



PGDESIGN | Programa de Pós-Graduação
Mestrado | Doutorado



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
FACULDADE DE ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN

Thiago Rafael Rodrigues Ribeiro

**Design & Tecnologia: Manufatura aditiva por sinterização
de poliestireno em equipamento de gravação e corte a laser**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2018

THIAGO RAFAEL RODRIGUES RIBEIRO

**Design & Tecnologia: Manufatura aditiva por sinterização
de poliestireno em equipamento de gravação e corte a laser**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Design.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva

Porto Alegre

2018

CIP - Catalogação na Publicação

Ribeiro, Thiago Rafael Rodrigues

Design & Tecnologia: Manufatura aditiva por sinterização de poliestireno em equipamento de gravação e corte a laser / Thiago Rafael Rodrigues Ribeiro. -- 2018.

147 f.

Orientador: Fabio Pinto da Silva.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Arquitetura, Programa de Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Sinterização a laser. 2. Polímero amorfo. 3. Poliestireno (PS 200). 4. Equipamento de gravação e corte a laser. 5. Impressão 3D. I. Silva, Fabio Pinto da, orient. II. Título.

Thiago Rafael Rodrigues Ribeiro

**DESIGN & TECNOLOGIA: MANUFATURA ADITIVA POR SINTERIZAÇÃO
DE POLIESTIRENO EM EQUIPAMENTO DE GRAVAÇÃO E CORTE A LASER**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Design.

Porto Alegre, 26 de abril de 2018.

Prof. Dr. Régio Pierre da Silva

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva (Orientador)

Programa de Pós-Graduação em Design – PGDesign / UFRGS

Prof^a. Dr^a. Tatiana Louise Ávila de Campos Rocha

Departamento de Engenharia de Materiais – DEM / Unisinos – Examinador Externo

Prof^a. Dr^a. Underléa Miotto Bruscato

Programa de Pós-Graduação em Design – PGDesign / UFRGS – Examinador Interno

Prof. Dr. Wilson Kindlein Junior

Departamento de Materiais da Escola de Engenharia / UFRGS – Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

Nesse momento especial de minha Vida, venho aqui dedicar todo meu apreço e reconhecimento a todos que sonharam comigo em busca de algo único e de grande importância para minha vida pessoal, acadêmica e profissional.

A todas as pessoas elencadas a seguir que fizeram parte desse sonho e o transformaram em algo real, devo-lhes meu sincero carinho e agradecimento pela ajuda incomensurável que me dedicaram durante os anos que fiquei longe de meus familiares e de minha amada namorada.

Em primeiro lugar, a pessoa mais importante pra mim e que deu o primeiro empurrão para eu acreditar e correr atrás de meus sonhos, minha namorada Rocio Carolina Suárez Rolón, essa 'pequenha' paraguaia que também aguentou com firmeza a dura distância e tempo que nosso relacionamento passou *online*.

Minha irmã, Paola Cynthia Ribeiro-Morris, e meu cunhado Steven Stanley Morris, quem tornaram possível e exequível tornar o sonho real. Minha mãe, a Senhora Maria Vera Rodrigues Ribeiro, com seu apoio incondicional em todos os momentos de minha vida; sua irmã, minha querida tia Virgínia Maria Pontillo, e minha sogra, Doña Maria Graciela Cabrera Rolón, uma segunda mãe que a Vida me proporcionou.

Aos amigos e colaboradores do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) que dedicaram toda atenção e paciência no nosso convívio diário, Paulo Victor de Farias Dantas, Juliana Breda Soares, Gabriel Barbieri, Susana de Jesus Soares, Fernando Silveira Ximenes, João N. Scalvenzi Finamor, Jaqueline Dilly, João Rogério Machado Pereira, Yuri Walter, Ivan de Lima e Silva Penz, Marcelo Vicente D. Moura, Alexandra Jacques M. Xerxenevsky e Aline Reis Kauffmann, assim como os Professores do Laboratório e do Programa de Pós Graduação em Design / UFRGS que incansavelmente atenderam às demandas dando suporte para o devido desenvolvimento deste projeto.

Ao Professor, amigo e orientador, Fabio Pinto da Silva, com quem convivi durante esse mestrado e pude aprender bastante não apenas sobre assuntos relacionados ao Design como também sobre coisas da Vida, agradeço a parceria e paciência.

Aos Professores de outras áreas e de outros laboratórios que também foram imprescindíveis para o esclarecimento de assuntos que vão além do domínio do Design: Prof. Dr. Francisco José Kiss (Laboratório de Metalurgia Física – LAMEF) e o Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia (Instituto de Física – IF/FRGS).

Aos técnicos dos laboratórios que foram de suma importância na execução de ensaios, testes, modelos e protótipos: César Henrique Rocha Silveira (Laboratório de Inovação e Fabricação Digital da Escola de Engenharia da UFRGS – LIFELab), Fabiana de Souza, Natália de Oliveira Pulcinelli e Tiago Bender Wermuth (Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER), Thomas Felipe Zibetti (Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul – CTPedras / Soledade/RS).

Aos parceiros nesse projeto, os diretores da empresa Printup 3D, Henrique Knorst e Leonardo Kratz Mendes.

A todos vocês, meus sinceros e *ab imo corde*, muito obrigado!

Sem vocês este sonho não poderia sequer ser sonhado, quanto mais poderia estar hoje sendo concretizado, saibam disso. Com este gesto nobre, vocês acabaram de mudar profundamente uma vida, e todas as outras que estão à sua órbita e que virão a orbitá-la.

Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/Brasil) pela concessão da bolsa de estudos.

Obrigado!

Yo creo que desde muy pequeño mi desdicha y mi dicha al mismo tiempo fue el no aceptar las cosas como dadas.

Julio Cortázar

RESUMO

RIBEIRO, T. R. R. **Design & Tecnologia: Manufatura aditiva por sinterização de poliestireno em equipamento de gravação e corte a laser**. 2018. 148 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

A sinterização a laser (SL), uma das tecnologias de manufatura aditiva (MA), se mostra de grande interesse devido a uma série de características, mas, principalmente, devido a sua capacidade de processar uma ampla gama de materiais em pó, a qual amplia possibilidades de pesquisa e desenvolvimento no campo do Design. Neste trabalho, sob o prisma da MA, tem-se por objetivo realizar a sinterização a laser em um equipamento de gravação e corte a laser convencional, sem pré-aquecimento do material. No desenvolvimento do estudo, foi utilizado um equipamento galvanométrico a laser para a realização de experimentos de sinterização de poliestireno em pó (PS 200). Os ensaios de caracterização desse material polimérico amorfo, constataram o diâmetro médio dos grãos de 54,3 μm em formato irregular. Para viabilizar o processo proposto, investigaram-se os parâmetros de processo para a SL, valendo-se de um dispositivo de controle da altura da mesa de trabalho. A melhor amostra (geometria circular) foi construída com potência 20 W, velocidade de varredura de 200 m/min e distância entre linhas de varredura do feixe laser de 0,1 mm. Esse último parâmetro, é relacionado ao diâmetro do foco do feixe laser, o qual foi estimado pelos ensaios em 0,3 mm. Com isso, foi calculada a densidade de energia transferida para o material, conhecida como Número de Andrew (A_n), em 0,06 J/mm². Análises visuais, macroscópicas e microscópicas, antes e depois da sinterização de uma camada (2D) e de camadas empilhadas (3D), além de sua digitalização tridimensional, foram realizadas. As amostras apresentaram deformação no plano x-y (elipticidade), no eixo z (empenamento) e grande porosidade. Nos ensaios de empilhamento de camadas foi determinada, para os parâmetros utilizados, a espessura de camada de 0,15 mm. Posteriormente, foi construído um modelo 3D com 100 camadas, o qual apresentou um acabamento liso na maior parte de sua lateral, porém, foram observadas estrias verticais ao longo da sua altura, as quais foram consideradas como característica do processo (devido à inércia dos espelhos galvanométricos). Por fim, esses parâmetros foram validados em um ensaio valendo-se de uma forma orgânica (face humana) em escala 1:4. O fator crítico foi o empenamento, o qual prejudica a distribuição de novas camadas de pó, mas pôde ser contornado com espessuras de camada de alturas superiores a esse empenamento. Assim, considera-se que para a viabilização prática do processo de sinterização proposto, em equipamentos de corte e gravação a laser convencionais, torna-se importante o desenvolvimento de um dispositivo de distribuição de pó automatizado, o qual permitiria a construção de modelos 3D de maior tamanho e complexidade.

Palavras-chave: Sinterização a laser; Polímero amorfo; Poliestireno (PS 200); Equipamento de gravação e corte a laser; Impressão 3D.

ABSTRACT

RIBEIRO, T. R. R. **Design & Technology: Additive manufacturing by polystyrene sintering using a laser cutting and engraving machine.** 2018. 148 p. Dissertation (Master in Design - MDes) – Engineering School, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

Laser sintering (SL), one of the additive manufacturing (MA) technologies, is of great interest due to a number of characteristics, but mainly due to its ability to process a wide range of powder materials, which offers possibilities for research and development in the Design's field. In this work, under the prism of the MA, the goal is to perform laser sintering in a conventional laser engraving and cutting equipment, without preheating the material. In the development of the study, a galvanometric laser equipment was used to perform powder polystyrene (PS 200) sintering experiments. The characterization tests of this amorphous polymer material showed the average grain diameter of 54.3 μm in irregular shape. In order to make the proposed process feasible, the process parameters for the SL were investigated, using a device to control the height of the workbench. The best sample (circular geometry) was built with 20 W power, laser scan speed of 200 m/min and distance between scanned lines of 0.1 mm. This last parameter is related to the diameter of the laser beam waist, which was estimated by the tests in 0.3 mm. Thus, the energy density transferred to the material, known as Andrew's Number (A_n), was calculated at 0.06 J/mm². Macroscopic and microscopic visual analysis, before and after the sintering of a two-dimensional layer (2D) and of stacked layers (3D), in addition to its 3D scanning, were performed. The samples displayed deformation in the x-y plane (ellipticity), at the z-axis (warpage) and high porosity. In the layer stacking tests, the layer thickness of 0.15 mm was determined for the parameters used. Next, a 3D model with 100 layers was sintered, which presented a smooth finish in most of its lateral, however, vertical streaks were observed along its height, which were considered as characteristic of the process (due to the inertia of the galvanometric mirrors). Finally, these parameters were validated in an assay using an organic form (human face) in a 1: 4 scale. The critical factor was the warpage, which impairs the distribution of new layers of powder, but could be worked around with layer thicknesses of heights higher than this warpage. Thus, it is considered that for the practical feasibility of the proposed sintering process in conventional laser cutting and engraving machine, it is important to develop an automated powder distribution device, which would allow the construction of greater size and complexity 3D models.

