas com morfologia do tipo placas, há maior quantidade de poros no leito de pó a serem preenchidos pelo ligante, sendo necessária uma avaliação do teor adequado para obtenção de ímãs densos.

Tabela 4: Valores de propriedades tecnológicas dos pós comerciais Nitroquench-P após o peneiramento e dos pós esféricos MQP-S-9-8.

Matéria-Prima	Morfologia	D_{peneiramento} (μm)	DA (g/cm^3)	IE	Método de Medida
Nitroquench-P: Sm-Fe-N	Placas	45-63	2,87	18s/150g	Carney
MQP-S-9-8: Nd-Fe-B	Esférico	35-55	3,96	22s/50g	Hall

Fonte: AUTORA.

4.1.2 Porosidade dos Ímãs Obtidos com Diferentes Teores de PA-12

A fim de investigar a influência da fração volumétrica de ligante nos processos de consolidação de ímãs à base de Sm-Fe-N, após as etapas de cominuição e peneiramento, os pós foram misturados com a PA-12 nas seguintes frações: 34, 36, 40, 45, 50, 55, 60 e 65% em volume de PA-12. Os ímãs obtidos via FLPL, com as diferentes frações volumétricas de PA-12, foram avaliados quanto aos seus valores de porosidade.

A Tabela 5 resume os valores de densidade geométrica (ρ), densidade teórica (ρ_{teo}), densidade relativa (ρ_{rel}) e porosidade das amostras produzidas. Para determinar estes valores, utilizou-se as equações 6 e 7. Os valores apresentados representam os valores médios de cinco amostras de cada composição química e seus respectivos valores de desvio padrão.

Observa-se que os valores de ρ das amostras aumentam sistematicamente com a fração volumétrica de ligante, alcançando os valores máximos para intervalos entre 60 e 65% vol. de PA-12 ($\rho_{\text{geo}} = 3,35 \text{ g}/\text{cm}^3$ e $3,32 \text{ g}/\text{cm}^3$, respectivamente). Considerando que a ρ_{teo} é o valor máximo de densidade em um ímã livre de poros e, a relação entre ρ_{teo} e ρ representa um valor de densidade relativa (ρ_{rel}), podemos notar que esta última assume a mesma tendência de crescimento com o teor de PA-12 que a ρ . Os valores variam de $\rho_{\text{rel}} = 44\%$ (34% vol. de PA-12) até 97% (65% vol. de PA-12).

Tabela 5: Valores de densidade geométrica (ρ), densidade (ρ_{teo}), densidade relativa (ρ_{rel}) e porosidade das amostras produzidas com diferentes teores de PA-12.

Teor de PA-12 (% vol.)	ρ (g/cm³)	ρ_{teo} (g/cm³)	ρ_{rel} (%)	Porosidade, 100 - ρ_{rel} (%)
34	2,42 ± 0,11	5,55	44 ± 1,9	56 ± 1,9
36	2,57 ± 0,13	5,41	47 ± 2,5	53 ± 2,5
40	2,68 ± 0,01	5,14	52 ± 0,3	48 ± 0,3
45	2,77 ± 0,04	4,79	58 ± 0,8	42 ± 0,8
50	2,89 ± 0,08	4,45	65 ± 1,9	35 ± 1,9
55	3,03 ± 0,09	4,10	74 ± 2,3	26 ± 2,3
60	3,35 ± 0,03	3,76	89 ± 0,7	11 ± 0,7
65	3,32 ± 0,03	3,42	97 ± 0,8	3 ± 0,8

Fonte: AUTORA.

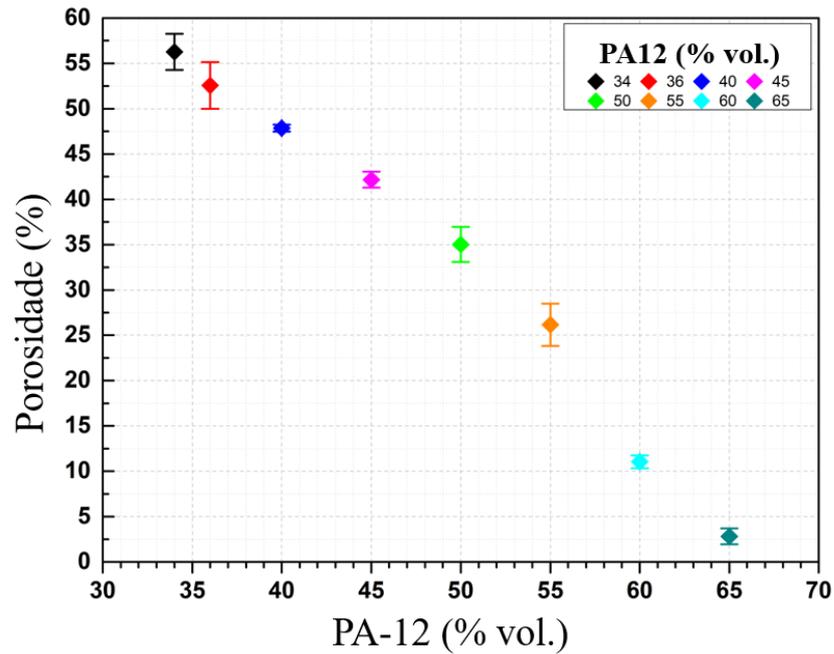
Uma vez que, os valores de porosidade são estimados a partir dos valores de densidades relativas (porosidade = 100 - ρ_{rel}), a Figura 23 apresenta os valores de porosidade como uma função do teor de PA-12 das amostras produzidas.

Como pode ser visto, os valores de porosidade diminuem com o aumento da fração volumétrica de ligante. Muitos fatores podem contribuir para os processos de densificação envolvidos na produção de amostras via FLPL e, esses fatores têm impacto direto nos valores de porosidade exibidos pelas amostras. Visto que, os parâmetros de construção foram fixados, as variações encontradas nos valores de porosidade podem ser atribuídas unicamente à variação das frações volumétricas de PA-12.

Quando comparados com outros trabalhos encontrados na literatura, verifica-se que os resultados aqui obtidos mostram a influência das propriedades tecnológicas das matérias primas utilizadas nos processos de consolidação, como observado na Figura 24.

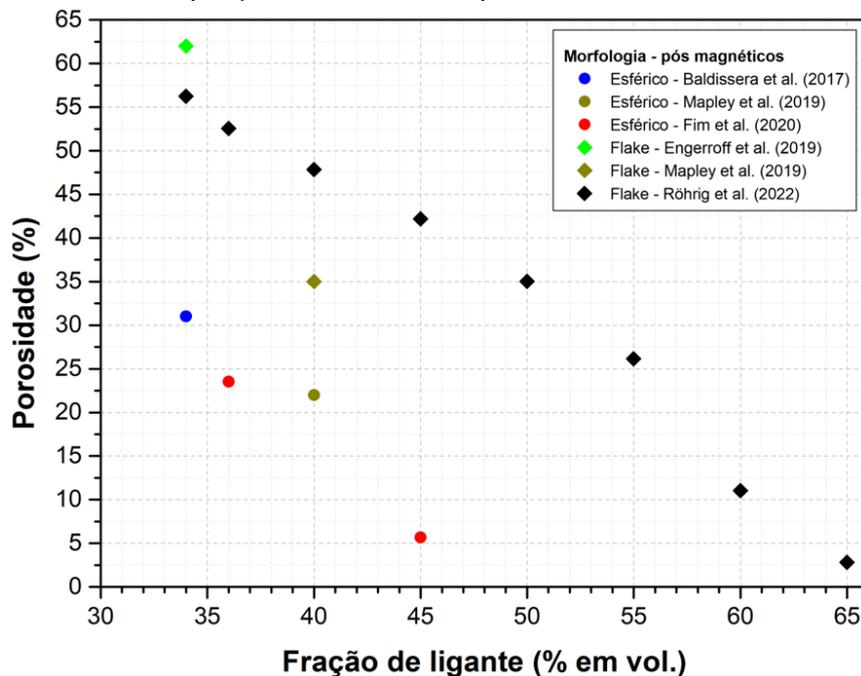
Partículas esféricas exibem um maior fator de empacotamento que partículas não esféricas, e isto está diretamente relacionado a porosidade inicial do leito de pó. Em um leito de pó mais compacto, há menor quantidade de poros a serem preenchidos pelo ligante polimérico, então menor fração volumétrica de ligante é requerida para promover uma densificação adequada.

Figura 23: Valores de porosidade das amostras produzidas via FLPL em função da fração volumétrica de PA-12 utilizada.



Fonte: AUTORA.

Figura 24: Valores de porosidade das amostras produzidas via FLPL em função da fração volumétrica de PA-12 utilizada, em comparação com os valores de porosidade encontrados na literatura.



Fonte: AUTORA.

Utilizando os mesmos parâmetros de construção que os utilizados neste trabalho, mas com partículas esféricas à base de Nd-Fe-B como matéria-prima, Fim e colaboradores [17]

demonstraram que a porosidade dos ímãs foi reduzida para 5% com adição de apenas 45% vol. de PA-12. Enquanto que aqui, verificou-se que, para alcançar valor semelhante (3%) com partículas do tipo placas à base de Sm-Fe-N, foi necessário utilizar 65% vol. de PA-12.

Devido as propriedades tecnológicas das partículas facetadas, demonstrou-se que uma adequação da fração volumétrica de ligante é necessária para eliminar a porosidade. A fração volumétrica de ligante mínima para esse propósito é diferente quando a morfologia das partículas é alterada conforme a comparação dos resultados com trabalhos da literatura [12], [16], [17], [19]

4.1.3 MEV dos Ímãs Obtidos com Diferentes Teores de PA-12

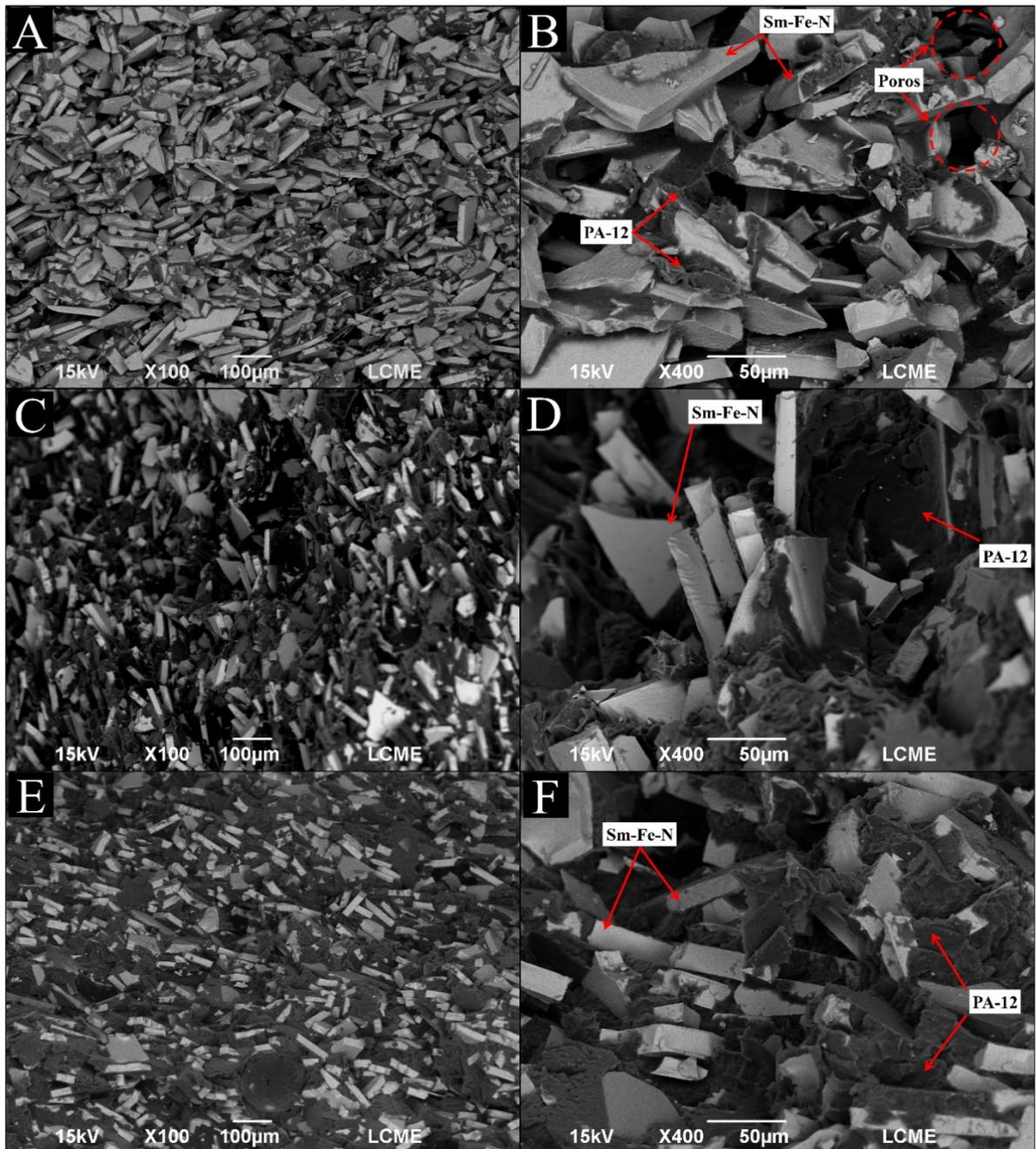
A Figura 25 apresenta as micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das amostras produzidas via FLPL com 34%, 60% e 65% vol. de PA-12. Na amostra com 34% vol. de PA-12, conforme Figura 25 (A e B), é possível observar a presença das partículas tipo placas à base de Sm-Fe-N (áreas em cinza claro), PA-12 (áreas em cinza escuro) e poros (áreas pretas). Nos detalhes da Figura 25 (B), observa-se que a microestrutura é formada majoritariamente por partículas não aderidas ao ligante. Conforme indicado pelas setas, a distribuição do ligante não é homogênea e, mesmo com algumas regiões apresentando acúmulo, a maior parte da área analisada se encontra sem ligante. Os poros ocupam a maior parte da microestrutura, reforçando o fato de haver falta de ligante, o que justifica o valor de porosidade de 56%.