Keywords: Laser sintering; Amorphous polymer; Polystyrene (PS 200); Laser cutting and engraving machine; 3D Printing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da densidade de empacotamento em relação à forma da partícula	24
Figura 2 - Micrografia eletrônica de varredura mostrando a formação do pescoço	25
Figura 3 - Processos de sinterização sem aplicação de pressão.....	26
Figura 4 - Sinterização em estado sólido e com fase líquida.....	28
Figura 5 - Mecanismos de sinterização aplicados ao modelo de duas esferas.....	29
Figura 6 - Perfil da sinterização idealizado para um par de partículas esféricas	30
Figura 7 - Componentes de um laser típico.....	33
Figura 8 – Distribuição gaussiana da potência do feixe laser.....	35
Figura 9 – Evolução hiperbólica do envelope traçado pelo diâmetro da intensidade do feixe laser	36
Figura 10 – Evolução da largura do feixe ω em função da propagação em z	37
Figura 11 - Esquema de funcionamento do equipamento utilizado.....	39
Figura 12 - Lente de campo-plano e lente convencional	39
Figura 13 - Influência da velocidade de deflexão e frequência de repetição do pulso laser ...	40
Figura 14 - Processos físicos de resposta do material ao ser atingido pelo feixe laser	41
Figura 15 - Absorção de radiação dos constituintes poliméricos e alguns metais.....	42
Figura 16 - Múltiplas reflexões e absorções do modelo de rastreamento de feixe laser.....	43
Figura 17 - Diagrama de regimes de funcionamento de lasers (DP x t) e grupos de aplicação	45
Figura 18 - Classificação do processamento de materiais por laser	46
Figura 19 - Efeitos resultantes em função da densidade de potência e do tempo de interação	47
Figura 20 - Customização e maior complexidade de projeto sem custo adicional.....	50
Figura 21 - Equipamento típico de sinterização a laser.....	52
Figura 22 - Classificação dos mecanismos de consolidação.....	55
Figura 23 - Variações da composição da partícula (material estrutural e ligante) para LPS....	56
Figura 24 - Diagrama esquemático apresentando alguns parâmetros de processo.....	58
Figura 25 – Comparativos de viscosidade e volume relativo em relação à temperatura.....	63
Figura 26 – Representação esquemática de uma curva de DSC e janela de processamento de SL.....	64

Figura 27 – Comportamento físico-mecânico de polímeros semicristalinos e amorfos.....	66
Figura 28 - Índice de fluidez em função do número de reutilizações do PA 12.....	67
Figura 29 – Textura irregular de ‘casca de laranja’	67
Figura 30 – Sequência de sinterização do modelo viscoso de Frenkel-Eshelby.....	71
Figura 31 – Progresso da sinterização de partículas esféricas de PS a 180 °C	72
Figura 32 – Comportamento da coalescência do PS por sinterização	72
Figura 33 – MEV da seção transversal de corpos de prova sinterizados de CastForm (PS).....	73
Figura 34 – Fluxograma da metodologia empregada.....	74
Figura 35 - Equipamento Mira 3007	77
Figura 36 - Método para determinação do diâmetro do feixe laser.....	78
Figura 37 - Geometria utilizada para confecção das amostras por sinterização	79
Figura 38 – Dispositivo para variação de altura (eixo z) da mesa de sinterização	81
Figura 39 – Processo de sinterização com múltiplas camadas (passo a passo)	82
Figura 40 – Análise granulométrica do PS 200	84
Figura 41 - MEV da amostra de PS 200 demonstrando morfologia das partículas.....	85
Figura 42 – Termograma de DSC do PS 200 até 900 °C.....	85
Figura 43 – Termograma de DSC do PS 200 com dois ciclos de aquecimento.....	86
Figura 44 – Termograma de DSC do PS 200 com dois ciclos de aquecimento até 200 °C.....	87
Figura 45 – Comparação das curvas espectrais do PS 200 com o poliestireno de referência .	88
Figura 46 – Ensaio de termografia.....	89
Figura 47 – Marcação linear com potência 4,3 W por 4 s e ablação do papel termossensível	90
Figura 48 – Potência (3 W) e velocidade (1,5 m/min) constantes resultando em marcações diferentes.....	91
Figura 49 – Marcações para determinação da instabilidade do sistema (v = 2,5 m/min).....	91
Figura 50 – Marcações para medição do diâmetro do feixe laser (P=20 W e v=200 m/min)..	92
Figura 51 – Marcações selecionadas para medição (P=20 W e v=200 m/min)	92
Figura 52 – Microscopia das marcações.....	93
Figura 53 – Distribuição gaussiana da potência do feixe laser no acrílico (PMMA)	93
Figura 54 – Seção transversal da marcação no papel e ajuste a um perfil gaussiano	94
Figura 55 – Curva de ajuste das medições das larguras do feixe laser	95
Figura 56 – Marcações paralelas para determinação da distância entre varreduras.....	95

Figura 57 – Amostras produzidas com potências entre 10 W a 40 W e variação de velocidade	97
Figura 58 – Amostras produzidas com potência 20 W	98
Figura 59 – MEV de amostras sinterizadas com P = 20 W e referência	99
Figura 60 - Massa da amostra em função da velocidade para diferentes potências.....	101
Figura 61 – Medição de amostra no software <i>ImageJ</i>	102
Figura 62 – Representação das amostras mais circulares no gráfico massa x velocidade	103
Figura 63 – Diâmetros das amostras em função da velocidade para potência de 20 W	104
Figura 64 – Métricas de controle dimensional de amostras com potência 20 W.....	105
Figura 65 – Ensaio com potência 20 W entre 170 e 200 m/min e incrementos de 1 m/min	105
Figura 66 – Discrepâncias entre amostras produzidas com velocidades entre 140 e 220 m/min	106
Figura 67 – Empenamento (deformação no eixo z) da amostra (P = 20 W e v = 160 m/min)	107
Figura 68 – Planos de referência para medições do empenamento	108
Figura 69 – Medição do empenamento das amostras, escala em mm.....	109
Figura 70 – Gráfico da média e 3 σ das medições de empenamento das amostras	110
Figura 71 – Empenamento da amostra e espalhamento do pó.....	111
Figura 72 - MEV da amostra obtida com P = 20 W, v = 200 m/min, d = 0,1 mm e empilhamento de cinco camadas com e = 0,1 mm.....	113
Figura 73 - MEV da amostra obtida com P = 20 W, v = 200 m/min, d = 0,1 mm e empilhamento de cinco camadas com e = 0,2 mm.....	114
Figura 74 – Planos digitalizados do incremento de descida da mesa	115
Figura 75 – Digitalização das camadas sinterizadas	116
Figura 76 – Amostra sinterizada com 100 camadas (com disco adesivo, e \approx 0,16 mm).....	118
Figura 77 – Amostra sinterizada com 100 camadas (e = 0,15 mm)	120
Figura 78 - Amostra de forma orgânica sinterizada com dimensões 35,6 x 54,8 x 19,8 mm	122

SOBRE AS FIGURAS

A fonte de referência está indicada abaixo das mesmas. Na ausência dessa informação, deve-se considerar que a autoria das imagens é do pesquisador.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Acoplamento para comprimento de onda do laser Nd:YAG e CO ₂ de materiais em pó.....	44
Tabela 2 – Potência e velocidade para espaçamento de 0,1 mm e An de 0,05 J/mm ²	101
Tabela 3 – Comparativo entre as amostras mais circulares para cada potência.....	102
Tabela 4 – Distância entre planos e estimativa da espessura da amostra.....	108

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Avaliação qualitativa da interação entre as variáveis do processo de sinterização	31
Quadro 2 - Identificação das bandas do espectro de FTIR do PS 200.....	88

SOBRE AS TABELAS E QUADROS

A fonte de referência está indicada abaixo dos mesmos. Na ausência dessa informação, deve-se considerar que a autoria é do pesquisador.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	PROBLEMA DE PESQUISA.....	18
1.1.1	Hipótese.....	18
1.2	OBJETIVOS.....	18
1.2.1	Objetivos Específicos	18
1.3	JUSTIFICATIVA	18
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	21
2	REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1	SINTERIZAÇÃO.....	22
2.1.1	Material em Pó	23
2.1.2	O Processo	24
2.1.3	Mecanismos de Transporte da Sinterização	28
2.1.4	Parâmetros da Sinterização.....	29
2.2	LASER.....	31
2.2.1	Características de equipamentos galvanométricos	38
2.2.2	Interação Laser-Material	40
2.3	MANUFATURA ADITIVA	48
2.3.1	Sinterização a Laser	51
2.3.2	Parâmetros da sinterização a laser.....	57
2.4	MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA SL.....	61
2.4.1	Mecanismo de Fluxo Viscoso para Sinterização de Polímero Amorfo.....	69
3	MATERIAIS E MÉTODOS	74
3.1	SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE CONSUMO.....	75
3.2	EQUIPAMENTO DE GRAVAÇÃO E CORTE A LASER.....	76

3.3	PARÂMETROS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A LASER	78
3.3.1	Ensaio de Sinterização de Camada Bidimensional (2D).....	79
3.3.2	Avaliação das Amostras Bidimensionais.....	80
3.4	ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO MULTICAMADAS (3D)	81
3.4.1	Avaliação das Amostras Tridimensionais	83
4	RESULTADOS.....	84
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	84
4.2	MEDIÇÕES DO FEIXE LASER.....	89
4.3	ENSAIOS DOS PARÂMETROS PARA SINTERIZAÇÃO A LASER	96
4.4	ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS 3D	112
5	CONCLUSÕES	124
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
	REFERÊNCIAS	128
	APÊNDICE A	146

1 INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de produtos industriais, o designer utiliza uma série de técnicas de representação, predominantemente desenhos e ilustrações bidimensionais (*sketches*, *renderings* e desenhos técnicos) que transmitem informações em forma de síntese. Seu uso se faz necessário conforme finalidades específicas requeridas nas diversas fases do projeto. Todos os tipos de representação são importantes, mas a representação tridimensional física permite que o objeto do projeto e sua informação projetual sejam assimilados de forma mais fácil e rápida, quando comparada com desenhos ou ilustrações bidimensionais no papel ou computador, ou mesmo na forma tridimensional virtual computacional (VOLPATO et al., 2007). Esta representação pode ser um modelo, um *mock-up* ou um protótipo, uma vez que cada uma possui sua utilidade em determinada fase do projeto (BARBOSA, 2009). Isto acontece porque o modelo físico permite uma interação sinestésica, anulando o esforço cognitivo de se interpretar palavras e imagens bidimensionais e se imaginar a forma tridimensional final do produto.

Assim como outras áreas de conhecimento, o Design foi profundamente influenciado pela revolução tecnológica do final do século passado, quando surgiram novas tecnologias e novos processos produtivos, e, junto a eles, novas metodologias de Design adaptadas a esse novo contexto (ALCOFORADO, 2008). A ampliação da utilização de *softwares* para modelagem paramétrica virtual de peças e montagens tridimensionais (3D), aliada à produção de modelos e protótipos físicos diretamente a partir deste modelo 3D gerado no sistema CAD (*computer aided design*), permite obter peças físicas de praticamente qualquer formato e dimensões, com alta complexidade e riqueza de detalhes. Nesse contexto, tecnologias como a manufatura aditiva surgem como elementos relevantes a serem considerados tanto no trabalho de designers e demais projetistas como no ensino.

A manufatura aditiva é uma tecnologia que permite a construção de protótipos por adição de material, geralmente, por sucessivas camadas bidimensionais. Popularmente conhecida como impressão 3D, trata-se de uma tecnologia facilitadora que estimula e impulsiona a inovação com uma liberdade de design sem precedentes. É uma materializadora de ideias que facilita a visualização do produto e favorece a comunicação de informações sobre a peça, permitindo a conferência de dimensões e ergonomia (VOLPATO et al., 2007). A

Impressão 3D é uma tecnologia que mudou os processos de design, de engenharia e de manufatura em diversos segmentos (por exemplo saúde, indústria e educação). *A priori* dedicada à demora na construção de protótipos no ciclo de desenvolvimento de produto – e devido a esta finalidade inicial da tecnologia, denominou-se Prototipagem Rápida – hoje é usada em todo o processo de desenvolvimento de produto (PDP), e estendeu seu alcance de aplicação com soluções para ferramentaria e produção. Atualmente, tem aumentado o número de peças produzidas para produção de pré-séries e produção de baixo e médio volume.

Nos últimos anos, a manufatura aditiva tem ido além de ser um processo de prototipagem industrial e de fabricação, uma vez que a tecnologia se tornou mais acessível para pequenas empresas e usuários finais. Isso abriu a tecnologia para um público muito mais amplo e, como a taxa de adoção exponencial continua em ritmo acelerado em todas as áreas, cada vez mais materiais, aplicações, serviços e sistemas auxiliares estão surgindo (3D PRINTING INDUSTRY, 2016). Hoje, no mercado, existe uma série de equipamentos de impressão 3D *desktop* (e até de médio porte) majoritariamente baseados na tecnologia de extrusão de material termoplástico que não são de grandes corporações do ramo. Somente recentemente começaram a surgir também equipamentos baseados nas tecnologias de fotopolimerização de resina líquida e fusão a laser de material em pó. O ponto positivo é que estes equipamentos estão se tornando acessíveis ao consumidor final. Pensando no designer e no PDP, é interessante haver uma gama maior de processos de manufatura aditiva, dentre os quais se possa escolher o que melhor se adequa ao projeto e etapa de desenvolvimento.

Neste cenário, as tecnologias baseadas em laser têm se mostrado bastante flexíveis para processos precisos de fabricação, como corte e gravação, bem como para metrologia. Isto decorre do fato de o feixe de laser poder ser altamente controlado (KRUTH et al., 2003). Uma das tecnologias que vem em grande desenvolvimento sob esta égide, é a sinterização a laser.

A sinterização a laser (SL) utiliza um feixe de laser que pode ser de dióxido de carbono (CO₂), ou ainda outras fontes, para sinterização ou fusão de material em pó, e consequente transformação deste em um objeto físico tridimensional. Seções transversais digitais são produzidas a partir de arquivos CAD 3D e, então, cada seção bidimensional guia o

laser que percorre a superfície da respectiva camada, sinterizando o material em pó que se encontra sobre uma plataforma. Uma vez finalizada esta seção transversal, a plataforma desloca-se verticalmente para baixo, pela espessura de uma camada, e uma nova camada de material em pó é aplicada e regularizada acima. Assim, sucessivamente, o processo é repetido até que a peça seja concluída.

Em comparação com outras tecnologias de manufatura aditiva, a SL produz peças de uma maior gama de materiais disponíveis comercialmente, que vão desde polímeros (como poliamida e poliestireno), metais (incluindo aços inoxidáveis, titânio, alumínio, misturas de ligas), cerâmicos (alumina e zircônia) e compósitos. A tecnologia SL é largamente utilizada devido à sua capacidade de obter geometrias complexas diretamente de arquivos digitais CAD e, dependendo do material, podem ser alcançadas propriedades mecânicas comparáveis aos dos métodos convencionais de produção.

As propriedades das peças ou protótipos construídos por SL dependem de parâmetros de processamento e das características das partículas do pó (morfologia e dimensões) (KRUTH et al., 2003). O conhecimento das temperaturas de transição vítrea e de fusão são de fundamental importância para a sinterização das peças (GIBSON e SHI, 1997). As principais variáveis e parâmetros do processo são a densidade de energia (que é a quantidade de energia fornecida pelo laser por unidade de área), a temperatura da plataforma, espessura da camada, estratégia de construção (que é o modo em que o feixe de laser varre a superfície do pó para sinterizá-lo) e características das partículas.

Neste contexto, este trabalho busca estudar os principais parâmetros do processo de sinterização a laser, com foco na utilização de equipamentos de gravação e corte a laser convencionais. Parte-se do pressuposto que algumas das variáveis envolvidas são também características intrínsecas de um equipamento de gravação e corte a laser, tais como densidade de potência e sistema de varredura do laser, faltando o controle de altura da plataforma para produzir um objeto tridimensional. Destaca-se que ainda há fatores alheios ao equipamento, tais como características das partículas, a serem estudados para a efetiva construção de corpos de prova. Para avaliação deste processo, foram realizados ensaios de sinterização no equipamento de gravação e corte a laser disponível no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM/UFRGS).

1.1 PROBLEMA DE PESQUISA

É possível realizar um processo de manufatura aditiva por sinterização de material polimérico em pó em um equipamento de gravação e corte a laser convencional?

1.1.1 Hipótese

É possível agregar a tecnologia de sinterização a laser a um equipamento com tecnologia de corte e gravação a laser, utilizando o sistema de varredura deste último, implementando um sistema de controle de altura de plataforma e determinando parâmetros de processo de acordo com as características do material utilizado.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é agregar a tecnologia de sinterização a laser em equipamentos de corte e gravação a laser convencionais, já disponíveis e bastante difundidos no cenário nacional, por meio da investigação dos parâmetros de processo.

1.2.1 Objetivos Específicos

- a. Compreender o processo de sinterização em materiais poliméricos;
- b. Determinar as características do equipamento a laser a ser utilizado;
- c. Definir parâmetros para sinterizar uma camada de material em pó (2D);
- d. Definir parâmetros para sinterizar uma camada sobre outra (3D);
- e. Avaliar o processo proposto.

1.3 JUSTIFICATIVA

Este trabalho possui caráter inovador, uma vez que não existe equipamento de sinterização a laser de fabricação nacional. Há contribuição científica e tecnológica com o estudo e determinação de parâmetros de processo, os quais podem fomentar o desenvolvimento de produtos e tecnologias nacionais. Essa nacionalização, além de permitir a redução de custos e a substituição de importações, proporcionaria também acesso a novas tecnologias atualmente apenas disponíveis através de equipamentos proprietários de alto

custo. Por outro lado, no Brasil, já há empresas e equipamentos de corte e gravação a laser consolidadas, às quais pode ser agregada a tecnologia proposta. Pode-se ainda ressaltar que a patente internacional da tecnologia de manufatura aditiva por sinterização a laser (Sinterização Seletiva a Laser - SLS) expirou em 2014, e hoje em dia diversas empresas estão na corrida para lançar no mercado seus equipamentos com esta tecnologia de sinterização à frente dos concorrentes. Uma das atuais fronteiras da tecnologia de manufatura aditiva no mundo está na sinterização a laser de material metálico, a qual possui algumas particularidades, mas basicamente as mesmas características de equipamento. Neste sentido, o presente trabalho pode auxiliar a indústria nacional a ingressar também neste importante nicho de mercado.

No Brasil, a manufatura aditiva hoje se concentra praticamente em equipamentos de código aberto, com a tecnologia de extrusão de material termoplástico (Fabricação por Filamento Fundido - FFF, que é derivada da tecnologia proprietária de Modelagem por Fusão e Deposição - FDM). O desenvolvimento de equipamentos com outras tecnologias, como a sinterização a laser proposta neste trabalho, auxilia o designer na materialização de suas ideias, ao tornar acessível uma nova possibilidade de construção de protótipos e peças finais com características e propriedades mecânicas diferentes desta anteriormente citada.

O interesse popular pela tecnologia de manufatura aditiva provocou um crescimento excepcional neste mercado, estimulando o desenvolvimento de novos processos e serviços. A popularização dos recursos para a fabricação digital surgiu da expansão da filosofia faça-você-mesmo (*Do-It-Yourself - DIY*) (LIPSON; KURMAN, 2013), onde os *Fab Labs* (abreviação do termo em inglês *fabrication laboratory*) representam a materialização desse fenômeno. Esses espaços colaborativos se valem de maquinário por comando numérico computadorizado (CNC) de nível profissional, porém de baixo custo, como máquinas de corte a laser, de corte de vinil, fresadora de alta precisão, impressora 3D e componentes eletrônicos para criação e prototipagem rápida de objetos e produtos. Este 'kit padrão' de máquinas é comum aos Fab Labs, de sorte que a possibilidade e alto potencial de se agregar de forma acessível nova tecnologia a um equipamento já disponível nesses espaços, traz grande ganho impulsionando a inovação realizada pelos usuários ao oferecer outra ferramenta para execução de seus projetos.

Pode-se ainda ressaltar uma vertente recente na área da manufatura que é o desenvolvimento de equipamentos híbridos. Há relatos do desenvolvimento de equipamentos híbridos que realizam a deposição por jato de material e posterior usinagem, permitindo tanto adicionar quanto remover material de uma peça em operações subsequentes sem a intervenção do operador (LORENZ et al., 2015; SHER, 2015). No entanto, raras são as referências de equipamentos híbridos de gravação/corte e sinterização a laser, o que possibilitaria às empresas e designers uma gama maior de aplicações para a materialização de seus projetos.

Para a Educação, esta proposta apresenta a possibilidade de aprendizado e experiência prática na aplicação dos conhecimentos acadêmicos de mais um processo da tecnologia de manufatura aditiva, o que hoje em dia se mostra inviável dados os valores envolvidos na aquisição e manutenção de um equipamento desse tipo. Hoje, no Brasil, apenas grandes centros de pesquisa e empresas multinacionais possuem um equipamento de sinterização a laser. Outra grande contribuição desta proposta é que a ideia não se concentra apenas na aquisição de um novo equipamento de baixo custo, mas sim na utilização de um equipamento já existente e bastante difundido em pequenas e médias empresas, escolas técnicas e Universidades do Brasil (equipamento de gravação e corte a laser), potencializando seu uso e dando-lhe nova funcionalidade. A incorporação de tecnologias para o processamento de materiais por laser no currículo acadêmico beneficia não apenas os estudantes, como também a ajuda a estabelecer uma base com a indústria, ao formar força de trabalho qualificada e experiente (UNIVERSAL LASER SYSTEMS, 2016b).

Assim, o presente trabalho, ao propor a adaptação e possibilidade de que um equipamento com funcionamento primordialmente bidimensional possa operar e oferecer como resultado direto também peças tridimensionais, além de realizar a investigação de parâmetros do processo de sinterização a laser, está alinhado com o objetivo de desenvolvimento científico, tecnológico e de inovação do País, vindo ao encontro de novas tendências internacionais, como a implementação de tecnologias 3D, em especial da manufatura aditiva.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em cinco capítulos. O capítulo 1 traz a introdução ao tema, juntamente com a organização do trabalho e delineamento da pesquisa. No capítulo 2, é exposta uma revisão de literatura, incluindo os tópicos sinterização, laser, manufatura aditiva (enfocando a sinterização a laser e os parâmetros de processo) e materiais. Traz ainda informações principais para elaboração da metodologia, bem como para discussão dos resultados. O capítulo 3 apresenta a metodologia a ser aplicada, buscando atingir os objetivos geral e específicos. O capítulo 4 relata os resultados e considerações, decorrentes do desenvolvimento dos ensaios propostos. Por último, o capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Ao final, são apresentados as Referências utilizadas no trabalho e o Apêndice A.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Foram revisados os temas sinterização, laser, manufatura aditiva e uma de suas tecnologias – a sinterização a laser – e materiais, com foco nos polímeros. Tais temas foram selecionados para o devido esclarecimento e entendimento da gama de fatores e variáveis importantes para o desenvolvimento do trabalho.

2.1 SINTERIZAÇÃO

Sinterização é um processo térmico utilizado para unir partículas que estejam em contato, transformando-as em um objeto sólido, de forma análoga como acontece quando se coloca no forno um pote de argila recém moldado (GERMAN, 2014).

O termo sinterização foi utilizado pela primeira vez por geólogos ingleses em 1780 na Islândia, para descrever a ligação de partículas minerais em alusão à forma como silicatos formavam crostas endurecidas ao redor de aberturas de gêiseres quentes. O termo '*cinder*', emprestado do alemão para descrever essa aglomeração ou endurecimento de partículas minerais, segundo Shackelford (2008) tem origem compartilhada com o termo grego '*sintar*', com significado de 'escória líquida', 'cinza', ou ainda, 'fluido coagulado, escama ou crosta'. Na literatura de patentes dos Estados Unidos aparece a primeira utilização do termo em 1865, se referindo a ciclos térmicos aplicados na calcinação de minerais (GERMAN, 2014). A importância da sinterização evidenciou-se durante a II Guerra Mundial devido às suas aplicações militares e, após este período, o termo passou a ser usado geralmente para descrever a ligação de partículas induzidas termicamente (BURKE, 1985).

A sinterização acontece naturalmente em depósitos minerais ou é utilizada como processo de fabricação de uma gama ampla de materiais. Uma vez que a temperatura de sinterização não precisa atingir o ponto de fusão do material, é eleita com frequência como o processo de fabricação de materiais com pontos de fusão elevados, como metais e cerâmicas. Para materiais com pontos de fusão e transição vítrea mais baixos, como é o caso da maioria dos polímeros e ceras, representa maior facilidade de processamento.

2.1.1 Material em Pó

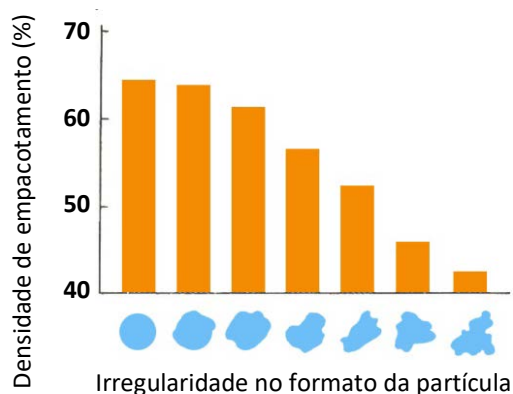
Um sólido dividido em fragmentos minúsculos define um pó; partícula é a menor unidade de um pó e não pode ser subdividida. Pó compreendem partículas com dimensões entre cinzas (0,01 a 1 μm) e grãos de areia (0,1 a 3 mm). Outras características importantes dos pó incluem sua elevada relação área superficial por volume e seu comportamento intermediário entre um sólido e um líquido. Ou seja, embora sólidos, os pó fluem sob a gravidade para encher recipientes ou cavidades, nesse sentido, se comportando como líquidos. São também compressíveis, como um gás, no entanto, a compressão de alguns pó, metálicos e poliméricos por exemplo, são essencialmente irreversíveis, como a deformação plástica desejável de um sólido após o processamento (GERMAN, 1994).