Com o aumento da fração volumétrica de ligante para 60% vol., como visto na Figura 25 (C e D), a microestrutura foi drasticamente alterada. Para a carga de impressão com essa composição, uma matriz polimérica contínua foi formada e a maior parte das partículas à base de Sm-Fe-N estão aderidas à essa matriz. Poros podem ser encontrados, porém, desta vez mais isolados, o que é compatível com a porosidade calculada para esta amostra na seção anterior (11%). Na Figura 25 (D), com maior ampliação, é possível observar uma distribuição mais homogênea de ligante na microestrutura, onde os espaços entre as partículas estão muito mais preenchidos que na amostra com 34% vol. de PA-12.

Para a amostra com adição de 65% vol. de PA-12, e porosidade calculada de 3%, aumenta-se a área ocupada pela matriz polimérica contínua, como observado na Figura 25 (E e F). A microestrutura, neste caso, é similar àquela obtida para amostras com 60% vol. de PA-12, mas desta vez, com um aumento da fração volumétrica da matriz polimérica. Observa-se que os espaços entre as partículas são majoritariamente preenchidos pelo ligante, e poros não

são observados nessas áreas, exceto algumas áreas vazias geradas pelo arrancamento das partículas durante o processo de fratura das amostras. Essas observações da microestrutura formada estão em concordância com os resultados de porosidade discutidos na seção anterior.

Figura 25: MEV das superfícies de fratura das amostras produzidas via FLPL utilizando partículas do tipo placa à base de Sm-Fe-N com 34% (A e B), 60% (C e D) e 65% (D e E) em volume de PA-12.

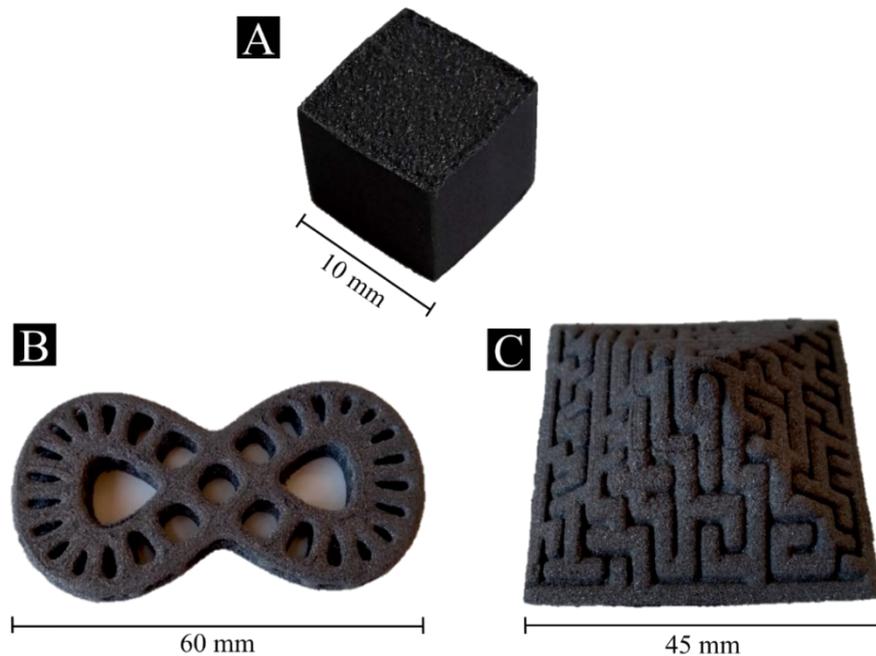


Fonte: AUTORA

Para ilustrar, a Figura 26 apresenta amostras obtidas via FLPL utilizando pós à base de Sm-Fe-N com morfologia do tipo placas empregando a fração volumétrica de 65% de PA-

12. A Figura 26 (A) apresenta um exemplo das amostras magnéticas cúbicas utilizadas nesta investigação. Já na Figura 26 (B e C) observa-se amostras com geometrias complexas, que foram possíveis de se obter após a otimização do teor de ligante.

Figura 26: Exemplos de amostras magnéticas obtidas via FLPL empregando 65%vol. de PA-12. Em (A) observa-se uma das amostras cúbicas utilizadas nesta investigação e, em (B e C) ímãs com geometrias complexas.



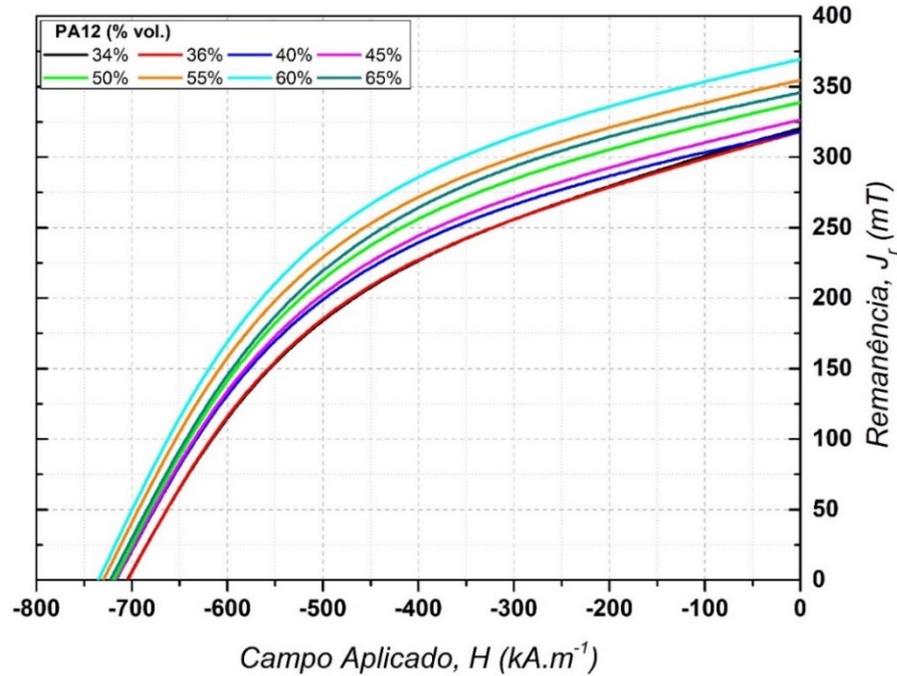
Fonte: AUTORA

4.1.4 Propriedades Magnéticas dos Ímãs Obtidos com Diferentes Teores de PA-12

Dentre os oito grupos de amostras, produzidas com cargas de impressão de diferentes composições, selecionou-se uma de cada grupo para a caracterização de propriedades magnéticas. A Figura 27 apresenta as curvas de desmagnetização obtidas em temperatura ambiente no histeresígrafo e, a Tabela 6 resume os valores de propriedades magnéticas encontrados com seus respectivos desvios associados à precisão do equipamento fornecida pelo fabricante (0,5% para J_r e H_{c_j} , e 1% para $(BH)_{máx}$).

Os valores de remanência (J_r) aumentaram sistematicamente à medida que os valores de porosidade foram reduzidos, partindo de $J_r = 320$ mT para o intervalo entre 34 e 40% vol. de PA-12, atingindo um máximo de $J_r = 369$ mT para 60% vol. de PA-12 e depois diminuindo com mais adições de poliamida ($J_r = 345$ mT para 65% vol. de PA-12).

Figura 27: Curvas de desmagnetização das amostras obtidas com diferentes frações volumétricas de PA-12 via FLPL.



Fonte: AUTORA.

Tabela 6: Propriedades magnéticas das amostras obtidas com diferentes frações volumétricas de PA-12.

Teor de PA-12 (% vol.)	J_r (mT)	H_{cj} ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	$(BH)_{\text{máx}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)
34	$320,0 \pm 1,6$	$705,0 \pm 3,5$	$18,0 \pm 0,2$
36	$318,0 \pm 1,6$	$705,0 \pm 3,5$	$17,0 \pm 0,2$
40	$318,0 \pm 1,6$	$716,0 \pm 3,6$	$18,0 \pm 0,2$
45	$326,0 \pm 1,6$	$717,0 \pm 3,6$	$19,0 \pm 0,2$
50	$338,0 \pm 1,7$	$719,0 \pm 3,6$	$20,0 \pm 0,2$
55	$354,0 \pm 1,8$	$730,0 \pm 3,6$	$22,0 \pm 0,2$
60	$369,0 \pm 1,8$	$735,0 \pm 3,7$	$24,0 \pm 0,2$
65	$345,0 \pm 1,7$	$723,0 \pm 3,6$	$21,0 \pm 0,2$

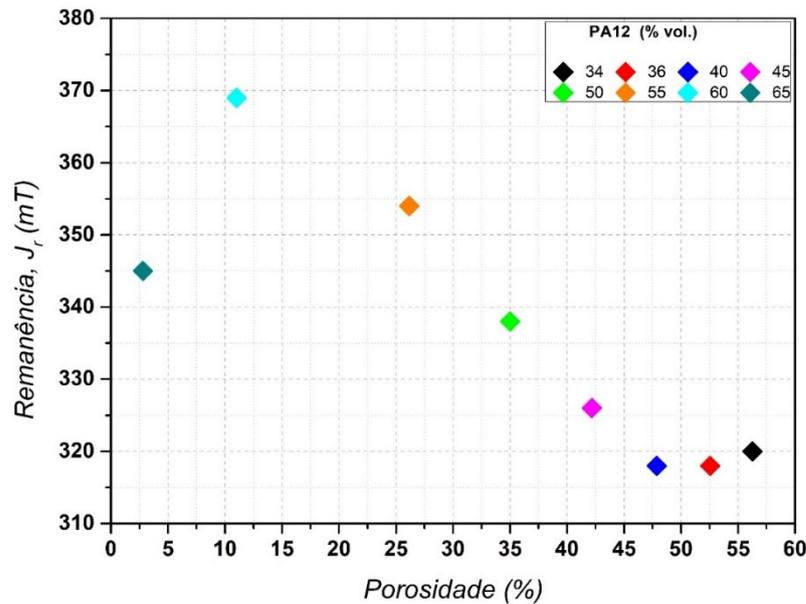
Fonte: AUTORA

Este comportamento era esperado, uma vez que algumas propriedades magnéticas são proporcionais à fração volumétrica do material magnético que compõe o ímã. Como visto na equação 2, J_r é proporcional às propriedades intrínsecas da fase ferromagnética (J_s) e propriedades extrínsecas dos ímãs impressos, como densidade relativa (ρ_{rel}), fração volumétrica de partículas magnéticas (f), e grau de alinhamento das partículas magnéticas ($\langle \cos \theta \rangle$, $\theta = 0 - 90^\circ$). Neste caso, uma vez que as amostras magnéticas impressas são isotrópicas (isto é, $\langle \cos$

$\theta > 0,5$), as variações nos valores de J_r podem ser atribuídas, principalmente, ao nível de porosidade.

A Figura 28 apresenta um gráfico da relação entre porosidade e J_r das amostras obtidas. A partir dele, é possível entender como estas grandezas se relacionam para as diferentes composições de cargas de impressão estudadas.

Figura 28: Valores de J_r em função da porosidade dos ímãs obtidos com diferentes frações volumétricas de PA-12.



Fonte: AUTORA.

No intervalo entre 34 e 40% vol. de PA-12 os valores de J_r foram muito semelhantes, devido ao percentual de porosidade semelhante entre essas amostras, variando entre 56% e 48%, conforme mostrado anteriormente na Tabela 5. Nesse intervalo de fração de ligante, a porosidade ainda é elevada e ocupa um volume maior que a fração volumétrica de partículas magnéticas, causando uma redução nos valores de J_r . À medida que o nível de porosidade diminui, a fração volumétrica de partículas magnéticas dos ímãs começa a aumentar, elevando os valores de J_r , como visto para o intervalo entre 45 e 55% vol. PA-12. Nesta faixa, a porosidade foi reduzida de 42 para 26%.

Incrementos adicionais na fração volumétrica de poliamida até 60% vol. leva a uma condição em que J_r atingiu um valor máximo ($J_r = 369$ mT), com a porosidade em torno de 11%. Neste ponto, há uma combinação ótima entre a fração máxima de partículas magnéticas e a porosidade mínima para alcançar os maiores valores de propriedades magnéticas. O valor de J_r começa a diminuir a partir deste ponto ótimo com o aumento da adição de ligantes, para

65% vol. Apesar da porosidade ter sido reduzida para apenas 3% para esta composição, a redução nos valores de J_r ($J_r = 345$ mT) indica excesso da fração de ligante.

Considerando que os ímãs obtidos apresentam a mesma relação volumétrica de PA-12/Sm-Fe-N que a carga de impressão, é possível estimar a fração de partículas magnéticas resultantes nos ímãs em função do nível de porosidade. Para as amostras obtidas na razão 34/66 (34% vol. PA-12), a microestrutura resultante apresentou 56% de poros, ou seja, 44% de densidade relativa. Assim, como a parte consolidada é composta por 66% vol. de partículas magnéticas, isto representa uma fração final dessas partículas de 29% vol. Logo, neste caso, a composição final desses ímãs seria de 56% vol. de poros, 29% vol. de partículas magnéticas e 15% vol. de PA-12.

Quando a relação 65/35 (65% vol. PA-12) foi empregada, os ímãs apresentaram uma microestrutura 97% consolidada (3% de poros). Esta microestrutura consolidada é então composta por 35% vol. Sm-Fe-N, o que resulta em uma fração final estimada em 34% vol. de partículas magnéticas. Já a relação 60/40 (60% vol. PA-12) gerou ímãs com 89% de sua microestrutura densa (11% de porosidade). De forma semelhante, a fração volumétrica final de partículas magnéticas foi estimada em 36% vol., que é a maior entre todas as condições exploradas.