A análise das dimensões e forma do material em pó, parte essencial no processo de sinterização, assim como sua química e processamento aplicado, representam parâmetros determinantes para as propriedades finais da peça produzida. Partículas diminutas são geralmente combinadas com partículas maiores a fim de auxiliar a sinterização em materiais com apenas uma fase. Pó com mais de uma fase são misturados para a formação de compósitos, de ligas ou para a adição de fase facilitadora da sinterização. No entanto, partículas pequenas apresentam dificuldade devido à aglomeração, o que traz dificuldade para o processo de sinterização (GERMAN, 1994).

Com relação à rugosidade da superfície e à irregularidade no formato da partícula, quanto maiores esses fatores, menor a densidade de empacotamento do pó, enquanto a maior densidade está associada a partículas esféricas lisas. Esse parâmetro é importante uma vez que determina a fração de material aglutinante e a contração resultante do processo. A Figura 1 mostra a densidade de empacotamento para partículas irregulares de mesmo tamanho.

Uma proporção ótima da combinação de partículas de dois tamanhos (diâmetro maior dividido pelo menor), com o intuito de superar os limites inerentes ao empacotamento de pó, deve ser de até 7 para 1 para o maior empacotamento possível, já que partículas menores preenchem os interstícios entre partículas maiores (GERMAN, 1994).

Figura 1 - Gráfico da densidade de empacotamento em relação à forma da partícula



Fonte: adaptado de GERMAN, 1994.

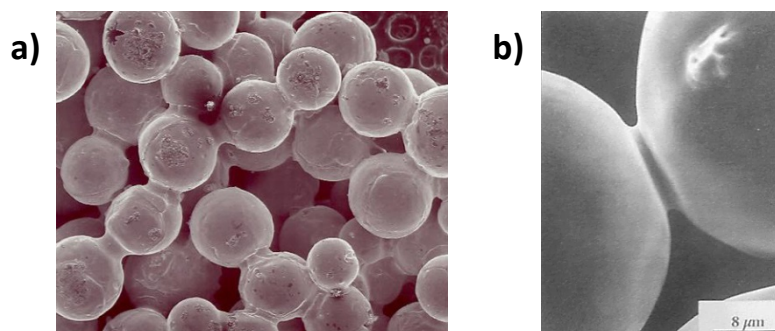
2.1.2 O Processo

Não existe uma definição categórica de sinterização que contemple todos os aspectos teóricos e práticos das várias etapas do processo, ainda assim, embora existam ligeiras variações, pode ser entendida como a difusão de material ativada termicamente em um agregado em pó ou compacto poroso e coalescência abaixo do ponto de fusão (em estado sólido) do elemento principal (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Apesar de, tecnicamente falando, a sinterização ser um fenômeno que ocorre abaixo da temperatura de fusão, não podendo haver derretimento, é aceito que alguma fase líquida ou fundida faça parte do processo. Por uma perspectiva mais prática, a sinterização leva à mudança das propriedades do compacto poroso para propriedades de um corpo denso com resistência elevada (CALLISTER, 2006; EPMA, 2008; GERMAN, 2014; GIBSON et al., 2010; ISO, 1999; THÜMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Em escala microscópica, a ligação se inicia à medida que pescoços (necks) se formam no contato entre partículas, conforme mostram as micrografias da Figura 2 (GUSAROV, 2003; RAHAMAN, 2015; VAN DER SCHUEREN, 1996).

A teoria da sinterização é mais precisa para pós esféricos de tamanho único e de apenas uma fase por difusão em estado sólido. No entanto, muitos sistemas se constituem de fases múltiplas com variação de tamanho e formato das partículas, de sorte que os modelos sofrem desta limitação (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Figura 2 - Micrografia eletrônica de varredura mostrando a formação do pescoço



(a) partículas esféricas de bronze e (b) a formação de pescoços em esferas de níquel (33 µm diâmetro) sinterizadas a 1030 °C por 30 minutos a vácuo. Fonte: GERMAN, 2014 (a) e 1994 (b).

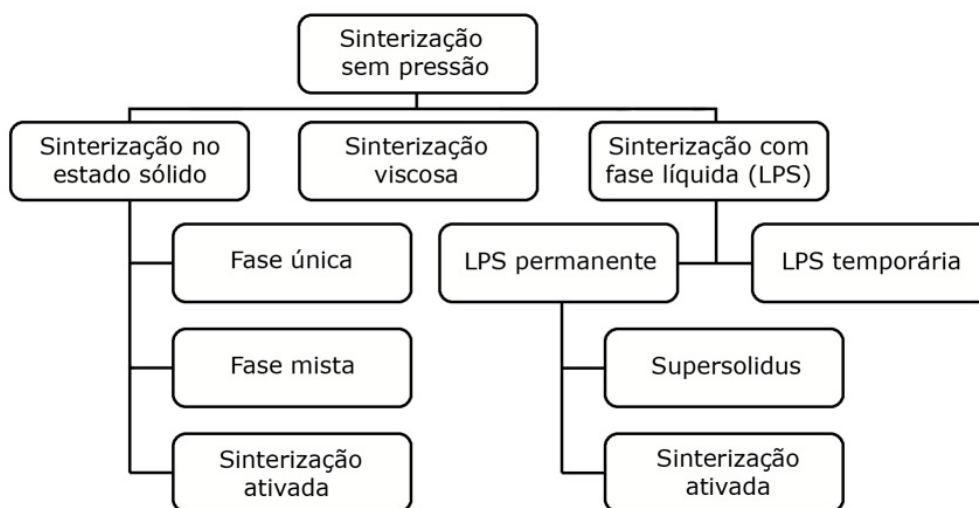
No que tange os materiais poliméricos, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura se baseiam em poliamida (PA), um polímero semicristalino, para o qual, autores costumam classificar o processo como sendo por sinterização com fase líquida (DICKENS et al., 1996; DRUMMER et al.; 2010; GIBSON et al., 2010; KRUTH et al., 2007; LEITE, 2007; SHAHZAD et al., 2014; THÜMMLER; OBERACKER, 1993). No entanto, o presente trabalho utiliza o poliestireno (PS), um polímero amorfo que, portanto, não possui ponto de fusão e, conseqüentemente, não possui fase líquida. Essa escolha justifica-se pela carência de literatura a respeito de sinterização de polímeros amorfos, de sorte que, assim se torna patente a contribuição desta dissertação de mestrado.

De forma a abranger esses materiais amorfos, Rahaman (2015) apresenta uma classificação onde estes são enquadrados em uma categoria à parte, denominada sinterização viscosa. Este trabalho se foca nessa categoria de sinterização, cujos comportamentos do material e do processo são similares à sinterização com fase líquida (LPS, *Liquid Phase Sintering*). A Figura 3 tem a intenção de situar esse tipo de sinterização de acordo com a classificação apresentada pelo referido autor.

Pressão de compactação é aplicada em muitos casos no agregado em pó previamente à sinterização. A exceção, denominada sinterização em pó solto ou moldagem de pó sem pressão, é utilizada quando o objetivo é a formação de estruturas altamente porosas (por exemplo, filtros e *scaffolds* para engenharia tecidual) ou quando a estrutura inicial é moldada usando uma técnica auxiliada por ligante. Alguns métodos dessa categoria incluem colagem de barbotina, colagem de fita, conformação por spray e a manufatura aditiva. Colagem de barbotina é um método bastante antigo e já era utilizado por ceramistas

desde tempos remotos, ao passo que a manufatura aditiva é um desenvolvimento bastante recente (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). A manufatura aditiva será abordada em um tópico específico no item 2.3.

Figura 3 - Processos de sinterização sem aplicação de pressão



Fonte: adaptado de RAHAMAN, 2015.

Em agregados de componente único e puro, ocorre a sinterização em estado sólido (SSS, *Solid State Sintering*); ao passo que, em sistemas multicomponentes uma fase líquida pode estar envolvida até certa proporção onde um esqueleto sólido garante a estabilidade geométrica da peça (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Sinterização ativada se refere a várias técnicas que diminuem a energia de ativação, conduzindo a sinterização com temperaturas mais baixas, por menos tempo ou atingindo propriedades melhoradas, tais como aditivos químicos e fase mista (GERMAN, 1994). À temperatura ligeiramente acima da faixa de sinterização ativada, forma-se uma fase líquida. Na prática, o termo sinterização por fase líquida ativada não se usa, uma vez que sinterização por fase líquida por si só significa uma sinterização otimizada (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Sinterização viscosa refere-se à sinterização de materiais amorfos. O fluxo viscoso é o principal mecanismo de densificação e deformação em vidros e materiais amorfos (RAHAMAN, 2015). Nesse caso, a nomenclatura do processo é ajustada para os materiais

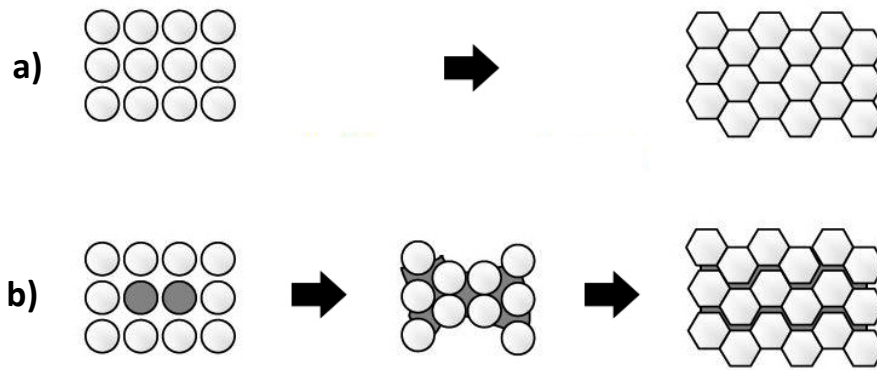
amorfo (que não fundem), porém, o mecanismo de sinterização é similar ao da sinterização com fase líquida. Uma abordagem mais detalhada quanto ao comportamento de materiais poliméricos é realizada no item 2.4.

Em sistemas compostos por fases distintas misturadas é possível obter uma fase líquida com menor temperatura de fusão. Em sistemas como estes, o líquido promove um transporte mais rápido, agilizando o processo e aumentando a taxa de densificação comparada à sinterização em estado sólido. A sinterização com fase líquida constitui opção atrativa para muitos materiais de alto desempenho, os quais possuem alta temperatura de fusão, poderem ser unidos sem a necessidade de fundir ou sinterizá-los diretamente (GIBSON et al., 2010), devido a seu rápido ciclo de processamento, alta densidade e ótimas propriedades finais do componente produzido.

A sinterização com fase líquida (com fusão parcial) inclui uma série de mecanismos de consolidação, nos quais parte do material é fundido enquanto outras se mantêm sólidas. O componente fundido se espalha entre as partículas sólidas instantaneamente, conduzido por intensas forças capilares, agindo como um ligante que une as partículas sólidas. A maioria das vezes, a fase líquida molha as partículas sólidas, apresenta alguma solubilidade para essa fase, permanece durante o regime de aquecimento do estágio de sinterização com altas temperaturas e se mantém como uma fase de delimitação da fase sólida ao resfriar. Esse processo é denominado sinterização com fase líquida permanente. Neste processo, o ligante pode ainda ser sacrificial, retirado em uma etapa posterior de dissociação (*debinding*) (KRUTH et al., 2007).

Outro processo menos comum é a sinterização com fase líquida temporária, na qual a fase líquida está presente por algum tempo durante o processo de sinterização, mas desaparece ao formar uma solução sólida com a fase sólida (RAHAMAN, 2015). A Figura 4 mostra esquematicamente a sinterização em estado sólido (SSS) e a sinterização com fase líquida (LPS) (BARSOUM, 1997; LIMA, 2006).