A Tabela 7 resume os valores estimados de fração volumétrica de partículas magnéticas à base de Sm-Fe-N ($f_{\text{Sm-Fe-N}}$) dos ímãs obtidos para cada composição. Além disso, a tabela também apresenta valores de J_r máximos ($J_{r\text{máx}}$), que estima o valor de J_r considerando ímãs completamente densos, ou seja, livres de poros para cada condição. Comparando os valores de J_r medidos com os valores de $J_{r\text{máx}}$, observa-se que as amostras obtidas com 60 e 65% vol. de PA-12, são as que apresentam esses valores mais próximos entre si.

Os valores de coercividade intrínseca (H_{cj}) aumentaram sistematicamente com a redução da porosidade, variando de 705 kA/m (56% de porosidade) a 735 kA/m (11% de porosidade). Isso pode ser atribuído à adesão das partículas de Sm-Fe-N à matriz polimérica, onde a mobilidade das partículas diminui à medida que a consolidação é aumentada (eliminação de poros). Efeito semelhante foi relatado por Engeroff e coautores [16].

Essa relação de "compensação" entre propriedades magnéticas e composição da carga de impressão pode ser otimizada ainda mais adequando a morfologia das partículas de Sm-Fe-N para aumentar suas propriedades tecnológicas, como valores de densidade aparente, por exemplo, reduzindo a necessidade de frações de ligante elevadas para promover a consolidação adequada.

Tabela 7: Estimativas da fração volumétrica de partículas magnéticas à base de Sm-Fe-N ($f_{\text{Sm-Fe-N}}$) e remanência máxima ($J_{\text{r máx}}$) dos ímãs obtidos com diferentes frações volumétricas de PA-12.

Fração de PA-12 (% vol.)	Porosidade (%)	$f_{\text{Sm-Fe-N}}$ estimada (%vol.)	J_r medido (mT)	$J_{\text{r máx}}$ estimado (mT)
34	56 ± 1,9	29	320,0 ± 1,6	640
36	53 ± 2,5	30	318,0 ± 1,6	620
40	48 ± 0,3	31	318,0 ± 1,6	585
45	42 ± 0,8	32	326,0 ± 1,6	533
50	35 ± 1,9	32	338,0 ± 1,7	485
55	26 ± 2,3	33	354,0 ± 1,8	437
60	11 ± 0,7	36	369,0 ± 1,8	388
65	3 ± 0,8	34	345,0 ± 1,7	339

Fonte: AUTORA.

Nesta primeira parte do trabalho, os resultados mostraram que com a adequação da fração volumétrica de ligante, foi possível obter ímãs à base de Sm-Fe-N via FLPL utilizando partículas com morfologia do tipo placas, com valores de porosidade mais baixos que aqueles encontrados na literatura. A partir da redução dos valores de porosidade, obteve-se ímãs com maiores valores de J_r e H_{cj} .

4.2 APLICAÇÃO DE PÓS COM MICROESTRUTURA REFINADA VIA HDDR EM FLPL

Esta seção apresenta os resultados obtidos na segunda parte desta pesquisa, que tem como objetivo a produção de pós à base de Sm-Fe-N com microestrutura refinada via HDDR para aplicação como matéria-prima para carga de impressão em FLPL. Os resultados relacionados as etapas de produção de pós, refinamento microestrutural via HDDR, endurecimento magnético via nitrogenação e aplicação dos pós em FLPL serão apresentados e discutidos a seguir.

4.2.1 Caracterização da Etapa de Homogeneização da Liga à base de Sm-Fe

Como detalhado na seção 2.3.1.1, em ligas à base Sm-Fe obtidas por fusão observa-se a presença de grande quantidade de fase Fe- α e fases ricas em Sm, que são prejudiciais para as propriedades magnéticas finais de ímãs produzidos a partir delas. Por esta razão, realizou-se o

tratamento térmico de homogeneização para reduzir o teor destas fases indesejadas. A fim de ilustrar, a Figura 29 apresenta o aspecto superficial da liga utilizada neste trabalho antes e após a homogeneização.

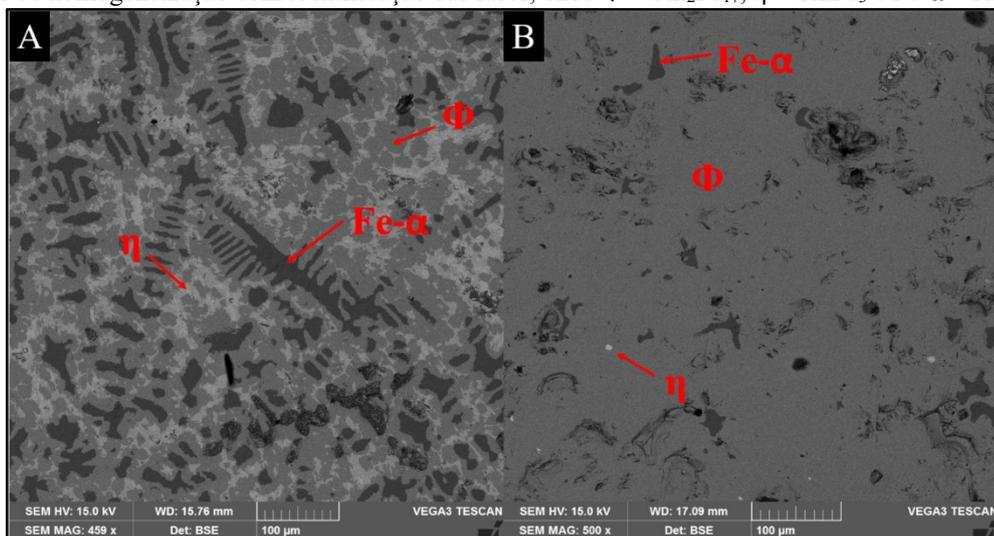
Figura 29: Aspecto superficial da liga à base de Sm-Fe antes (esquerda) e após (direita) o tratamento térmico de homogeneização.



Fonte: AUTORA.

Para avaliar se o tratamento térmico de homogeneização foi eficiente em reduzir o teor de fases indesejadas, realizou-se MEV da sessão transversal de um lingote antes e após ser submetido a esta etapa, conforme observado na Figura 30.

Figura 30: Imagens obtidas por MEV, no modo BSE, da liga à base de Sm-Fe antes(a) e após(b) o tratamento térmico de homogeneização com identificação das fases, onde $\Phi = \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\eta = \text{SmFe}_3$ e $\text{Fe-}\alpha$ = ferro alfa.



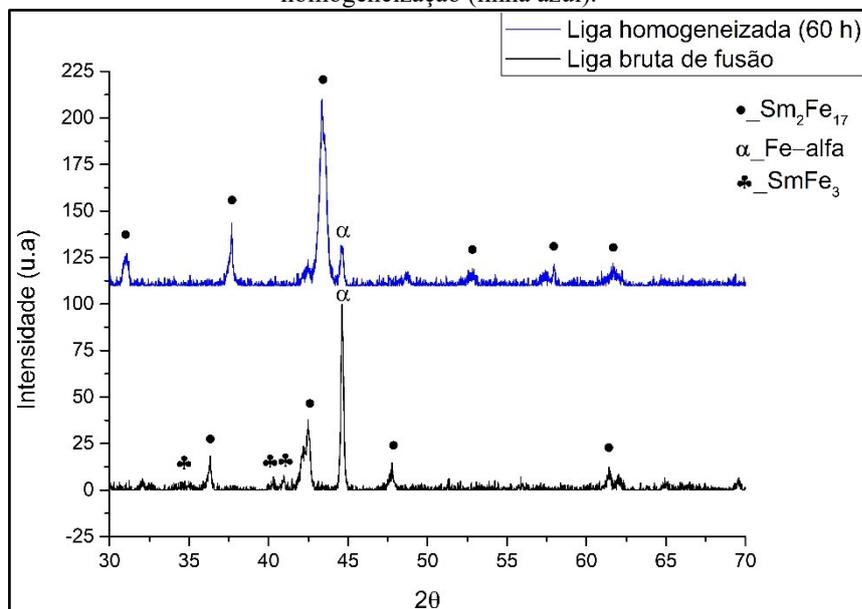
Fonte: AUTORA.

Na liga bruta de fusão (Figura 30 (A)) é possível observar a presença das três fases previstas no diagrama de equilíbrio: a fase matriz ($\Phi = \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$), a fase rica em terra rara ($\eta = \text{SmFe}_3$) e a fase de ferro alfa ($\text{Fe-}\alpha$). Após a homogeneização (Figura 30 (B)), verifica-se a presença majoritária da fase matriz, uma fração muito reduzida de $\text{Fe-}\alpha$, e praticamente ausência de fase rica. Algumas regiões pretas na micrografia, em tons mais escuros que a fase de $\text{Fe-}\alpha$, foram identificadas como poros ou arrancamento de fase, que pode ocorrer durante a preparação metalográfica das amostras. A composição química de cada uma das fases observadas foi determinada via espectroscopia por energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS).

Uma vez que, durante o tratamento térmico ocorre evaporação de Sm da superfície da peça a ser tratada, nessa região forma-se $\text{Fe-}\alpha$ como uma capa superficial que envolve toda a peça, devido a deficiência do elemento terra rara. Desta forma, caso fosse realizada uma micrografia da superfície da amostra homogeneizada, seria observado somente fase de $\text{Fe-}\alpha$. Por essa razão, vale ressaltar que, as micrografias obtidas da liga homogeneizada foram realizadas na sessão transversal dos lingotes.

A análise qualitativa das fases presentes também foi realizada via DRX. A Figura 31 apresenta os difratogramas da liga antes e após o tratamento térmico de homogeneização.

Figura 31: DRX da liga à base de Sm-Fe na condição bruta de fusão (linha preta) e após tratamento térmico de homogeneização (linha azul).



Fonte: AUTORA.

A partir de indexação dos picos do DRX verificou-se as mesmas fases encontradas via MEV-EDS, tanto na liga bruta quanto na liga homogeneizada. A redução do teor de ferro, após

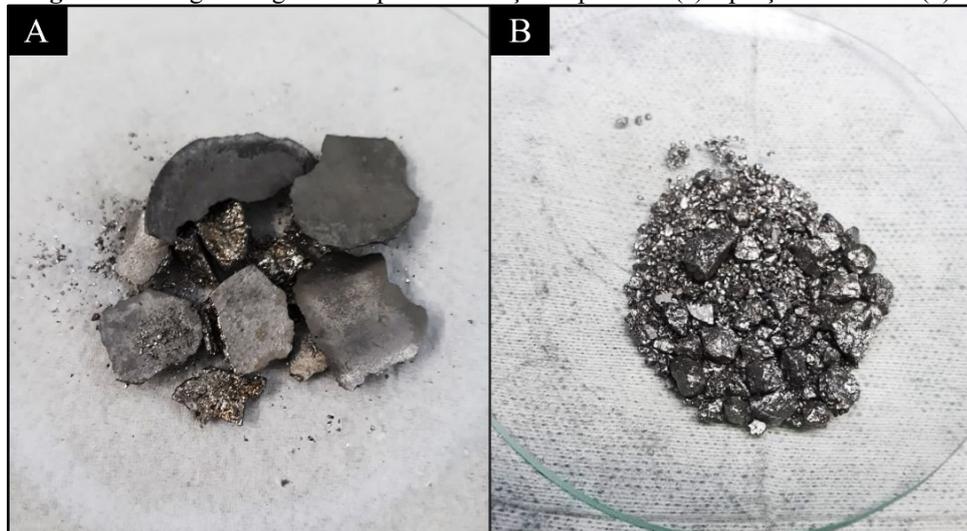
o tratamento de homogeneização, pode ser verificada pela redução da intensidade do pico correspondente a essa fase. A partir das análises realizadas, considerou-se que o tratamento térmico de homogeneização foi eficiente em reduzir o teor de fases indesejadas e que a liga estava em condições de ser utilizada na etapa posterior de produção de pós.

4.2.2 Caracterização das Etapas de Produção de Pós – HD e Peneiramento

Após a homogeneização, as peças foram submetidas à etapa de decrepitação por hidrogênio (HD) seguida de desidrogenação (D-HD). Uma vez que o Fe- α formado na superfície das peças durante a etapa de homogeneização não sofre fragilização pela reação com o hidrogênio, foi possível separá-lo manualmente da porção decrepitada. É possível avaliar este efeito na Figura 32.

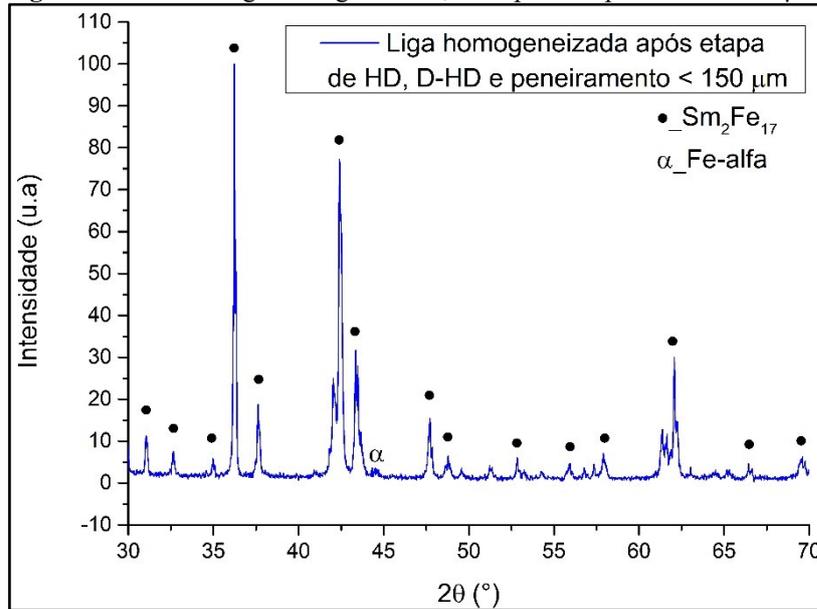
A Figura 32 (A) apresenta imagens da porção referente à superfície não decrepitada do lingote. Essa porção superficial, deficiente em Sm pela evaporação e rica em Fe- α , se assemelha a uma casca com espessura entre 0,5 e 1 mm. Já na Figura 32 (B), observa-se a porção referente ao núcleo do lingote, que sofreu a fragilização pela reação com o hidrogênio.

Figura 32: Lingote fragilizado após HD. Porção superficial (a) e porção do núcleo (b).



Fonte: AUTORA.

Esta porção decrepitada foi caracterizada quanto as fases presentes, via DRX. Para isso, utilizou-se amostra classificada em peneira < 150 μm . A Figura 33 apresenta o difratograma obtido.

Figura 33: DRX da liga homogeneizada, decrepitada e peneirada < 150 μm .

Fonte: AUTORA.

O pico correspondente à fase de Fe- α , foi quase indetectável pela análise de DRX, indicando que após o peneiramento o teor desta fase foi ainda mais reduzido em relação à amostra após homogeneização. O resultado sugere que, durante o peneiramento, houve uma separação mecânica de fases residuais à base de Fe- α , que por apresentar um caráter dúctil, não passou pela malha da peneira, resultando em uma amostra praticamente monofásica à base $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. A sistemática utilizada na preparação da matéria prima, desde as condições utilizadas no tratamento térmico de homogeneização, até a separação da camada de Fe- α do núcleo decrepitado e o peneiramento, foi eficiente para obter pós com a fase de interesse.

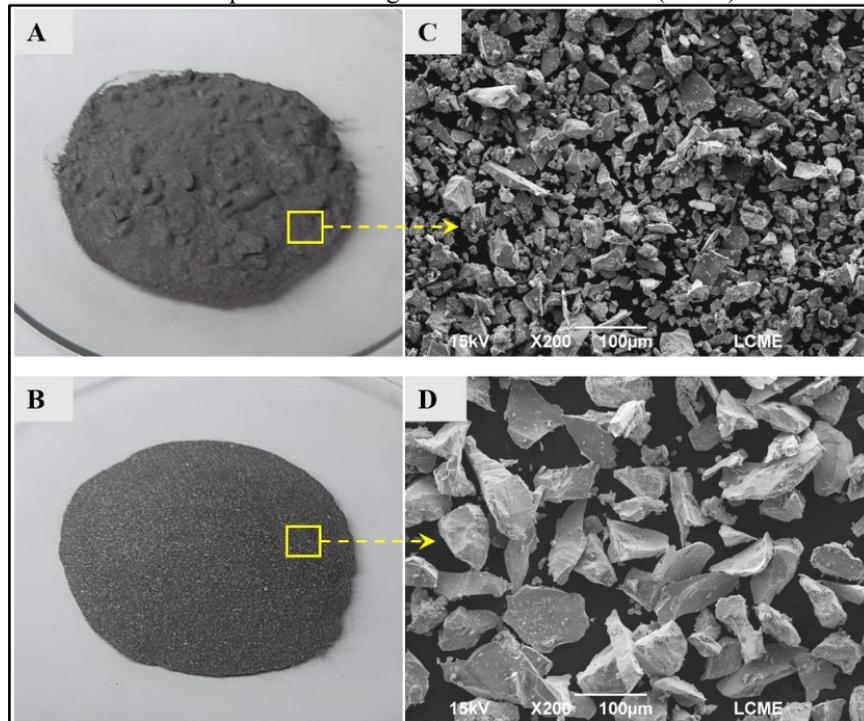
A partir destas análises, os pós obtidos foram classificados em peneiras em duas granulometrias distintas: < 45 μm ($D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$) e entre 45 e 63 μm ($45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$). Para avaliar as características morfológicas dos pós de ambas as granulometrias, foram realizadas análises via MEV. A Figura 34 (A e B) mostra uma visão macroscópica de cada um dos pós, e suas respectivas micrografias (C e D).

Aglomerados podem ser vistos no pó mais fino (Figura 34(A)), o que pode ser uma indicação de baixa escoabilidade em relação ao pó mais grosseiro, que não apresenta esta característica (Figura 34 (B)).

Na Figura 34 (C e D, $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ e $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$, respectivamente) observa-se que, em ambos os casos, as partículas apresentam morfologia irregular e tamanho condizente com o esperado para cada granulometria de peneiras utilizadas. A presença de uma

pequena fração de partículas satélites finas pode ser observada no pó mais grosseiro. Possivelmente, essas partículas satélites podem ter sofrido uma atração estática com as partículas maiores e por essa razão não foram retiradas durante o peneiramento.

Figura 34: Aspecto macroscópico dos pós peneirados $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ (A) e $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$ (B), e suas respectivas micrografias obtidas via MEV (C e D)

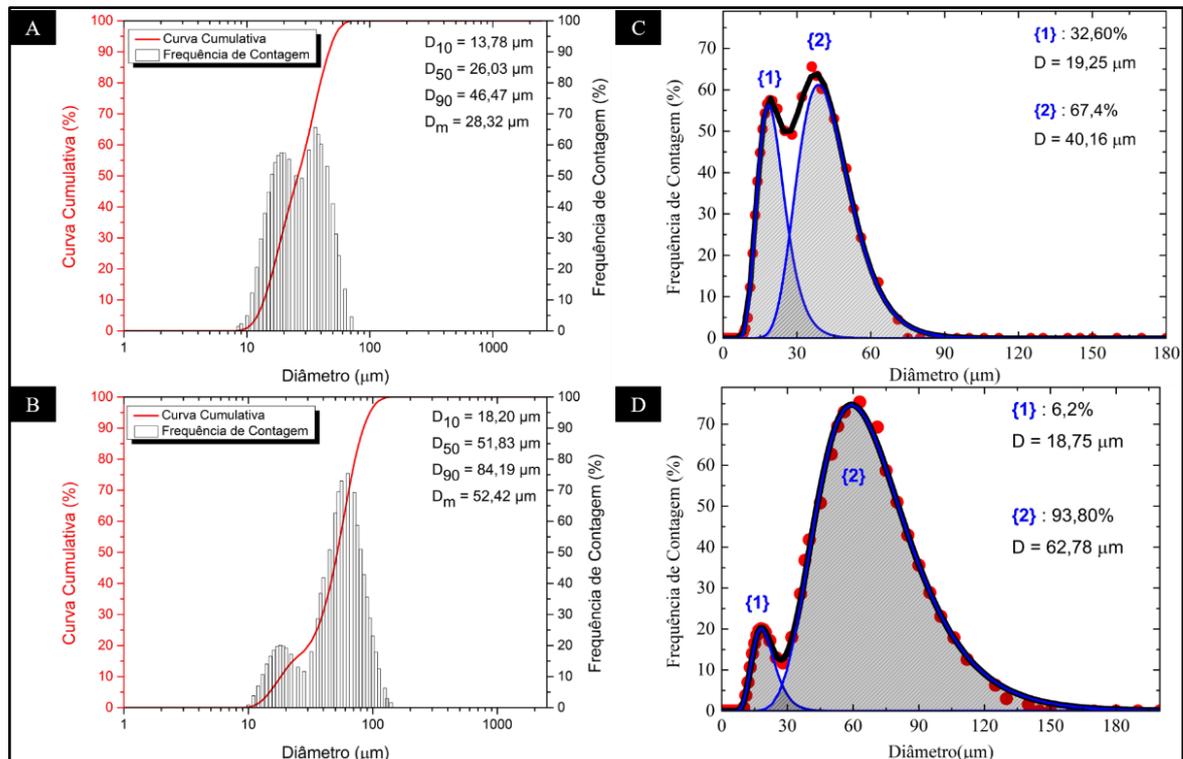


Fonte: AUTORA.

Para obter informação detalhada quanto a distribuição de tamanho de partícula (DTP), foi realizada análise via difração a laser (DL) e, os resultados são apresentados na Figura 35. Em relação ao pó com $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ (Figura 35 (A)), os valores obtidos foram: $D_{10} = 13,78 \mu\text{m}$, $D_{50} = 26,03 \mu\text{m}$, $D_{90} = 46,47 \mu\text{m}$ e $D_m = 28,32 \mu\text{m}$. Já os valores encontrados para o pó com $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$ (Figura 35 (B)) são: $D_{10} = 18,20 \mu\text{m}$, $D_{50} = 51,83 \mu\text{m}$, $D_{90} = 84,19 \mu\text{m}$ e $D_m = 52,42 \mu\text{m}$.

As análises via DL revelaram distribuições bimodais para ambos os pós peneirados. A partir desta observação, a deconvolução das curvas utilizando a função log-normal, permitiu uma melhor quantificação de cada população de partículas. No caso $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ (Figura 35 (C)), verificou-se que 32,6% das partículas têm um diâmetro médio $D = 19,25 \mu\text{m}$, enquanto os outros 67,4% têm $D = 40,16 \mu\text{m}$. Da mesma forma, para $D_{\text{peneiramento}} = 45$ e $63 \mu\text{m}$ (Figura 35 (D)) 93,8% das partículas apresentaram valor de $D = 62,78 \mu\text{m}$ e, uma pequena fração restante de 6,2% apresentou um valor de $D = 18,75 \mu\text{m}$.

Figura 35: Curvas de Distribuição de tamanho de partícula dos pós peneirados com $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ (A e C) e $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$ (B e D).



Fonte: AUTORA.

Também foram realizadas medidas de DA e IE para ambos os pós. Os resultados obtidos foram comparados, em termos destas propriedades tecnológicas, com pós magnéticos comerciais com diferentes características morfológicas, comumente empregados como matéria-prima para produção de ímãs via FLPL, como apresentado na Tabela 8.

O pó com $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$ apresentou comportamento de fluxo não livre. Por essa razão, não foi possível determinar com precisão seus valores de DA e IE de acordo com a norma ASTM, nem mesmo utilizando o método de Carney. Como visto na análise de distribuição de tamanho de partículas via DL, este pó apresenta uma grande fração (32%) de partículas finas com diâmetro médio de $19,25 \mu\text{m}$. Com a redução do tamanho das partículas, há um aumento das forças coesivas, que formam aglomerados maiores, dificultando o fluxo livre através do orifício do aparato de medida.

Já o pó com $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$ apresentou comportamento de fluxo livre, o que possibilitou realizar as medidas utilizando o aparato Hall, exibindo valores de $DA_H = 3,24 \text{ g/cm}^3$ e $IE_H = 32 \text{ s/50 g}$. Estes valores são comparáveis aqueles apresentados para os pós comerciais esféricos ($DA_H = 3,96 \text{ g/cm}^3$ e $IE_H = 22 \text{ s/50 g}$). Uma vez que, só foi possível realizar as medidas

nos pós comerciais do tipo placa via aparato Carney, pode-se concluir que, as propriedades tecnológicas dos pós produzido neste trabalho ($45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$) se aproximam mais dos pós esféricos. Conforme visto na análise de morfologia via MEV, pelo fato de os pós apresentarem formato irregular, estão em um “meio termo” entre as morfologias esféricas e do tipo placas, o que possibilitou alcançar melhores resultados em termos de DA e IE que os pós comerciais à base de Sm-Fe-N obtidos via resfriamento rápido.

Tabela 8: Propriedades tecnológicas dos pós a base de Sm-Fe peneirados $< 45 \mu\text{m}$ e entre 45 e $63 \mu\text{m}$ e de pós comerciais comumente utilizados em FLPL, de morfologia esférica e tipo placas.

Matéria-Prima	Morfologia da Partícula	$D_{\text{peneiramento}}$ (μm)	DA (g/cm^3)	IE (s/g)	Método ASTM
MQP-S-9-8: Nd-Fe-B	Esférico	35 - 55	3,96	22 s/50g	Hall
Nitroquench- P: Sm-Fe-N	Placas	45 - 63	2,87	18 s/150g	Carney
Sm-Fe	irregular	< 45	-	-	Hall/Carney
Sm-Fe	irregular	45 - 63	3,24	32 s/50g	Hall

Fonte: AUTORA.

Os valores de densidade aparente e escoabilidade estão em concordância com as análises de MEV e DL, conforme apresentado anteriormente. O pó de formato irregular $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$ surge como um potencial candidato para esta aplicação em FLPL, em termos de suas propriedades tecnológicas.

Os pós à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, de ambas as granulometrias, foram submetidos ao refinamento microestrutural via HDDR e posterior endurecimento magnético via nitrogenação, conforme descrito na seção 3.2. Após estas etapas, os pós HDDR à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 3$), passam a ser denominados no texto como P1 (referente ao pó mais fino - $D_{\text{peneiramento}} < 45 \mu\text{m}$) e P2 (referente ao pó mais grosseiro - $45 < D_{\text{peneiramento}} < 63 \mu\text{m}$).

4.2.3 Análise do Teor de N Após a Nitrogenação

A análise do teor de nitrogênio foi realizada, em um primeiro momento, pela variação de massa das amostras antes e após a etapa de nitrogenação. A variação de massa para P1 foi de 3,07% enquanto que, para P2 foi de 3,21%. Considerando que a variação de massa é de

3,25% em uma nitrogação completa ($N = 3$), os valores encontrados para P1 e P2 são 2,83 e 2,96, respectivamente.

Uma análise química também foi realizada por um determinador de nitrogênio por fusão em atmosfera inerte, com detecção por condutividade térmica. As medidas foram realizadas em triplicata e a Tabela 9 apresenta os valores médios obtidos. Os valores encontrados pela variação de massa, também estão contidos na tabela.

Tabela 9: Teor de N dos pós P1 e P2.

Amostra	Teor de N via Variação de Massa		Teor de N via Análise Química	
	Variação de Massa (%)	Teor de N (átomos por célula unitária)	Teor de N (ppm)	Teor de N (átomos por célula unitária)
P1	3,07	2,83	30.500 ± 356	2,81
P2	3,21	2,96	32.000 ± 216	2,95

Fonte: AUTORA.