Figura 4 - Sinterização em estado sólido e com fase líquida



(a) Sinterização em estado sólido (SSS) e (b) sinterização com fase líquida (LPS).

Fonte: adaptado de BARSOUM, 1997.

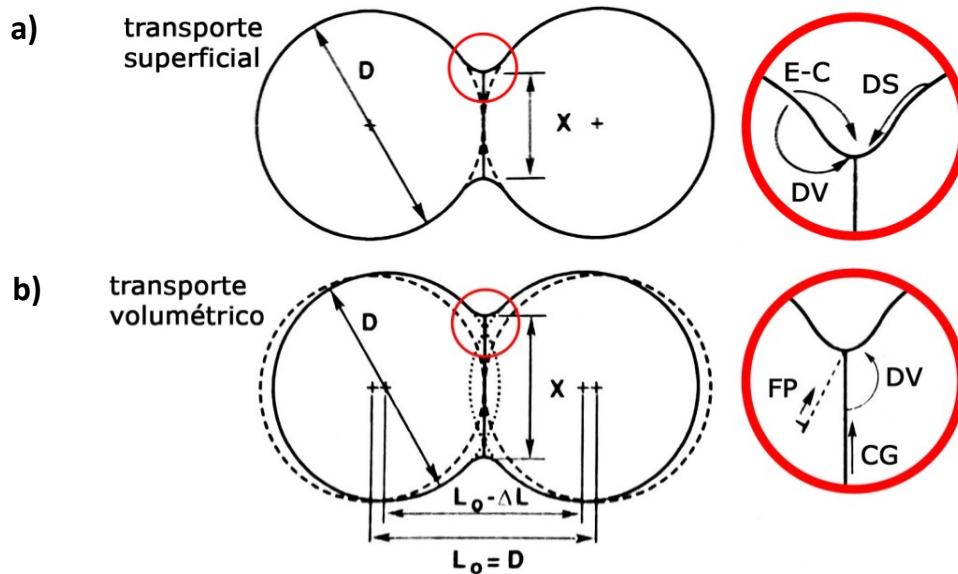
2.1.3 Mecanismos de Transporte da Sinterização

Em materiais porosos, géis, pós ultrafinos, bem como em materiais em nanoescala, a razão entre o número de átomos ou íons na superfície e aqueles presentes no interior é muito elevada. Como resultado, esses materiais possuem grande área superficial por unidade de massa, constituindo a força motriz da termodinâmica para a sinterização a redução desta área superficial (ASKELAND; WRIGHT, 2014). Com essa alta proporção área superficial/unidade de massa, partículas menores possuem mais energia e sinterizam mais rápido.

O mecanismo de sinterização descreve a trajetória do movimento dos átomos em resposta às forças que produzem o fluxo de massa. Os mecanismos são processos de difusão sobre as superfícies, ao longo do contorno de grão (transportes superficiais) ou através da malha cristalina (transporte volumétrico), representados na Figura 5, os quais determinam as modificações estruturais que acompanham o crescimento do pescoço durante a sinterização.

O transporte superficial (a) promove o crescimento do pescoço sem alterar a distância entre partículas (sem contração), ao passo que a sinterização por transporte volumétrico (b) gera contração e densificação, alterando o espaçamento entre partículas. A coalescência de materiais amorfos depende do tamanho inicial da partícula e da viscosidade do material, dado que sinterizam por fluxo viscoso, como é o caso do vidro, alguns polímeros e também metais com fase líquida.

Figura 5 - Mecanismos de sinterização aplicados ao modelo de duas esferas



Mecanismos de transporte superficial: E-C = evaporação-condensação, DS = difusão superficial, DV = difusão volumétrica. Processos de transporte volumétricos: FP = fluxo plástico, CG = difusão no contorno de grão, DV = difusão volumétrica. Fonte: adaptado de GERMAN, 1994.

Na LPS, após a formação e redistribuição da fase líquida, geralmente se considera que ocorra uma sequência de três estágios dominantes. No primeiro estágio, o rearranjo da fase sólida e redistribuição da fase líquida geram contração. À medida que a densificação diminui, ocorrem efeitos dependentes do segundo estágio, chamado solução-precipitação, o qual resulta em maior densificação. O terceiro estágio é controlado pela densificação da rede do particulado formado pelas partículas sólidas. Após essas etapas, a microestrutura do material consiste em um composto de duas fases, composta pela fase sólida entrelaçada pelo líquido solidificado (RAHAMAN, 2015).

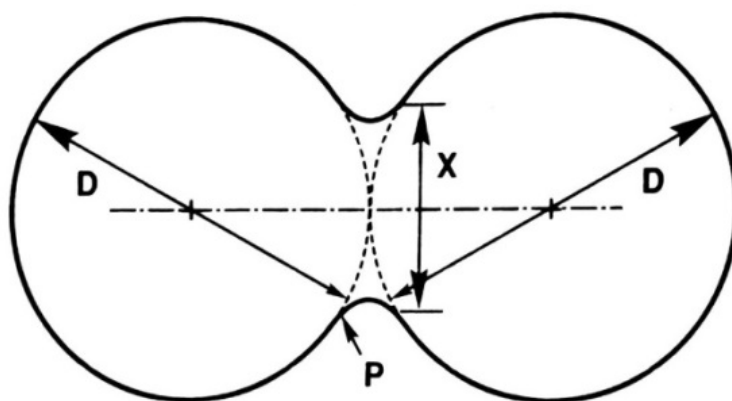
2.1.4 Parâmetros da Sinterização

As métricas críticas, geralmente, são controle da composição e controle dimensional. As propriedades mecânicas desejadas em um determinado componente melhoram à medida que o grau de sinterização aumenta, mas declinam ao atingir um ponto crítico devido ao excesso de sinterização. Danos microestruturais também surgem a partir de temperatura muito elevada ou tempo excessivamente longo.

A variação dimensional também representa uma preocupação em operações de sinterização. Baixa temperatura de sinterização minimiza essa variação, aliada a uma combinação de condições – composição do pó e tempo. A contração pode chegar a 25% em materiais sinterizados com fase líquida, trazendo problemas significativos de controle e dificuldade em manter a precisão na dimensão final. Evitar contração pode ser difícil, pois os gradientes de densidade no compacto antes de ser sinterizado (densidade verde) causam diferentes contrações durante a sinterização. Essa característica anisotrópica da densidade também gera empenamento a altas temperaturas de sinterização (GERMAN, 2014).

Outra medida da sinterização consiste na proporção relativa do tamanho do pescoço (X/D), definida pelo diâmetro do pescoço dividido pelo diâmetro da partícula, conforme ilustra a Figura 6. Densificação, densidade final, tamanho do pescoço, área superficial e contração são medidas relacionadas ao processo de eliminação dos poros durante a sinterização. Seguindo os critérios técnicos, aparece um aspecto limitante da sinterização: questões relacionadas ao custo. À medida que tempo, temperatura e pressão aumentam, o custo também sobe, trazendo limitações práticas à aplicação do processo de forma economicamente viável.

Figura 6 - Perfil da sinterização idealizado para um par de partículas esféricas



Diâmetro da partícula é D , com diâmetro do pescoço X e perfil circular do pescoço com raio P .

Fonte: GERMAN, 1994.

De forma resumida, vários parâmetros que são considerados para a sinterização e seus respectivos efeitos são elencados no Quadro 1.

Quadro 1 - Avaliação qualitativa da interação entre as variáveis do processo de sinterização

PARÂMETRO	EFEITO
diminuição no tamanho da partícula	sinterização mais rápida maior custo maior nível de impurezas aumento do risco à saúde aumento da densidade
aumento no tempo	maior custo produtividade reduzida
aumento da temperatura	aumento da densidade sinterização mais rápida decomposição térmica (degradação) maior custo
aumento da densidade verde	menor contração
uso de otimizadores do processo	temperatura de sinterização menor rápida densificação densidade final maior distorção com contração

Fonte: adaptado de GERMAN, 1994.

Assim, na sinterização, se está diante de um ‘desafio termocinético’: é necessária uma temperatura mais baixa do que as exigidas para fusão do material, ainda assim, suficientemente alta para que ocorra a ligação de partículas no estado sólido, o que traz consigo também o crescimento de grão (SHACKELFORD, 2008). Tempo excessivo de sinterização também está ligado inversamente à resistência mecânica da peça resultante, e para materiais poliméricos apresenta ainda a questão adicional da degradação do material, o que impõe um cenário complexo com diversos parâmetros a serem rigidamente controlados para que o processo e a peça resultante sejam concluídos com êxito. No caso do presente trabalho, a fonte de calor será fornecida por um laser e, assim, também se faz necessária uma revisão acerca de suas características.

2.2 LASER

A palavra laser é um acrônimo do termo em inglês *light amplification by stimulated emission of radiation*, que significa amplificação de luz por emissão estimulada de radiação. O

comprimento de onda dessa radiação pode ir do infravermelho remoto até raios-X de baixa intensidade, gerado por um meio ativo no estado sólido, líquido ou gasoso. O tema aqui examinado se concentra no laser infravermelho de dióxido de carbono (CO_2), devido ao equipamento disponível utilizado.

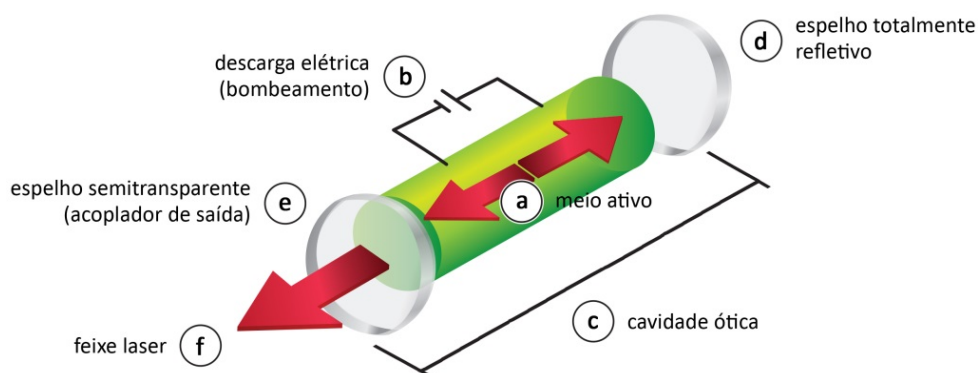
Em resumo, para que o laser seja formado, devem ser satisfeitas, simultaneamente, três condições fundamentais. Em primeiro lugar, é necessário dispor de um meio ativo, ou seja, de uma coleção de átomos, moléculas ou íons que possam ser excitados e emitam radiação. Em segundo lugar, deve ser satisfeita a condição de inversão de população, gerada por um processo de excitação (bombeamento) do meio ativo por uma fonte externa de radiação; e, em terceiro lugar, é indispensável dispor de uma cavidade ótica ou ressonador, o qual amplifica a reação ótica em cadeia gerando uma oscilação laser. A Figura 7 ilustra os componentes de um laser típico.

No caso dos feixes laser produzidos por um meio ativo (meio de ganho) na forma gasosa (Figura 7a), a fonte geradora do laser é excitada externamente por descarga elétrica em eletrodos (bombeamento – Figura 7b). Essa descarga pode ser operada com corrente contínua (DC), corrente alternada (AC) ou no domínio da radiofrequência (caso dos canhões de cavidade metálica), até que ocorra um fenômeno conhecido como inversão de população, onde a maioria dos átomos deste meio deixa seu estado fundamental de energia. Um fóton emitido por um átomo excitado por emissão espontânea (decaimento) desencadeia emissões dos elétrons restantes no estado intermediário metaestável, criando a emissão de fótons de maneira estimulada (CALLISTER, 2006; SHACKELFORD, 2008).

Nas extremidades da cavidade ótica (Figura 7c), estão montados frente a frente espelhos que possuem geralmente a forma curvada, já que espelhos planos apesar de apresentarem taxa de preenchimento máxima possuem estabilidade marginal (BERRETTA, 1995). Desses espelhos, um é totalmente refletivo (Figura 7d) enquanto o outro (acoplador de saída) é parcialmente transparente (Figura 7e). Os fótons gerados pelos decaimentos são emitidos em todas as direções, no entanto somente os que se propagam no sentido longitudinal do ressonador formam o feixe laser. Em seu trajeto de múltiplas reflexões entre os espelhos da cavidade ótica, essa radiação amplifica-se (aumento de potência) a cada passagem no meio ativo, explicando assim os termos ‘amplificação por emissão estimulada’.