Os valores de N encontrados via análise química, $N = 2,81$ para P1 e $N = 2,95$ para P2, são concordantes com os valores encontrados pela análise via variação de massa. Isto demonstra que o processo foi bem controlado e, resultou em pós com teores de nitrogênio bem próximos dos valores esperados para completa nitrogação. Assim, pode-se descrever estes pós como sendo à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,8}$ para P1 e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ para P2.

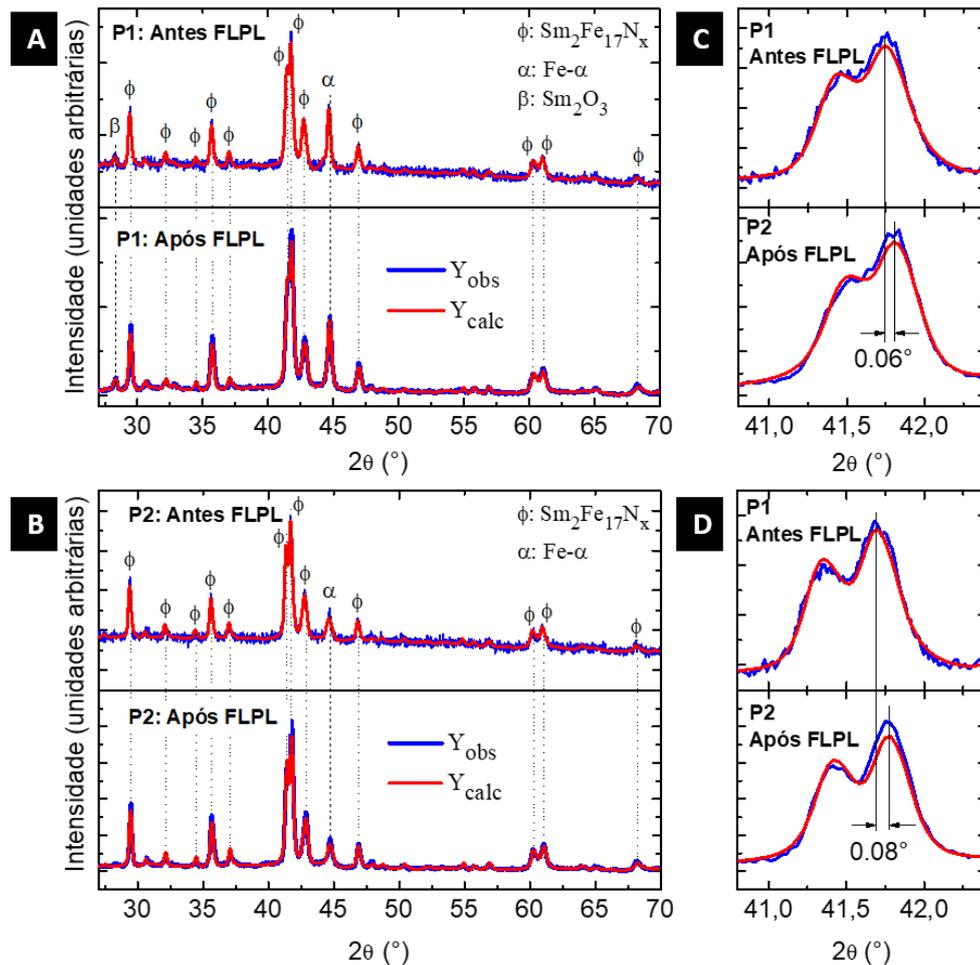
P1 e P2 foram misturados ao ligante PA-12 (40% vol.) e utilizados como carga de impressão em FLPL. As próximas seções se destinam a apresentar os resultados da caracterização estrutural e magnética destes pós, antes e após FLPL, além da caracterização microestrutural dos ímãs obtidos com cada um deles.

4.2.4 Caracterização Estrutural dos pós P1 e P2 antes e após FLPL

A Figura 36 (A-B) apresenta os difratogramas dos pós P1 e P2 antes e após processamento via FLPL. A partir da análise por refinamento de Rietveld, três fases foram identificadas na condição inicial para P1: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (ICSD # 192366), Fe- α ($2\theta \approx 44,7^\circ$, ICSD # 64795) e Sm_2O_3 ($2\theta \approx 28,3^\circ$, ICSD # 8493). No caso do pó P2, foram identificadas apenas duas fases: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (ICSD # 192366) e Fe- α (ICSD # 64795), sem ocorrência de fases à base de óxidos.

Conforme a análise de DL apresentada anteriormente, a partir da qual se sabe que P1 é composto por uma fração considerável de partículas finas (32% de partículas com tamanho médio $D = 19,25 \mu\text{m}$), a presença de Sm_2O_3 pode estar associada a elas, que são mais suscetíveis à oxidação durante cada etapa de produção. O mesmo não ocorre com P2, que apresenta apenas 6,2% de partículas com tamanho médio de $D = 18,75 \mu\text{m}$.

Figura 36: Difratogramas dos pós P1 (A) e P2 (B) antes e depois do processo LPBF. Região ampliada dos difratogramas, correspondente aos picos mais intensos em P1 (C) e P2 (D).



Fonte: AUTORA.

Após o processo FLPL, ambos os pós apresentaram as mesmas fases, indicando que o processamento a laser não foi capaz de promover formações de novas fases ou degradação das fases constituintes, nas condições adotadas. Observou-se, entretanto, um leve deslocamento dos picos referentes a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ para altos ângulos, conforme apresentado na Figura 36 (C e D). Os deslocamentos foram de $0,06^\circ$ para o pó P1 e $0,08^\circ$ para o P2. Este deslocamento indica

uma pequena alteração nos parâmetros de rede da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de rede a e c , volume da célula cristalina ($V = \sqrt{3}a^2c/2$) e variação percentual destes parâmetros antes e após FLPL.

	P1			P2		
	a (nm)	c (nm)	V (nm ³)	a (nm)	c (nm)	V (nm ³)
Antes FLPL	0,871	1,269	0,834	0,873	1,268	0,837
Após FLPL	0,871	1,268	0,832	0,872	1,266	0,834
Variação (%)	0	0,08	0,24	0,1	0,16	0,36

Fonte: AUTORA.

Em termos percentuais, o volume da célula cristalina da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ apresentou um leve decréscimo de 0,24% em P1 e 0,36% em P2. Makihara *et al.* [90] ao aquecer pós à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ de 20 a 480 °C e, resfriar até a temperatura inicial, observou um efeito de histerese térmica nos parâmetros a e c , e no volume da célula. Tanto os parâmetros de rede, quanto o volume apresentaram expansão em seus valores. Os autores atribuem este efeito a formação de uma estrutura quase-estável formada antes da decomposição e estabilizada no resfriamento. Entretanto, neste trabalho, os dados mostram que as variações foram de retração e não de expansão como apresentada na literatura [90], [91]. O efeito encontrado aqui, precisa ser melhor investigado em trabalhos futuros.

Uma análise quantitativa das fases identificadas também foi realizada em ambos os pós, antes e após o processo LPBF. Os resultados se encontram na Tabela 11.

Tabela 11: Percentual de fases, obtidos via refinamento Rietveld, nos pós P1 e P2 antes e após o processo LPBF

Fases Identificadas	Percentual da fase antes FLPL (%)		Percentual da fase após FLPL (%)	
	P1	P2	P1	P2
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	82,6	88,0	83,4	88,2
Fe-α	15,7	12,0	14,4	11,8
Sm_2O_3	1,7	-	2,2	-

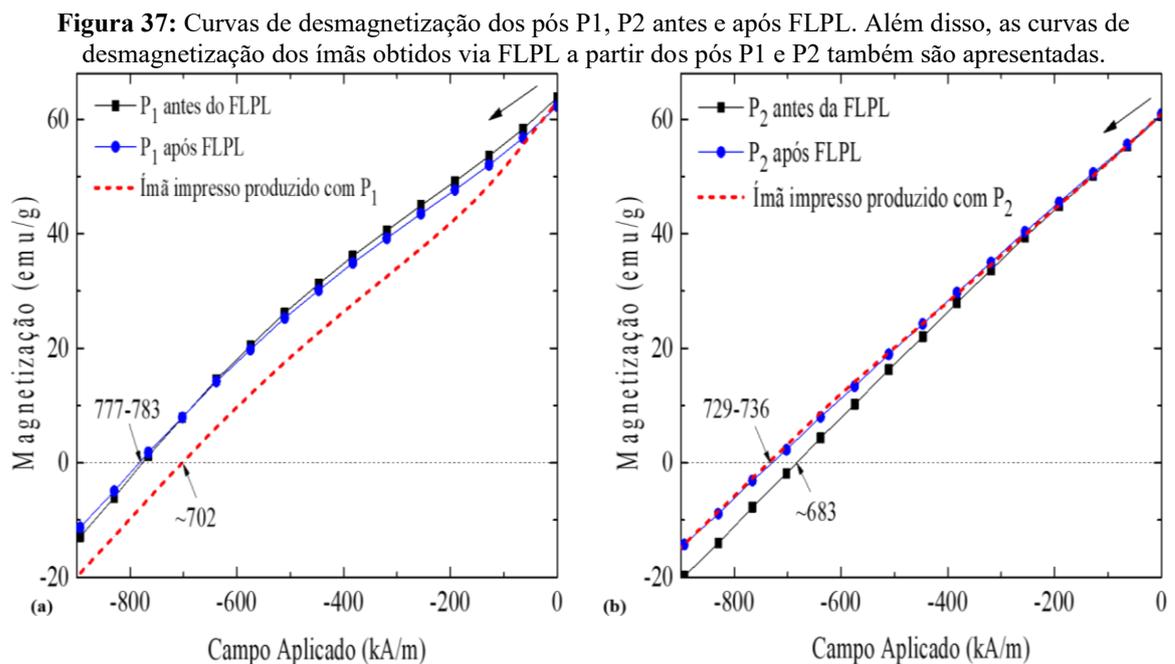
Fonte: AUTORA.

A composição inicial do pó P1 é $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3 = 82,6\%$, $\text{Fe-}\alpha = 15,7\%$ e $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 1,7\%$, enquanto que a do pó P2 é $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3 = 88,0\%$ e $\text{Fe-}\alpha = 12,0\%$. Após o processamento a laser, esses valores são praticamente inalterados, considerando o limite da técnica de análise. Em termos estruturais, as análises mostraram que os pós estudados não apresentaram variações significativas após o processamento a laser nas condições adotadas. Apesar de exibirem diferentes propriedades tecnológicas, que interferem diretamente no processo de impressão, ambos se mostraram íntegros após FLPL.

4.2.5 Propriedades Magnéticas dos pós P1 e P2 antes e após FLPL

Para estudar o efeito do processo FLPL nas propriedades magnéticas de P1 e P2, os valores de coercividade intrínseca (H_{cj}) e polarização de saturação (J_s) foram determinados via VSM a partir de curvas de desmagnetização e magnetização, respectivamente.

A Figura 37 (A) apresenta as curvas de desmagnetização de P1 antes (linha preta) e após (linha azul) FLPL. Para fins de comparação, a curva de desmagnetização do ímã impresso com base no pó P1 também é mostrada (linha tracejada vermelha). Foi feito de forma semelhante para o pó P2, e as curvas de desmagnetização obtidas são mostradas na Figura 37(B).



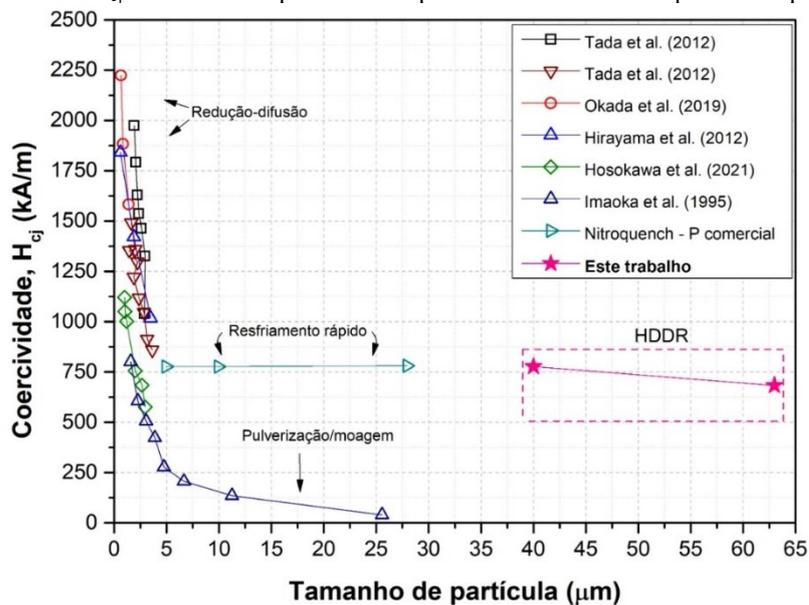
Fonte: AUTORA

Antes do processo FLPL, os pós P1 e P2 apresentaram valores de H_{cj} de 777 kA/m e 683 kA/m, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos valores apresentados por Arlot *et al.* [92], que estudaram pós HDDR à base de Sm-Fe-N com granulometrias variando entre 40 - 10 μm , com valores de H_{cj} entre 716 - 795 kA/m, enquanto que, em partículas com tamanho médio de 50 μm , os valores de H_{cj} eram em torno de 636 kA/m.

O tamanho de partícula dos pós precursores ao HDDR e a nitrogação exerce influência, não apenas sobre a cinética das reações com o hidrogênio, mas também sobre a formação da fase nitretada. Conseqüentemente, as propriedades magnéticas resultantes também são influenciadas pelo tamanho de partícula inicial, onde, sabe-se que as partículas menores exibem maiores valores de H_{cj} após HDDR e nitrogação [66], [92].

A Figura 38 sumariza a relação entre H_{cj} e tamanho de partícula em pós à base de Sm-Fe-N produzidos por diferentes rotas de produção de pós, contemplando os pós HDDR obtidos neste trabalho. Como visto, foi possível alcançar valores de H_{cj} semelhantes aos pós obtidos por resfriamento rápido, comercialmente disponíveis.

Figura 38: Relação entre H_{cj} e tamanho de partícula em pós à base de Sm-Fe-N produzido por diferentes rotas.



Fonte: Traduzido e adaptado de

Após o processamento via FLPL, observa-se que P1 exibe praticamente o mesmo valor de H_{cj} , em torno de 780 kA/m, indicando que o processamento a laser não foi capaz de alterar esta propriedade magnética. No entanto, o ímã impresso obtido a partir deste pó apresenta valor de H_{cj} menor, em torno de 702 kA/m. Em um caso ideal, a coercividade do ímã composto não

deveria ser diferente da coercividade do pó ferromagnético que o constitui. Entretanto, esta propriedade magnética extrínseca, está intimamente ligada à microestrutura do ímã.

Desta forma, caso a microestrutura do ímã compósito, formada durante o processamento a laser, exiba altos níveis de porosidade e/ou baixa adesão dos póis ferromagnéticos à matriz polimérica, os valores de H_{cj} podem ser menores no ímã em comparação ao pó, pois as partículas mal fixadas podem girar durante a medida, levando a um valor subestimado de coercividade. Tal efeito, apresentado anteriormente por Baldissera *et al.* [12], Engerhoff *et al.* [16] e na primeira parte deste trabalho (Röhrig *et al.* [18]), poderia ser um indicativo de que, o ímã produzido com P1 apresenta elevado nível de porosidade.

Já em relação ao pó P2, este exibe um aumento de 6,7% no valor de H_{cj} após o processamento a laser, passando de 683 kA/m para 729 kA/m. O correspondente ímã impresso apresentou um valor de H_{cj} semelhante ao valor apresentado pelo pó após o laser, 736 kA/m. Este fato, associado às observações relatadas no parágrafo anterior, pode indicar que houve boa adesão das partículas ferromagnéticas à matriz de PA-12, neste caso.

A Figura 39 apresenta as curvas de magnetização (M) em função do campo aplicado (H) para os póis P1 e P2, antes e após o processamento a laser, para a determinação dos valores de M_s . Como o campo máximo aplicado na curva de magnetização (1,8 T = 1436 kA/m) não é suficiente para saturar as amostras magnéticas, a estimativa de M_s foi realizada pela lei de aproximação à magnetização de saturação (LAMS)[93], extrapolando a curva M versus H^2 para campos altos até interceptar o eixo de magnetização, conforme mostrado na inserção da Figura 39.

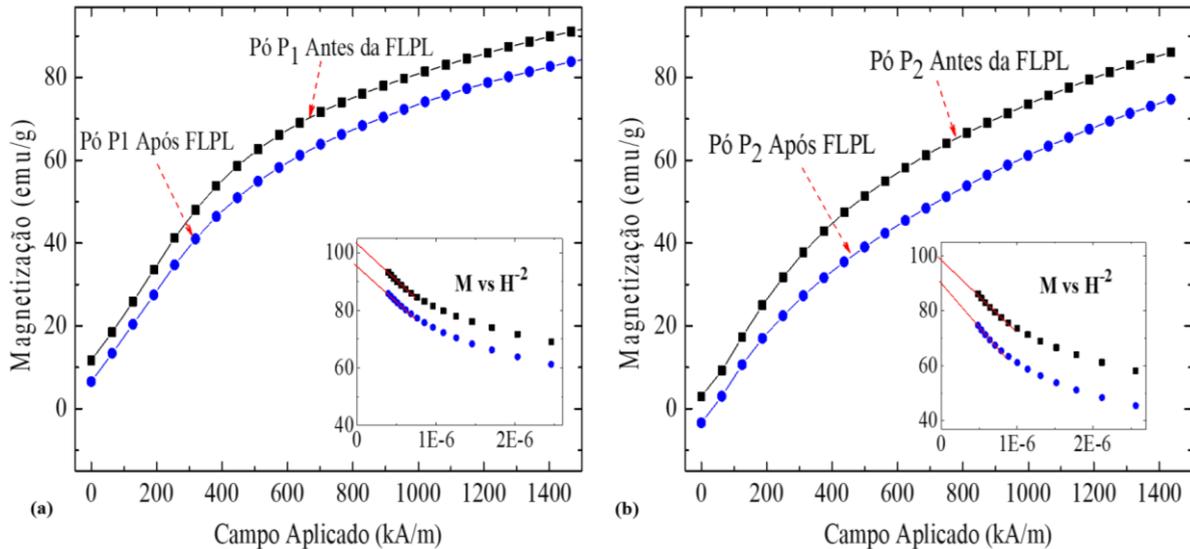
Os valores de M_s obtidos para o pó P1 e P2 antes do processo FLPL foram 102,96 emu/g e 98,33 emu/g, respectivamente. No caso dos póis após o processo FLPL, os valores encontrados foram 102,95 emu/g e 97,86 emu/g, respectivamente. A partir dos valores de M_s , estimados via LAMS, é possível estimar os valores correspondentes de J_s considerando a densidade das partículas.

As densidades das partículas foram determinadas considerando os valores de densidade das fases constituintes de cada um dos póis e suas respectivas porcentagens em massa, obtidas a partir da análise de DRX. Os valores de M_s e J_s calculados, juntamente com os valores de H_{cj} , sem correções para campos desmagnetizantes, são resumidos na Tabela 12.

A partir desses valores, observa-se que os póis P1 e P2 sofrem uma ligeira redução em J_s de 0,7 mT e 0,1 mT, respectivamente. Os resultados obtidos via VSM estão de acordo com as análises estruturais realizadas via DRX, demonstrando que os póis obtidos via HDDR e

utilizados em FLPL mantiveram suas características estruturais e, conseqüentemente suas propriedades magnéticas intactas. A formação de fases magnéticas moles, como por exemplo Fe- α , poderia levar à um aumento dos valores de M_s e J_s de P1 e P2, uma vez que esta fase apresenta maior valor de J_s ($J_s = 2,2$ T) que a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, além de promover uma redução nos valores de H_{cj} , o que não foi observado no presente trabalho.

Figura 39: Curvas de magnetização dos pós P1 e P2 antes e após FLPL.



Fonte: AUTORA

Tabela 12: Valores de M_s , J_s e H_{cj} dos pós P1 e P2, antes e após FLPL

Amostra	M_s (emu/g)	J_s (mT)	H_{cj} (kA/m)
P ₁ (Antes da FLPL)	102,96	995,9	777
P ₁ (Após a FLPL)	102,95	995,2	783
P ₂ (Antes da FLPL)	98,33	944,6	683
P ₂ (Após a FLPL)	97,86	944,5	729

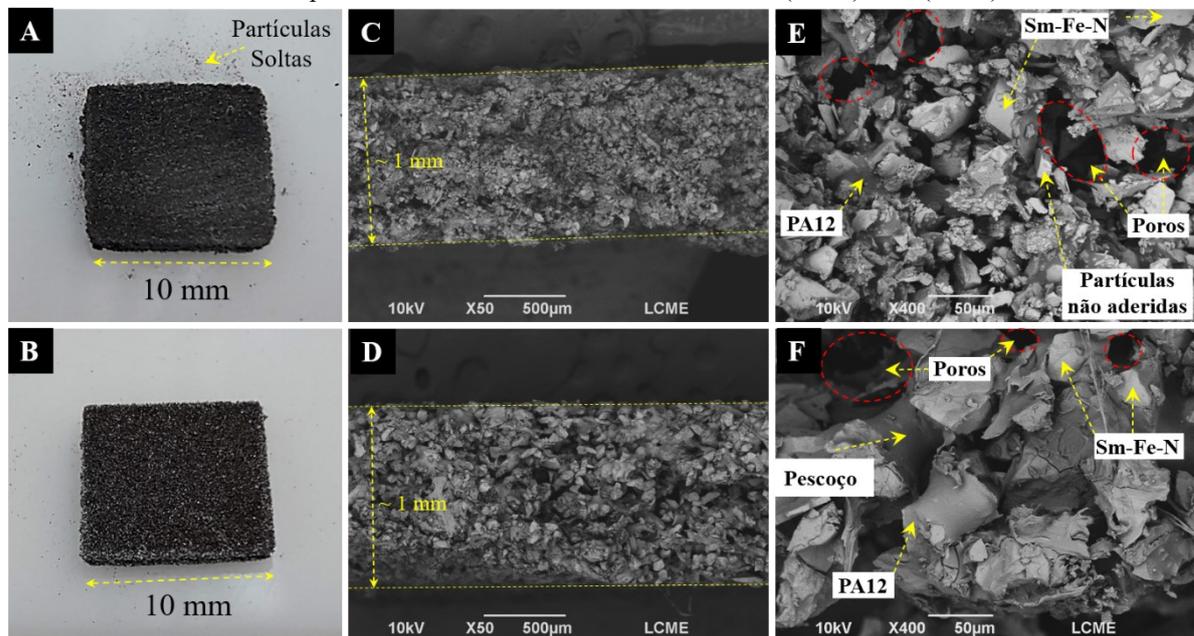
Fonte: AUTORA.

Em uma avaliação combinada, das propriedades estruturais obtidas via DRX e das propriedades magnéticas obtidas via VSM, é possível afirmar que P1 e P2 se mostraram estáveis ao processamento a laser nas condições adotadas.

4.2.6 Caracterização Microestrutural dos Ímãs Impressos Obtidos com P1 e P2

A análise microestrutural dos ímãs obtidos via FLPL, a partir dos pós P1 e P2 foi realizada via MEV. A Figura 40 (A e B) apresenta uma visão macroscópica dos ímãs impressos obtidos com P1 e P2, respectivamente. Observa-se que, o ímã obtido com P2 apresenta uma superfície mais lisa e homogênea que aquele obtido com P1 que, por sua vez, apresenta partículas soltas indicando uma consolidação não eficiente.

Figura 40: Imagens dos ímãs compósitos de matriz polimérica obtidos via FLPL com P1 (A) e P2 (B). MEV-BSE da superfície de fratura dos ímãs obtidos com P1 (C e E) e P2 (D e F).



Fonte: AUTORA.

As imagens de MEV de baixa ampliação da superfície de fratura dos ímãs impressos contendo os pós P1 e P2, são apresentadas na Figura 40 (C e D), respectivamente. Observa-se uma microestrutura típica de ímãs compósitos de matriz polimérica obtidos via FLPL. Em uma observação detalhada da amostra impressa obtida com o pó P1 (Figura 40 (E)), é possível verificar a presença das partículas à base de Sm-Fe-N (áreas cinza-claros) e da matriz PA-12 (áreas cinza escuro). Além disso, pode-se observar que grande parte desta seção é ocupada por poros (círculos tracejados), com a ocorrência de partículas que não aderiram ao ligante.

Uma microestrutura distinta é observada para a amostra impressa usando o pó P2 (Figura 40 (D e F)). Em uma visão geral (Figura 40 (D)), também é possível observar, tanto partículas à base de Sm-Fe-N quanto PA-12 presentes, neste caso com a ocorrência de alguns

poros visíveis em certas regiões da microestrutura. Uma observação detalhada da microestrutura (Figura 40 (F)) mostra a formação de pescoços de PA-12 entre as partículas magnéticas, onde o ligante envolve uma parte significativa das partículas à base de Sm-Fe-N. Assim, nota-se que o ímã produzido com P2, apresenta uma matriz polimérica mais contínua em relação ao ímã produzido com P1.

Também foram realizadas medidas de densidade geométrica (ρ) dos ímãs compostos obtidos com os pós P1 e P2 e, a Tabela 13 resume os valores alcançados. Para fins de comparação, o valor de ρ dos ímãs compostos obtidos com partículas comerciais do tipo placas (na primeira etapa deste trabalho), onde foi utilizada a mesma fração volumétrica de PA-12 (40%) também está disponível nesta tabela.

Tabela 13: Resumo dos valores de densidade geométrica e porosidade dos ímãs impressos utilizando pós P1, P2 e pós comerciais do tipo placas com 40% em volume de PA-12.

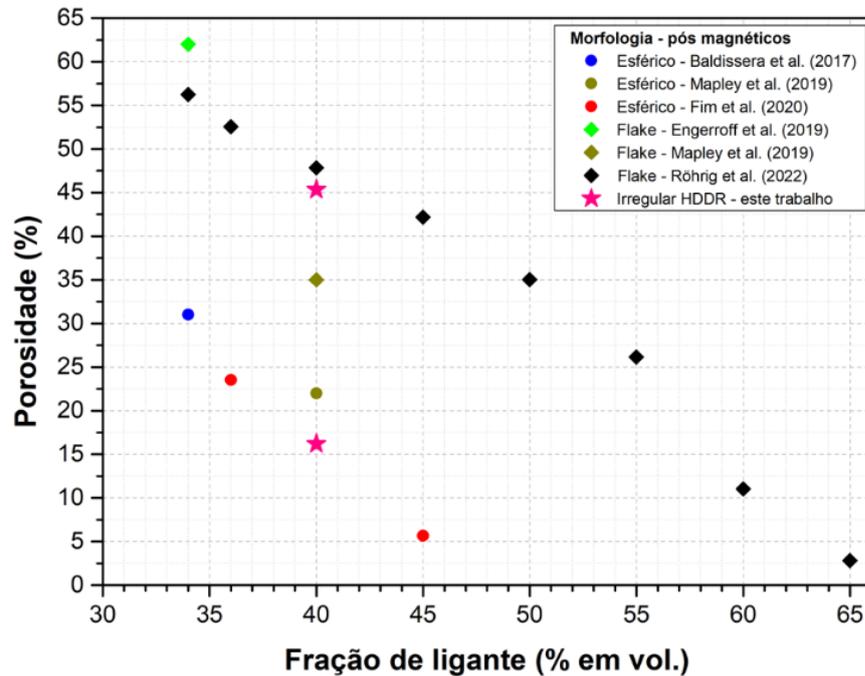
Teor de PA-12 (% vol.)	Pós	Morfologia	D _{peneiramento} (μm)	ρ (g/cm^3)	Porosidade (%)
40	SmFe ₇ N _x Nitroquench-P	Placas	45 - 63	2,68	48,0
40	P ₁ : Sm ₂ Fe ₁₇ N _x HDDR	Irregular	< 45	2,74	45,3
40	P ₂ : Sm ₂ Fe ₁₇ N _x HDDR	Irregular	45 - 63	4,20	16,2

Fonte: AUTORA.