Este processo acontece incessantemente e como resultado a energia armazenada no nível superior da transição é convertida em uma onda eletromagnética intensa (Figura 7f) que deixa a cavidade pelo espelho semitransparente.

Figura 7 - Componentes de um laser típico



Partes integrantes do laser (a) meio ativo, (b) bombeamento por descarga elétrica, (c) cavidade ótica, (d) espelho refletivo, (e) espelho parcialmente refletivo e (f) feixe laser resultante.

Fonte: adaptado de UNIVERSAL LASER SYSTEMS, Inc., 2016a.

A energia de um fóton é quantizada e relacionada com o espaçamento entre as bandas de energia dos elétrons, o qual, por sua vez, determina o comprimento de onda do fóton resultante (SHACKELFORD, 2008). O laser de CO₂ concentra sua banda principal de comprimento de onda na faixa do infravermelho entre 9,2 μm e 11,4 μm, sendo que a emissão mais intensa ocorre no comprimento de onda em torno de 10,6 μm, a qual corresponde à transição entre três níveis vibracionais da molécula (MACEDO, 2003).

Apesar da denominação comercial, laser CO₂ (dióxido de carbono), este laser é baseado numa mistura gasosa de dióxido de carbono, hélio e nitrogênio, a qual é submetida a vácuo. O dióxido de carbono é o meio ativo que emitirá os fótons (decaimento), porém, para que isso ocorra é necessária a inversão de população, conforme já explicado. Neste caso, o nitrogênio é o responsável por transferir energia vibracional em forma de colisão para as moléculas de dióxido de carbono a fim de gerar a inversão de população. Após a colisão, as moléculas de nitrogênio ficam excitadas e são então trazidas de volta para seu estado fundamental por colisão com átomos do gás hélio. Por sua vez, o hélio necessita ser resfriado, o que ocorre por colisão com as paredes do ressonador. Ressalta-se aqui a importância do sistema de refrigeração do equipamento (normalmente chamado de *chiller*), pois sem ele esse processo descrito é ineficiente (FENDRICH, 2007).

Ainda na mistura gasosa, pode haver xenônio, argônio, hidrogênio e vapor de água. Os elementos xenônio e argônio possuem o papel de catalisadores para redução da taxa de degradação química sofrida pelo CO₂. Essa degradação é responsável pela perda gradativa da potência do laser, dado que após completa degradação do CO₂ existente na cavidade, o laser não possui mais capacidade de ionizar-se e emitir no seu comprimento de onda específico. O hidrogênio e o vapor de água participam (particularmente em tubos laser selados) da reoxidação do monóxido de carbono em dióxido de carbono (FENDRICH, 2007).

O que é considerável no feixe laser é seu alto grau de coerência espacial (feixe estreito monocromático) e coerência temporal ou longitudinal (onda polarizada com frequência em fase), além de ser altamente colimado (propagação do feixe de ondas paralelas entre si), com divergência limitada e de alta intensidade (SHACKELFORD, 2008; GANEEV, 2014). Uma análise mais abrangente dos sistemas laser vai além da medição da potência de saída e energia fornecida. Os parâmetros do feixe laser que são usualmente medidos, além desses dois, são o diâmetro do feixe (cintura do feixe), a distribuição (ou perfil) da intensidade espacial, a divergência e o fator de qualidade do feixe (ou produto do parâmetro).

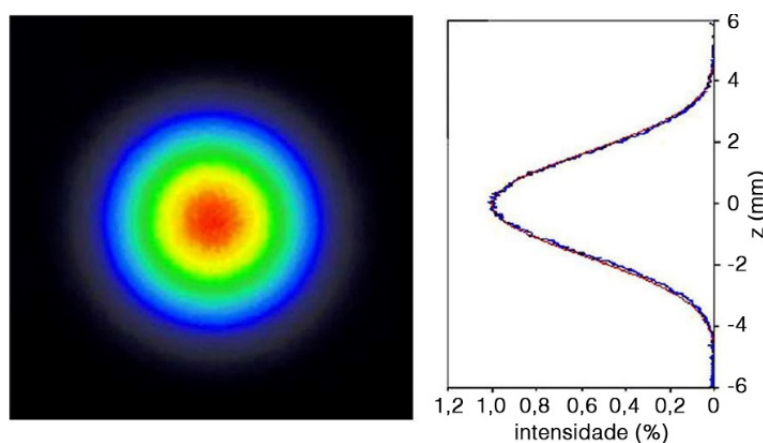
Por sua natureza gaussiana, o feixe laser converge para uma mancha focal onde possui a seção com menor diâmetro possível, a cintura do feixe. Além desse ponto, o feixe começa a se expandir por um ângulo de divergência constante, o qual depende da qualidade e do próprio diâmetro da cintura do feixe laser – sendo inversamente proporcional a estes parâmetros. A qualidade do feixe laser é utilizada também como medida da capacidade de se focar o feixe, conhecida como M^2 e dada pela unidade mm.mrad (milímetros vezes miliradianos). Quanto menor seu valor, maior sua capacidade de foco, e conseqüentemente, menor o diâmetro do foco obtido, o qual reflete em maior densidade de energia e velocidade de trabalho.

No espaço isotrópico, os campos elétricos e magnéticos são transversais à direção de propagação z e, por isso, as formas de onda são chamadas de modos transversais elétrico e magnético, com índices (m,n) , TEM_{mn}. O modo gaussiano fundamental é denominado modo TEM₀₀ (GÓMEZ et al, 2016; MESCHEDE, 2007). Esse, corresponde ao modo fundamental de cavidades ressonantes de laser estáveis (SIEGMAN, 1986; SVELTO, 2004) e, por isso, tem grande interesse teórico e prático no estudo do laser e suas aplicações, principalmente dos

estudos teóricos da interação entre feixes laser e a matéria (CAMPOS et al, 2010). No presente trabalho, essa teoria foi importante para a determinação do diâmetro do feixe laser do equipamento utilizado, por isso ela será aprofundada a seguir.

Assim, a distribuição da intensidade no plano transversal apresenta uma função gaussiana com simetria circular centrada sobre o eixo do feixe, ou seja, o eixo de propagação na direção z , conforme Figura 8 (ALENCAR, 2014; DUARTE, 2008; SALEH; TEICH, 2001).

Figura 8 – Distribuição gaussiana da potência do feixe laser

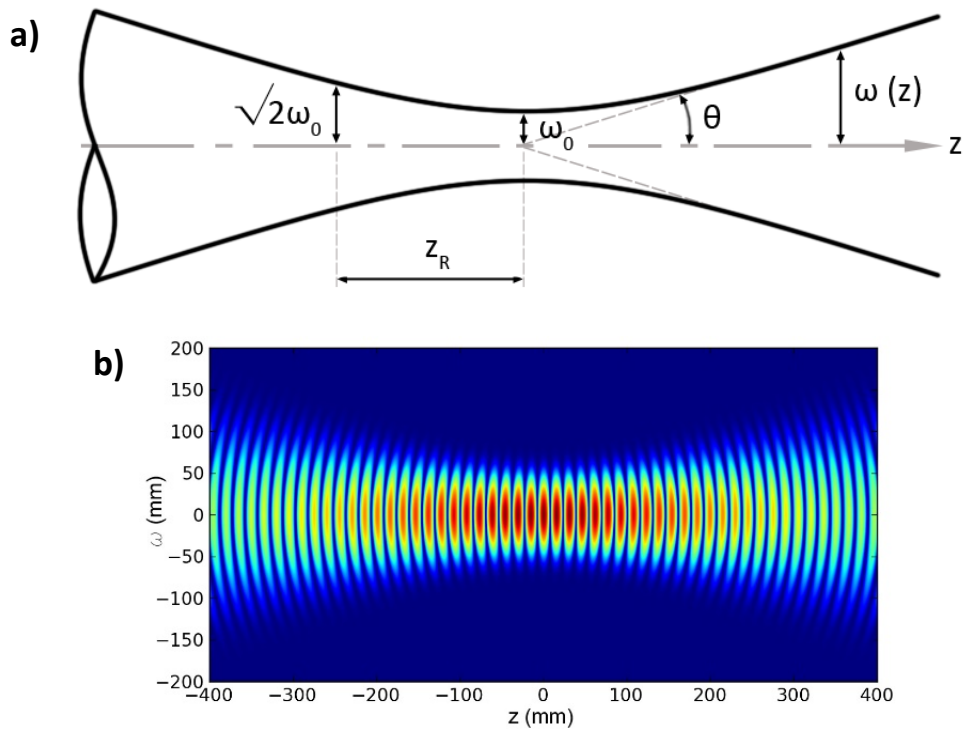


Fonte: LASKIN et al, 2013.

O raio do feixe é o raio da mancha que o feixe produz num alvo colocado num plano transversal à sua direção de propagação z . Assim, o diâmetro do feixe laser é determinado pela largura da gaussiana entre os pontos para os quais a irradiância decresce para um valor igual a $1/e^2$ do seu máximo, ou seja, 13,5%. A área limitada pela circunferência com esse diâmetro contém, assim, 86,5% da potência total do feixe (DEFI, 2009).

O envelope traçado pelo feixe de laser descreve uma hipérbole no espaço (Figura 9). Supondo-se que o feixe se propague da esquerda para a direita, há uma posição no espaço em que o feixe possui o menor raio, chamado de cintura do feixe ω_0 , que ocorre para $z = 0$ (CAMPOS et al, 2010; GÓMEZ et al, 2016). O raio alcança $\sqrt{2}\omega_0$ em $z = \pm z_R$ (comprimento de Rayleigh) e, posteriormente, aumenta linearmente conforme o ângulo de divergência θ à medida que se afasta da cintura (ALENCAR, 2014; ESTRADA, 2008). A distância entre os pontos $z = \pm z_R$ é conhecida como o parâmetro confocal, ou profundidade de foco (CAMPOS et al, 2010).

Figura 9 – Evolução hiperbólica do envelope traçado pelo diâmetro da intensidade do feixe laser



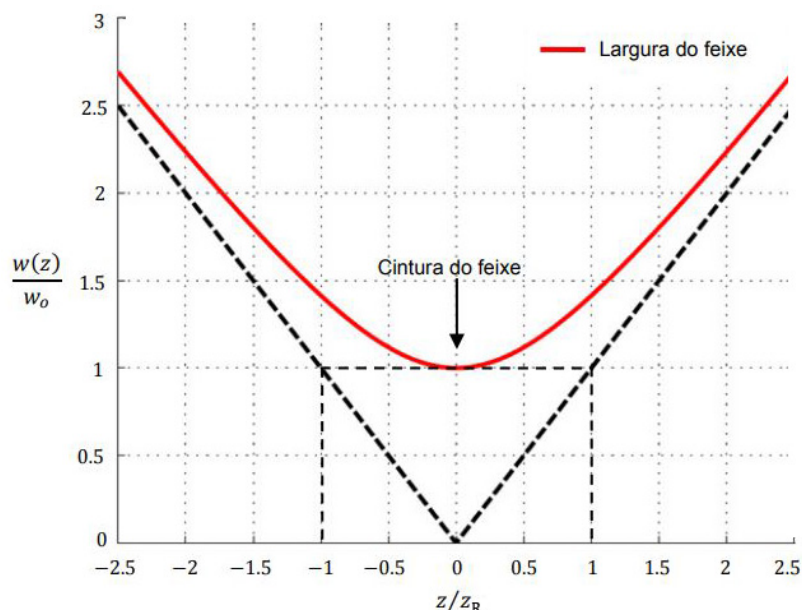
(a) Representação da variação do diâmetro de um feixe laser ao longo do eixo de propagação (z), onde se observa: o raio em função de z (ω); a cintura do feixe (ω_0); a divergência do feixe (θ); e o comprimento de Rayleigh (z_R). (b) Representação generalista da evolução de um feixe de perfil gaussiano ao longo do eixo de propagação z . Fontes: (a) adaptado de DEFI, 2009, (b) TOOMBS, 2011.