A amostra impressa obtida com o pó P1 apresentou $\rho = 2,74 \text{ g}/\text{cm}^3$, o que representa 45,3% de porosidade. Por outro lado, a amostra obtida com o pó P2 apresentou $\rho = 4,20 \text{ g}/\text{cm}^3$, resultando em apenas 16,2% de poros. Os valores medidos estão dentro do esperado, de acordo com os valores de densidade aparente e índice de escoabilidade dos pós apresentados anteriormente.

Os valores de porosidade obtidos, nesta etapa do trabalho, para ambos os pós (P1 e P2), são menores do que aquele obtido para os ímãs onde os pós do tipo placas foram empregados, considerando a mesma fração volumétrica de PA-12 (40% vol.). Para o ímã obtido com P1, a diferença está em torno de 5,6%. Já para o ímã obtido com P2 esta diferença aumenta para 66%. Na Figura 41 é possível observar a comparação, em termos dos valores de porosidade em função do teor de PA-12, obtidos neste trabalho com resultados reportados na literatura.

Figura 41: Valores de porosidade em função da fração volumétrica de ligante dos ímãs obtidos neste trabalho, utilizando pós HDDR, em comparação com os valores encontrados na literatura.



Fonte: AUTORA

Os valores de porosidade da amostra obtida com P2 são inferiores (menor porosidade), até mesmo, que aqueles apresentados por Mapley e coautores utilizando pós esféricos. Esses resultados destacam o potencial do pó irregular HDDR para aplicações em carga de impressão para FLPL de ímãs permanentes à base de Sm-Fe-N.

O conjunto de dados obtidos mostram que, o processo HDDR se apresenta como uma rota vantajosa de obtenção de pós à base de Sm-Fe-N para produção de ímãs compostos via FLPL, em relação aos pós comercialmente disponíveis. Foi possível unir elevados valores de propriedades tecnológicas, com propriedades estruturais e magnéticas que se mostraram estáveis na interação com o *Laser*, nas condições adotadas.

5 CONCLUSÃO

A presente tese de doutorado foi desenvolvida em duas frentes de investigação. A primeira delas relata a influência do teor de ligante no processo de densificação e nas propriedades magnéticas e microestruturais de ímãs compósitos de matriz polimérica à base de Sm-Fe-N obtidos via FLPL, utilizando pós comerciais com morfologia do tipo placas como carga de impressão. Já na segunda frente de pesquisa, por sua vez, pós a base de Sm-Fe-N foram produzidos via HDDR e utilizados como carga de impressão para FLPL, a fim de estudar a viabilidade destes, em termos de suas propriedades tecnológicas, estruturais e magnéticas.

Em relação a primeira parte deste trabalho, foram formuladas cargas de impressão com diferentes frações volumétricas de ligante (PA-12, variando entre 34 e 65%) e pó ferromagnético a base de Sm-Fe-N com morfologia do tipo placa. A influência da fração volumétrica de ligante no processo de eliminação de porosidade foi avaliada. Assim, ímãs compósitos a base de Sm-Fe-N foram obtidos com porosidade variando entre 56% (para 34% vol. de PA-12) e 3% (para 65% vol. de PA-12). A otimização da composição da carga de impressão possibilitou a obtenção de ímãs com valor de densidade geométrica de $\rho = 3,35 \text{ g/cm}^3$ (60% vol. PA-12), sendo este o maior valor reportado na literatura, até o momento, para esta técnica de Manufatura Aditiva.

As análises microestruturais revelaram que, frações volumétricas de ligante variando entre 34 e 55% vol. foram insuficientes para formar uma matriz polimérica contínua, livre de poros. Somente a partir de 60% vol. de ligante observou-se a formação de uma matriz contínua, de forma a eliminar os poros quase em sua totalidade. Tal comportamento reflete a influência das propriedades tecnológicas do pó ferromagnético utilizado, de modo a ser necessário definir uma composição ótima para ser utilizada em FLPL.

As otimizações em termos de composição da carga de impressão levaram a um aumento nos valores de propriedades magnéticas dos ímãs obtidos via FLPL. Os valores de remanência (J_r) aumentaram em 15% devido as otimizações realizadas, partindo de $J_r = 318 \text{ mT}$ para $J_r = 365 \text{ mT}$. Os valores de produto-energia máximo ($(BH)_{\text{máx}}$) foram aumentados em 33%, passando de $(BH)_{\text{máx}} = 18 \text{ kJ/m}^3$ para $(BH)_{\text{máx}} = 24 \text{ kJ/m}^3$. Já os valores de coercividade intrínseca (H_{cj}) foram aumentados em 4%, partindo de $H_{cj} = 705 \text{ kA/m}$ para $H_{cj} = 735 \text{ kA/m}$.

Esses resultados mostraram que o desempenho magnético pode ser aumentado à medida que a fração volumétrica do ligante polimérico é aumentada até certo ponto e, pode ser

ainda mais otimizado com a adequação da morfologia das partículas magnéticas, levando a uma redução nas frações de ligante necessárias para obter o mesmo nível de densificação.

Quanto a segunda etapa do trabalho, avaliou-se o potencial de utilização de pós a base de Sm-Fe-N com microestrutura refinada via HDDR em FLPL. Duas granulometrias de pó HDDR $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \approx 2,8 - 3,0$) ($D < 45 \mu\text{m}$ e $45 < D < 63 \mu\text{m}$) foram testadas com sucesso na consolidação de ímãs compósitos por esta técnica. Os pós obtidos por esta rota de processamento apresentaram morfologia do tipo irregular, diferente de pós comerciais obtidos via resfriamento rápido, cuja morfologia é do tipo placa.

A mudança na morfologia das partículas ferromagnéticas, do tipo placa para irregular, resultou em um aumento nos valores de propriedades tecnológicas, como densidade aparente (DA) e índice de escoabilidade (IE). Os pós obtidos via HDDR apresentaram valores de DA ($\text{DA}_H = 3,24 \text{ g/cm}^3$) e IE ($\text{IE}_H = 32\text{s}/50\text{g}$) comparáveis aos valores de pós esféricos ($\text{DA}_H = 3,96 \text{ g/cm}^3$, $\text{IE}_H = 22\text{s}/50\text{g}$), considerados ideais para FLPL.

Além disso, análises de VSM revelaram que, os valores de H_{cj} dos pós obtidos por HDDR e nitrogação ($H_{cj} = 683\text{-}777 \text{ kA/m}$) apresentaram valores semelhantes aos comerciais obtidos por resfriamento rápido ($H_{cj} = 750 \text{ kA/m}$). Ao serem processados via FLPL, as análises de DRX e VSM mostraram que os pós não sofreram degradação de propriedades estruturais e magnéticas devido a interação com o *Laser*.

Os ímãs compósitos obtidos via FLPL, utilizando os pós HDDR com a maior granulometria, permitiram alcançar valores de densidade iguais a $\rho = 4,20 \text{ g/cm}^3$, o que representa 16,2% de porosidade. Comparando com ímãs produzidos com os pós comerciais do tipo placas (48% de porosidade), sob as mesmas condições de processamento e mesma fração de PA-12 (40% vol.), este valor representa uma redução expressiva. Desta forma, o refinamento microestrutural via HDDR, se mostrou uma técnica promissora para obtenção de pós à base de Sm-Fe-N com propriedades tecnológica, estruturais e magnéticas adequadas para aplicação em FLPL.

REFERÊNCIAS

- [1] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [2] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, e J. P. Liu, “Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient”, *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 821–842, fev. 2011, doi: 10.1002/adma.201002180.
- [3] K. M. Goodenough, F. Wall, e D. Merriman, “The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations”, *Nat. Resour. Res.*, vol. 27, n° 2, p. 201–216, abr. 2018, doi: 10.1007/s11053-017-9336-5.
- [4] J. M. D. Coey e H. Sun, “Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 87, n° 3, p. 251–254, 1990, doi: 10.1016/0304-8853(90)90756-G.
- [5] H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani, e D. P. F. Hurley, “Magnetic properties of a new series of rare-earth iron nitrides: $R_2Fe_{17}N_y$ (y approximately 2.6)”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, n° 30, p. 6465–6470, jul. 1990, doi: 10.1088/0953-8984/2/30/013.
- [6] Y. Hirayama, T. Miyake, e K. Hono, “Rare-Earth Lean Hard Magnet Compound $NdFe_{12}N$ ”, *JOM*, vol. 67, n° 6, p. 1344–1349, jun. 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1421-9.
- [7] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, e R. Grössinger, “Magnetic properties and thermal stability of $Sm_2Fe_{17}N_x$ with intermediate nitrogen concentrations”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 117, n° 3, p. 419–427, dez. 1992, doi: 10.1016/0304-8853(92)90099-A.
- [8] T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, e Y. Nakagawa, “Effect of nitrogen content on magnetic properties of $Sm_2Fe_{17}N_x$ ($0 < x < 6$)”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 28, n° 5, p. 2326–2331, set. 1992, doi: 10.1109/20.179482.
- [9] L. Li *et al.*, “Big Area Additive Manufacturing of High Performance Bonded NdFeB Magnets”, *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 36212, dez. 2016, doi: 10.1038/srep36212.
- [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, n° 16, p. 162401, out. 2016, doi: 10.1063/1.4964856.
- [11] J. Jaćimović *et al.*, “Net Shape 3D Printed NdFeB Permanent Magnet”, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 19, n° 8, p. 1700098, ago. 2017, doi: 10.1002/adem.201700098.
- [12] A. B. Baldissera, P. Pavez, P. A. P. Wendhausen, C. H. Ahrens, e J. M. Mascheroni, “Additive Manufacturing of Bonded Nd–Fe–B—Effect of Process Parameters on Magnetic

- Properties”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 53, n° 11, p. 1–4, nov. 2017, doi: 10.1109/TMAG.2017.2715722.
- [13] B. G. Compton *et al.*, “Direct-write 3D printing of NdFeB bonded magnets”, *Mater. Manuf. Process.*, vol. 33, n° 1, p. 109–113, jan. 2018, doi: 10.1080/10426914.2016.1221097.
- [14] A. Shen, C. P. Bailey, A. W. K. Ma, e S. Dardona, “UV-assisted direct write of polymer-bonded magnets”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 462, p. 220–225, set. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.03.073.
- [15] K. Gandha *et al.*, “Additive manufacturing of anisotropic hybrid NdFeB-SmFeN nylon composite bonded magnets”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 467, p. 8–13, dez. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.07.021.
- [16] J. A. B. Engerhoff *et al.*, “Additive manufacturing of Sm-Fe-N magnets”, *J. Rare Earths*, vol. 37, n° 10, p. 1078–1082, out. 2019, doi: 10.1016/j.jre.2019.04.012.
- [17] R. G. T. Fim, A. A. Mascheroni, L. F. Antunes, J. B. E. Engerhoff, C. H. Ahrens, e P. A. P. Wendhausen, “Increasing packing density of Additively Manufactured Nd-Fe-B bonded magnets”, *Addit. Manuf.*, vol. 35, p. 101353, out. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101353.
- [18] M. Röhrig, R. G. T. Fim, R. N. de Faria, C. C. Plá Cid, C. H. Ahrens, e P. Wendhausen, “Laser Powder Bed Fusion of Sm-Fe-N Bonded Magnets Employing Flake Powders”, *3D Print. Addit. Manuf.*, mar. 2022, doi: 10.1089/3dp.2021.0228.
- [19] M. Mapley, J. P. Pauls, G. Tansley, A. Busch, e S. D. Gregory, “Selective laser sintering of bonded magnets from flake and spherical powders”, *Scr. Mater.*, vol. 172, p. 154–158, nov. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.07.029.
- [20] M. C. Mapley, G. Tansley, J. P. Pauls, S. D. Gregory, e A. Busch, “Selective laser sintering of bonded anisotropic permanent magnets using an in situ alignment fixture”, *Rapid Prototyp. J.*, vol. 27, n° 4, p. 735–740, jun. 2021, doi: 10.1108/RPJ-09-2020-0220.
- [21] J.-P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, e T. H. C. Childs, “Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing”, *CIRP Ann.*, vol. 56, n° 2, p. 730–759, 2007, doi: 10.1016/j.cirp.2007.10.004.
- [22] D. T. Pham, K. D. Dotchev, e W. A. Y. Yusoff, “Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process”, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 222, n° 11, p. 2163–2176, nov. 2008, doi: 10.1243/09544062JMES839.
- [23] R. D. Goodridge, C. J. Tuck, e R. J. M. Hague, “Laser sintering of polyamides and other polymers”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, n° 2, p. 229–267, fev. 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.04.001.