O raio de um feixe gaussiano pode ser dado pela Equação 1, cuja evolução do parâmetro $\omega(z)$ é descrita ao longo da direção de propagação z (GÓMEZ et al, 2016; SVELTO, 2004; ESTRADA, 2008). O diâmetro da cintura do feixe, ou o diâmetro mínimo que o feixe pode ter ao longo do seu percurso, é $2\omega_0$ (DEFI, 2009; MESCHEDE, 2007; U. PORTO, 2008). Essa equação é válida considerando que a cintura não seja demasiadamente pequena ($\omega_0 \geq 2\lambda/\pi$) e pode ser normalizada e representada graficamente (Figura 10).

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right] \quad \text{Equação 1}$$

onde: ω é o raio do feixe laser, z é a distância axial no eixo de propagação do feixe laser, ω_0 é a cintura do diâmetro do feixe e z_R é o comprimento de Rayleigh (DEFI, 2009; MESCHEDE, 2007; U. PORTO, 2008).

Figura 10 – Evolução da largura do feixe ω em função da propagação em z



Largura normalizada $\omega(z)/\omega_0$ do feixe gaussiano em função da distância axial normalizada z/z_R . Para $z = 0$ a largura atinge o seu valor mínimo.

Fonte: adaptado de ESTRADA, 2008.

A largura do feixe é um dos parâmetros mais importantes do feixe gaussiano, e um aspecto de grande importância é saber como evolui esta característica à medida que o feixe se propaga através do meio (ALENCAR, 2014; GÓMEZ et al, 2016). A partir da Equação 1, verifica-se ainda que para um z consideravelmente grande ($z \gg z_R$), no chamado campo distante, $\omega(z)$ tende assintoticamente para uma reta. Assim, o parâmetro θ é definido como a divergência do feixe laser, medido em radianos:

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad \text{Equação 2}$$

onde: θ é a divergência do feixe, λ é o comprimento de onda e ω_0 é a cintura do diâmetro do feixe laser (ALENCAR, 2014; GÓMEZ et al, 2016).

A divergência de um feixe pode também ser obtida a partir da medição do seu raio para duas distâncias distintas (1 e 2), sendo uma próxima da saída (*near-field*) e outra mais distante (*far-field*). Com essas duas medidas pode-se, inclusive, verificar a localização da cintura do feixe. Assim, a divergência do feixe, em radianos, pode ser calculada por meio de (DEFI, 2009):

$$\theta = 2 \arctg \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{2(z_2 - z_1)} \right) \quad \text{Equação 3}$$

onde θ é a divergência do feixe, ω é o diâmetro do feixe e z é a posição do diâmetro no eixo de propagação (DEFI, 2009).

A fim de se atenuar a divergência, o feixe passa por um sistema de alargamento de feixe (telescópio), consistindo em duas lentes deslizando que aumentam seu diâmetro, o que lhe confere a capacidade de viajar por longas distâncias e possuir melhor capacidade de ser focado. No entanto, o grau de alargamento do feixe precisa considerar algumas questões. Por um lado, deseja-se o maior alargamento possível a fim de que o feixe possa ser direcionado por uma trajetória longa; no entanto, o diâmetro do feixe não deve ser muito grande a fim de que espelhos defletores menores e mais rápidos possam ser utilizados. Tais espelhos são característicos de sistemas galvanométricos, que são os mais utilizados em equipamentos de gravação a laser, bem como em equipamentos de manufatura aditiva por sinterização.

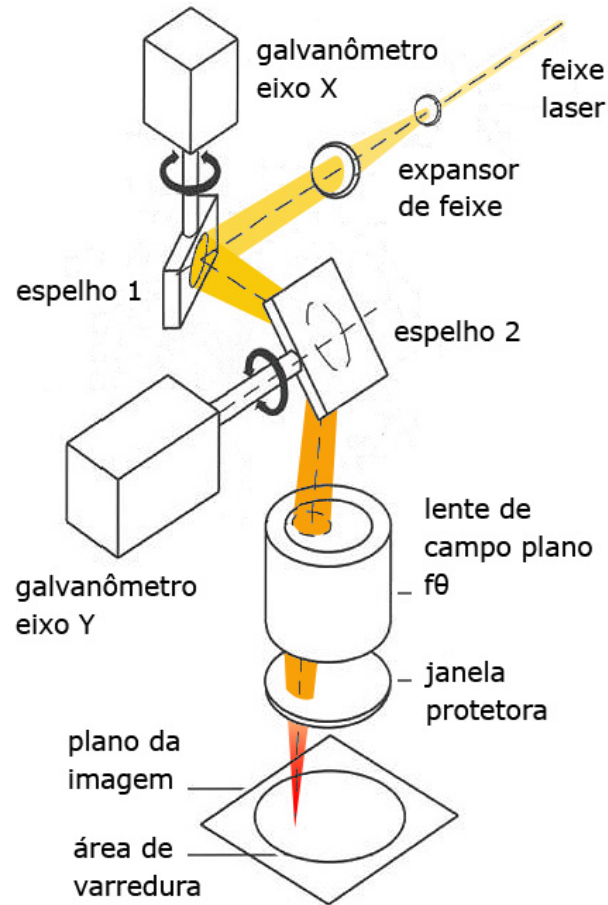
2.2.1 Características de equipamentos galvanométricos

Em um equipamento galvanométrico, tanto a base quanto o conjunto do laser são fixos, e espelhos acoplados a galvanômetros direcionam o feixe laser em modo de varredura (*raster*) ou de ponto a ponto (modo vetor) sobre a superfície de trabalho, conforme Figura 11.

Para que possa ser utilizado em diferentes processos, ao final o laser passa por um conjunto ótico de lentes que foca este feixe na superfície de trabalho de forma a projetar uma representação não distorcida da imagem no plano. Para tal, a lente possui a capacidade de foco de campo-plano (e não de campo esférico como lentes convencionais) e propriedade F-theta – quando a posição do foco está em função do produto da distância focal (f) pelo ângulo de deflexão $theta$ (θ) para lentes com distorção de barril embutida (Figura 12).

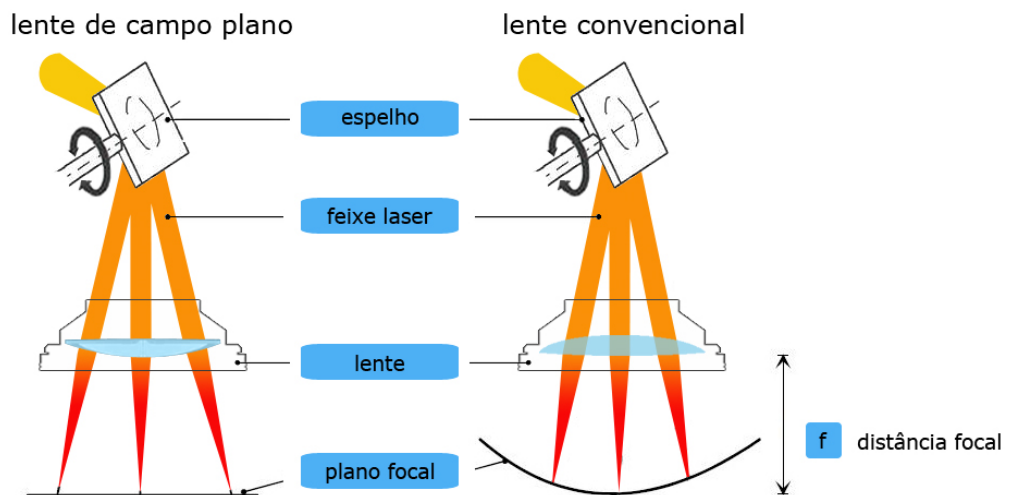
O foco deve estar exatamente na superfície de trabalho, com grau de variação dependente do material a ser processado. Para polímeros, por exemplo, existe uma tolerância da ordem de milímetros, enquanto para metais este ajuste é mais crítico possuindo tolerância de menos de um milímetro (TRUMPF, 2007a).

Figura 11 - Esquema de funcionamento do equipamento utilizado



Fonte: adaptado de SPECIAL OPTICS, 2017.

Figura 12 - Lente de campo-plano e lente convencional

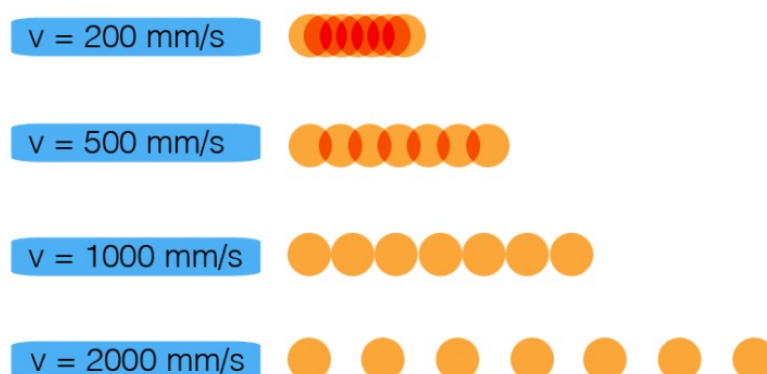


Fonte: adaptado de TRUMPF, 2006.

O laser pode ser gerado de modo contínuo ou pulsado (modulado), dependendo do meio ativo sendo utilizado. No segundo caso, a energia é acumulada e liberada em pulsos, o que é importante para processos que requerem uma maior densidade de potência.

Outro parâmetro importante para a efetividade do processo consiste na velocidade de deflexão, que deve ser ajustada de acordo com a frequência de repetição do pulso. Caso a velocidade de deflexão seja muito alta, a formação de uma linha contínua se torna impossibilitada, já que os pulsos formarão pontos que estarão muito distantes uns dos outros. No caso de uma velocidade baixa ocorrerá sobreposição excessiva dos pontos. Na prática, uma leve sobreposição geralmente é desejada (Figura 13) (TRUMPF, 2006).

Figura 13 - Influência da velocidade de deflexão e frequência de repetição do pulso laser



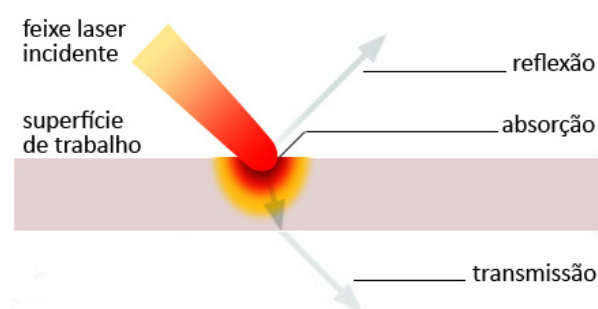
Diâmetro do feixe $50 \mu\text{m}$ e frequência 20 kHz . Fonte: adaptado de TRUMPF, 2006.

2.2.2 Interação Laser-Material

Além desses fatores relacionados às propriedades do laser, o processo de interação entre os fótons do feixe laser e os materiais também dependem de características e propriedades físicas do material a ser processado, composição da superfície e sua capacidade de absorver esta energia incidente. Os processos físicos de resposta do material frente à propagação da onda eletromagnética através da superfície podem ser de reflexão, absorção e transmissão ocorrendo concomitantemente em maior ou menor escala dependendo do material (Figura 14); conseqüentemente, a penetração e absorção da radiação laser no material definem os processos que ocorrerão nesta interação (GANEEV, 2014; TRUMPF, 2007b).

A refletividade de um material, também conhecida por albedo ou coeficiente de reflexão, depende da distribuição direcional da radiação incidente, seu comprimento de onda, ângulo de incidência, bem como de características da superfície, como temperatura, geometria, rugosidade, brilho, oxidação, entre outros. Em um sólido opaco, considerando um determinado comprimento de onda, a fração absorvida da radiação incidente é expressa pela relação entre a potência refletida e a potência incidente normal.