- [24] 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, n° 3, p. 418, mar. 2021, doi: 10.3390/met11030418.
- [25] S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, e B. Kieback, “Powders for powder bed fusion: a review”, *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 4, n° 4, p. 383–397, dez. 2019, doi: 10.1007/s40964-019-00078-6.
- [26] J. H. Tan, W. L. E. Wong, e K. W. Dalgarno, “An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process”, *Addit. Manuf.*, vol. 18, p. 228–255, dez. 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.10.011.
- [27] R. A. McCurrie, “Determination of the degree of easy axis alignment in uniaxial permanent magnets from remanence measurements”, *J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 12, p. 7344–7346, dez. 1981, doi: 10.1063/1.328725.
- [28] K. Kobayashi, R. Skomski, e J. M. D. Coey, “Dependence of coercivity on particle size in Sm₂Fe₁₇N₃ powders”, *J. Alloys Compd.*, vol. 222, n° 1–2, p. 1–7, maio 1995, doi: 10.1016/0925-8388(94)04902-5.
- [29] J. Zheng *et al.*, “Preparation of submicron-sized Sm₂Fe₁₇N₃ fine powder by ultrasonic spray pyrolysis-hydrogen reduction (USP-HR) and subsequent reduction–diffusion process”, *AIP Adv.*, vol. 10, n° 5, p. 055119, maio 2020, doi: 10.1063/1.5145344.
- [30] T. Ishikawa, K. Yokosawa, K. Watanabe, e K. Ohmori, “Modified Process for High-Performance Anisotropic Sm₂Fe₁₇N₃ Magnet Powder”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 266, p. 012033, jan. 2011, doi: 10.1088/1742-6596/266/1/012033.
- [31] Y. Hirayama, A. K. Panda, T. Ohkubo, e K. Hono, “High coercivity Sm₂Fe₁₇N₃ submicron size powder prepared by polymerized-complex and reduction–diffusion process”, *Scr. Mater.*, vol. 120, p. 27–30, jul. 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.03.028.
- [32] M. Katter, J. Wecker, e L. Schultz, “Structural and hard magnetic properties of rapidly solidified Sm–Fe–N”, *J. Appl. Phys.*, vol. 70, n° 6, p. 3188–3196, set. 1991, doi: 10.1063/1.349302.
- [33] J. M. D. Coey, P. Stamenov, S. B. Porter, M. Venkatesan, R. Zhang, e T. Iriyama, “Sm–Fe–N revisited; remanence enhancement in melt-spun Nitroquench material”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 480, p. 186–192, jun. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.02.076.
- [34] P. J. McGuinness, X. J. Zhang, H. Forsyth, e I. R. Harris, “Disproportionation in Nd₁₆Fe₇₆B₈-type hydrides”, *J. Less Common Met.*, vol. 162, n° 2, p. 379–387, set. 1990, doi: 10.1016/0022-5088(90)90353-L.

- [35] H. Nakamura, S. Sugimoto, M. Okada, e M. Homma, “High-coercivity Sm₂Fe₁₇N_x powders produced by HDDR and nitriding processes”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 32, n° 3, p. 280–285, out. 1992, doi: 10.1016/0254-0584(92)90212-Q.
- [36] Rubens Nunes de Faria e Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima, “Introdução ao Magnetismo dos Materiais”, 2003.
- [37] D. Jiles, *Introduction to Magnetismo and Magnetic Materials*. London: Chapman and Hal, 1991.
- [38] C. D. Cullity, B. D.; Grahan, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edi. John Wiley and Sons.
- [39] J. M. D. Coey, *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*. 1996.
- [40] T. Mendes Neto, “Estudo microestrutural e propriedades magnéticas em ímãs permanentes sinterizados a base de PrFeCoBNb com adições de elementos de ligas”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. doi: 10.11606/T.85.2011.tde-28092011-094845.
- [41] J. William D. Callister e David G. Rethwisch, *Material Science And Engineering an Introduction*. 2009. doi: doi:10.4324/9780203478981.ch3.
- [42] J. Croat e J. Ormerod, *Modern Permanent Magnets*. 2022.
- [43] K. Honda e S. Saito, “On K. S. Magnet Steel”, *J. Inst. Electr. Eng. Japan*, vol. 40, n° 380, p. 201–207, 1920, doi: <https://doi.org/10.11526/ieejjournal1888.40.201>.
- [44] T. Mishima, “Magnetic Properties of Iron-Nickel-Aluminum Alloys”, *OHM*, vol. 346, 1932.
- [45] D. A. OLIVER e J. W. SHEDDEN, “Cooling of Permanent Magnet Alloys in a Constant Magnetic Field”, *Nature*, vol. 142, n° 3587, p. 209–209, jul. 1938, doi: 10.1038/142209a0.
- [46] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, e G. W. van Oosterhout, “Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials”, *Phys. Rev.*, vol. 86, n° 3, p. 424–425, maio 1952, doi: 10.1103/PhysRev.86.424.2.
- [47] J. M. D. Coey, *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*. Dublin: Oxford University Press, 1996.
- [48] G. Hoffer e K. Strnat, “Magnetocrystalline anisotropy of YCo₅Y₂Co₁₇”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 2, n° 3, p. 487–489, set. 1966, doi: 10.1109/TMAG.1966.1065873.
- [49] K. Strnat, G. Hoffer, e A. Ray, “Magnetic properties of rare--Earth--Iron intermetallic compounds”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 2, n° 3, p. 489–493, set. 1966, doi: 10.1109/TMAG.1966.1065874.

- [50] W. A. J. J. Velge e K. H. J. Buschow, “Magnetic and Crystallographic Properties of Some Rare Earth Cobalt Compounds with CaZn_5 Structure”, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 3, p. 1717–1720, fev. 1968, doi: 10.1063/1.1656420.
- [51] K. Strnat, “The hard-magnetic properties of rare earth-transition metal alloys”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 8, n° 3, p. 511–516, set. 1972, doi: 10.1109/TMAG.1972.1067368.
- [52] A. Ray e K. Strnat, “Easy directions of magnetization in ternary $\text{R}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ phases”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 8, n° 3, p. 516–518, set. 1972, doi: 10.1109/TMAG.1972.1067471.
- [53] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, e Y. Matsuura, “New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)”, *J. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 6, p. 2083–2087, mar. 1984, doi: 10.1063/1.333572.
- [54] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, e F. E. Pinkerton, “Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited)”, *J. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 6, p. 2078–2082, mar. 1984, doi: 10.1063/1.333571.
- [55] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, e F. E. Pinkerton, “High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, n° 1, p. 148–149, jan. 1984, doi: 10.1063/1.94584.
- [56] G. Block e W. Jeitschko, “Ternary carbides $\text{Ln}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{3-x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) with filled $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ type structure”, *Inorg. Chem.*, vol. 25, n° 3, p. 279–282, jan. 1986, doi: 10.1021/ic00223a010.
- [57] S. Higano, K. Yamagata, K. Tokoro, M. Fukuda, e K. Kamino, “Magnetic Properties of RE-TM-N System”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. MAG-23, n° 5, 1987.
- [58] J. M. D. Coey, J. F. Lawler, H. Sun, e J. E. M. Allan, “Nitrogenation of R_2Fe_{17} compounds: R =rare earth”, *J. Appl. Phys.*, vol. 69, n° 5, p. 3007–3010, mar. 1991, doi: 10.1063/1.348614.
- [59] H. Nakamura, “The current and future status of rare earth permanent magnets”, *Scr. Mater.*, vol. 154, p. 273–276, set. 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.11.010.
- [60] D. Gielen e M. Lyons, “Critical Materials for the Energy Transition: Rare Earth Elements”, 2022.
- [61] International Energy Agency, “Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector”, 2021. <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- [62] Y. D. Zhang *et al.*, “Nitrogen diffusion and distribution in the Y_2Fe_{17} lattice”, *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 18, p. 12091–12099, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.12091.

- [63] C. N. Christodoulou e T. Takeshita, “Hydrogenation and nitrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ”, *J. Alloys Compd.*, vol. 194, n° 1, p. 31–40, 1993, doi: 10.1016/0925-8388(93)90641-Y.
- [64] D. S. Edgley, B. Saje, A. E. Platts, e I. R. Harris, “The diffusion of nitrogen into Nb-modified $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powder”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 138, n° 1, p. 6–14, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)90394-8](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90394-8).
- [65] H.-H. Uchida *et al.*, “Reaction kinetics of N_2 absorption by $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ”, *J. Alloys Compd.*, vol. 196, n° 1, p. 71–74, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90572-5](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90572-5).
- [66] C. N. Christodoulou e N. Komada, “On the atomic diffusion mechanism and diffusivity of nitrogen atoms in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ”, *J. Alloys Compd.*, vol. 206, n° 1, p. 1–13, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90004-3).
- [67] R. Skomski e J. M. D. Coey, “Gas-phase modification of rare-earth intermetallic compounds”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 2, n° 2, p. 241–247, abr. 1993, doi: 10.1007/BF02660292.
- [68] H. Sun, T. Tomida, K. Makita, e Y. Maehara, “Nitrogenation process of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ”, *J. Alloys Compd.*, vol. 237, n° 1–2, p. 108–112, abr. 1996, doi: 10.1016/0925-8388(95)02168-X.
- [69] C. N. Christodoulou e T. Takeshita, “Nitrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$: mechanism, phases and stability”, *J. Alloys Compd.*, vol. 202, n° 1–2, p. 173–182, dez. 1993, doi: 10.1016/0925-8388(93)90537-W.
- [70] T. Mukai e T. Fujimoto, “Kerr microscopy observation of nitrogenated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compounds”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 103, n° 1–2, p. 165–173, jan. 1992, doi: 10.1016/0304-8853(92)90250-R.
- [71] D. T. Zhang, M. Yue, e J. X. Zhang, “Study on bulk $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ sintered magnets prepared by spark plasma sintering”, *Powder Metall.*, vol. 50, n° 3, p. 215–218, set. 2007, doi: 10.1179/174329007X169128.
- [72] T. Saito, “Magnetic properties of Sm–Fe–N anisotropic magnets produced by magnetic-field-assisted spark plasma sintering”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 167, n° 2, p. 75–79, mar. 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2010.01.032.
- [73] T. Saito, “Production of Sm–Fe–N bulk magnets by spark plasma sintering method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 369, p. 184–188, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.06.034.
- [74] T. Saito e K. Kikuchi, “Production of Sm–Fe–N bulk magnets by the spark plasma sintering method with dynamic compression”, *J. Alloys Compd.*, vol. 673, p. 195–198, jul. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.240.

- [75] K. Takagi, H. Nakayama, K. Ozaki, e K. Kobayashi, “Fabrication of High-performance Sm–Fe–N isotropic bulk magnets by a combination of High-pressure compaction and current sintering”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, n° 7, p. 1337–1341, abr. 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.11.035.
- [76] B. Hu *et al.*, “Magnetic properties of sintered Sm₂Fe₁₇N_y magnets”, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, n° 1, p. 489–494, jul. 1993, doi: 10.1063/1.355258.
- [77] Kaszuw Ara W.; Leonowicz M.; Januszewski D.; Mendoza G.; Davies H.A.; Paszula J., “Consolidation of magnetic powders by shock compression”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 9, n° 1, p. 17–23, 1998, doi: 10.1023/a:1008820313720.
- [78] T. Ishikawa, A. Kawamoto, e K. Ohmori, “Current Status of Bonded Sm-Fe-N Anisotropic Magnets (invited)”, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 50, n° 11, p. 885–888, 2003, doi: 10.2497/jjspm.50.885.
- [79] R. Takeshita, T. and Nakayama, “Magnetic Properties and Microstructures of the NdFeB Magnet Powder Produced by Hydrogen Treatment”, in *Proceedings of the 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, 1989, p. 551.
- [80] W. Gao *et al.*, “The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering”, *Comput. Des.*, vol. 69, p. 65–89, dez. 2015, doi: 10.1016/j.cad.2015.04.001.
- [81] L. Zeng, L. M.-L. Lai, D. Qi, Y.-H. Lai, e M. M.-F. Yuen, “Efficient slicing procedure based on adaptive layer depth normal image”, *Comput. Des.*, vol. 43, n° 12, p. 1577–1586, dez. 2011, doi: 10.1016/j.cad.2011.06.007.
- [82] P. Peyre, Y. Rouchausse, D. Defauchy, e 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, p. 326–336, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.04.030.
- [83] K. Senthilkumaran, P. M. Pandey, e P. V. M. Rao, “Influence of building strategies on the accuracy of parts in selective laser sintering”, *Mater. Des.*, vol. 30, n° 8, p. 2946–2954, set. 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2009.01.009.
- [84] P. Hejmady, L. C. A. van Breemen, P. D. Anderson, e R. Cardinaels, “Laser sintering of polymer particle pairs studied by in situ visualization”, *Soft Matter*, vol. 15, n° 6, p. 1373–1387, 2019, doi: 10.1039/C8SM02081G.
- [85] T. Laumer *et al.*, “Fundamental investigation of laser beam melting of polymers for additive manufacture”, *J. Laser Appl.*, vol. 26, n° 4, p. 042003, nov. 2014, doi: 10.2351/1.4892848.

- [86] A. T. Sutton, C. S. Kriewall, M. C. Leu, e J. W. Newkirk, “Powder characterisation techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes”, *Virtual Phys. Prototyp.*, vol. 12, n° 1, p. 3–29, jan. 2017, doi: 10.1080/17452759.2016.1250605.
- [87] P. K. Venuvinod e W. Ma, “Selective Laser Sintering (SLS)”, in *Rapid Prototyping*, Boston, MA: Springer US, 2004, p. 245–277. doi: 10.1007/978-1-4757-6361-4_7.
- [88] S. Ziegelmeier *et al.*, “An experimental study into the effects of bulk and flow behaviour of laser sintering polymer powders on resulting part properties”, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 215, p. 239–250, jan. 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.07.029.
- [89] H. E. White e S. F. Walton, “Particle Packing and Particle Shape”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 1–12, p. 155–166, jan. 1937, doi: 10.1111/j.1151-2916.1937.tb19882.x.
- [90] Y. Makihara, H. Fujii, e K. Tatami, “Thermal expansion anomalies in interstitial nitride $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 140–144, p. 991–992, fev. 1995, doi: 10.1016/0304-8853(94)00778-0.
- [91] P. C. Ezekwenna, M. Shumsky, W. J. James, e P. L’Héritier, “Thermal expansion anomalies in R_2Fe_{17} compounds before and after nitrogenation (R: Y and Sm)”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 168, n° 1–2, p. 149–153, abr. 1997, doi: 10.1016/S0304-8853(96)00678-6.
- [92] R. Arlot, R., Rango, P., Fruchart, D., Soubeyroux, J.L., Perrier de laBathie, “High coercive Sm–Fe–Co–N powders prepared by applying the HDDR process”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 24, n° 7, p. 661–664, jul. 1999, doi: 10.1016/S0360-3199(98)00116-5.
- [93] T. KUNO *et al.*, “Effects of the Applied Magnetic Field for Measurements in the Law of Approach to Ferromagnetic Saturation (LAFS)”, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 63, n° 13, p. 1053–1059, 2016, doi: 10.2497/jjspm.63.1053.