Figura 14 - Processos físicos de resposta do material ao ser atingido pelo feixe laser



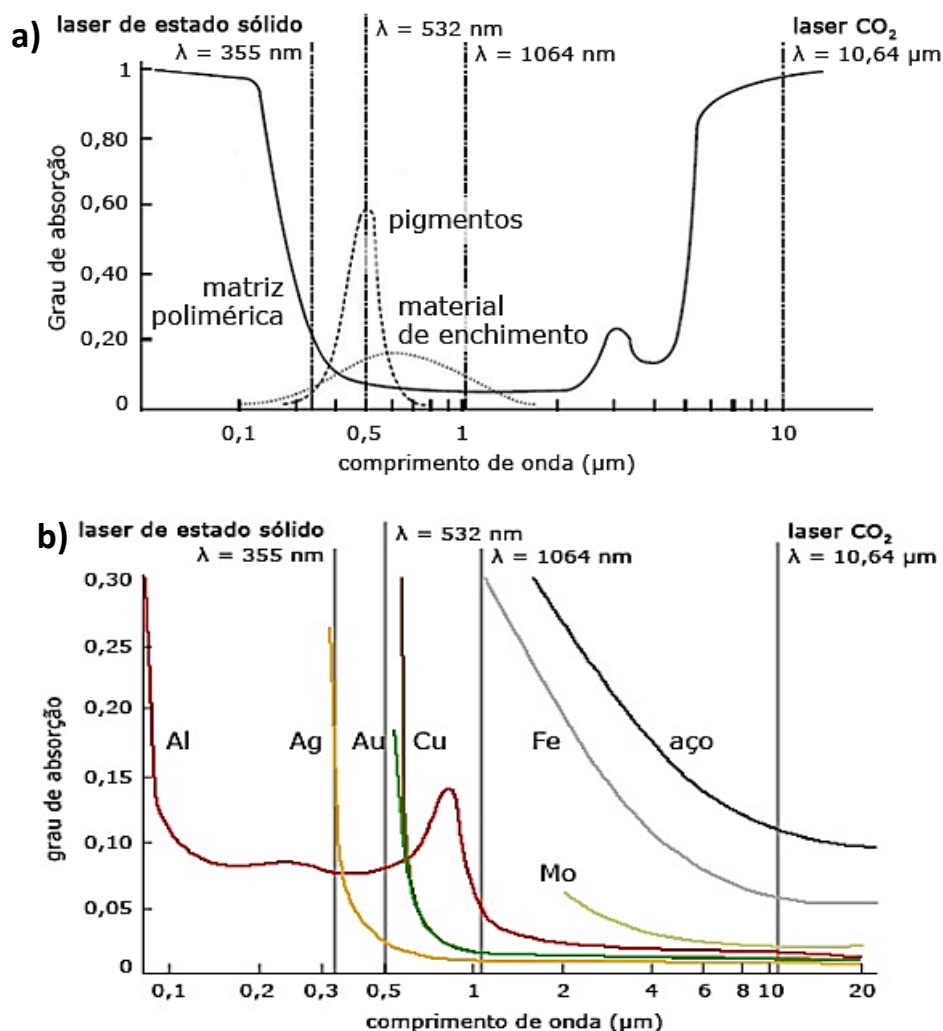
Fonte: adaptado de TRUMPF, 2007b.

A refletividade é diretamente proporcional à condutividade elétrica e a emissividade é proporcional à absorção. Outro fator importante a ser considerado é a polarização do feixe, a qual quando perpendicular ao plano de incidência aumenta a refletividade, independente do ângulo de incidência. Para um maior acoplamento feixe-substrato e a fim de se aumentar a absorvidade, a polarização precisa ser paralela ao plano de incidência (RIBOLLA, 2006).

A absorção da radiação ocorre somente para comprimentos de onda específicos, de sorte que pode ou não ocorrer alguma interação entre esta e o material. A estrutura básica macromolecular (matriz) dos polímeros, por exemplo, possui melhor absorção na faixa do ultravioleta e infravermelho-distante (laser de CO₂ com $\lambda=10,6 \mu\text{m}$), já que consiste de compostos alifáticos (ligações C-H) majoritariamente com grupos de vibração na região do IR (SCHMID et al., 2014). Porém, esses absorvem apenas cerca de 5% da radiação com comprimento de onda na faixa do infravermelho-próximo (laser de Nd:YAG com $\lambda=1064 \text{ nm}$). Já os diferentes aditivos compreendidos nesta matriz, enchimentos, lubrificantes, estabilizadores químicos, corantes e pigmentos, por sua vez, absorvem na faixa de comprimento de onda do infravermelho-próximo e na região visível, e, por isso, interagem

com a radiação emitida por lasers de estado-sólido, conforme a Figura 15 (KRUTH et al., 2003; TOLOCHKO et al., 2000; TRUMPF, 2006).

Figura 15 - Absorção de radiação dos constituintes poliméricos e alguns metais



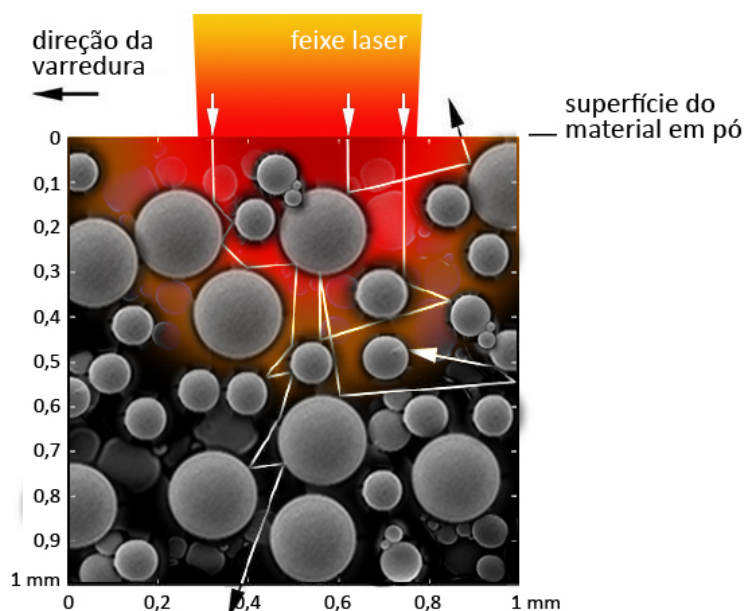
(b) Medidas com ângulo perpendicular de incidência em superfícies polidas.

Fonte: adaptado de TRUMPF, 2006.

Hoje em dia, lasers de dióxido de carbono (CO_2) dominam o segmento devido à sua construção simples, baixo custo relativo e possibilidade de se trabalhar com uma gama ampla de materiais, já que sua emissão no comprimento de onda de $10,6 \mu\text{m}$ ou $10,2 \mu\text{m}$ é bem absorvida pela maioria dos materiais (FENDRICH, 2007). O laser de Nd:YAG, que emite na faixa de $1,06 \mu\text{m}$, se mostra adequado principalmente para o processamento de metais refletivos, porém os polímeros e materiais orgânicos apresentam dificuldade para serem processados por este comprimento de onda devido à baixa absorção. Na área médica, são usados lasers na faixa do ultravioleta ($< 400 \text{ nm}$) (COHERENT, 2013).

A absorção em materiais em pó, geralmente, é maior do que em materiais sólidos devido à menor resistência (reflexão) da superfície porosa ao feixe incidente, bem como às múltiplas absorções e reflexões do feixe no interior do material (Figura 16). Medições do acoplamento do feixe laser em materiais em pó são relatadas na Tabela 1 (KRUTH et al., 2003; TOLOCHKO et al., 2000).

Figura 16 - Múltiplas reflexões e absorções do modelo de rastreamento de feixe laser



Modelo simulado em uma área de 1 mm por 1 mm (profundidade e largura) em superfície de material em pó. Fonte: adaptado de KRUTH et al., 2003.

Parte da radiação incidente absorvida transforma-se em energia térmica, aquecendo o material localmente. Esta energia é então conduzida para além desta área por mecanismos de transferência de calor, condução, convecção e radiação, dependendo das propriedades do material. Caso a quantidade de energia aplicada em determinada área seja superior à capacidade deste em dissipá-la, a temperatura se eleva ainda mais, promovendo alterações físico-químicas neste material, que vão de modificações superficiais em sua aparência, fusão, vaporização ou até sublimação da área sob efeito do feixe incidente (COHERENT, 2013).

Sob a superfície, a absorção vai enfraquecendo a intensidade da radiação de acordo com a profundidade de penetração a uma razão determinada pelo coeficiente de absorção do material (BERRETTA, 1995; GANEEV, 2014; LEITE, 2007). O grau de absorção do

material é crucial para determinar a quantidade de energia que pode ser acoplada à superfície de trabalho. No processamento de materiais, o feixe laser fornece a energia necessária, onde, a densidade de potência (DP) – concentração fotônica por unidade de área, descrita em W / mm^2 – e o tempo de interação (t) determinam a quantidade de energia introduzida no processo e, ultimamente, definem os possíveis processos e interações com o material, tais como mostra o diagrama da Figura 17 (CALLISTER, 2006; SHACKELFORD, 2008; TRUMPF, 2007b).

Tabela 1 - Acoplamento para comprimento de onda do laser Nd:YAG e CO₂ de materiais em pó

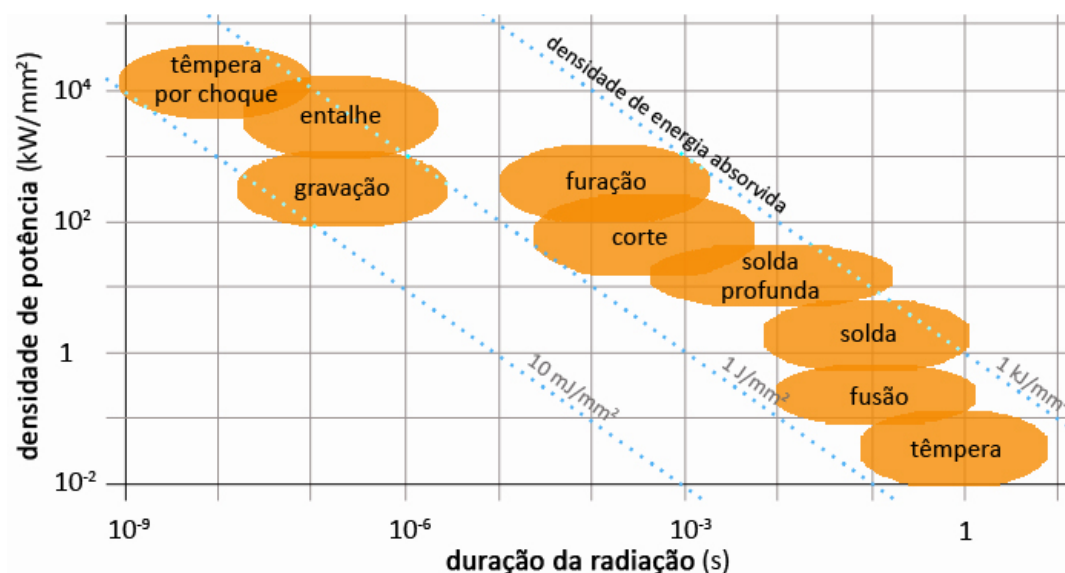
Material	Nd:YAG (1,06 μm)	CO₂ (10,6 μm)
metálico		
Cu (sólido)	59% (2 – 10%) *	26% (1%) *
Fe (sólido)	64% (30%) *	45% (4%) *
Sn	66%	23%
Ti	77%	59%
Pb	79%	-
cerâmico		
Al ₂ O ₃	3%	96%
SiO ₂	4%	96%
SiC	78%	66%
TiC	82%	46%
WC	82%	48%
polimérico		
PTFE	5%	73%
PMMA	6%	75%
polímeros baseados em PET	9%	94%
* valor variável com brilho, rugosidade, oxidação da superfície etc.		

Fonte: adaptado de TOLOCHKO et al., 2000.

Os valores expressos pelo diagrama ilustrado na Figura 17 são dependentes do material sendo processado, no entanto, é possível extrair uma informação que pode ser aplicada de forma generalizada: a densidade de energia absorvida pelo material, necessária para sua sinterização no estado sólido, deve ser próxima ou inferior à linha dos 10 mJ/mm², que corresponde a interações que não ultrapassam o ponto de fusão do material, se mantendo abaixo desta temperatura. No caso da sinterização com fase líquida (LPS), este

limiar de temperatura, e conseqüentemente esta densidade de energia depositada, pode ser ultrapassada ligeiramente, contanto que o material não seja vaporizado, conforme ocorre em alguns processos de gravação e entalhe.

Figura 17 - Diagrama de regimes de funcionamento de lasers (DP x t) e grupos de aplicação



Fonte: adaptado de RIBOLLA, 2006.

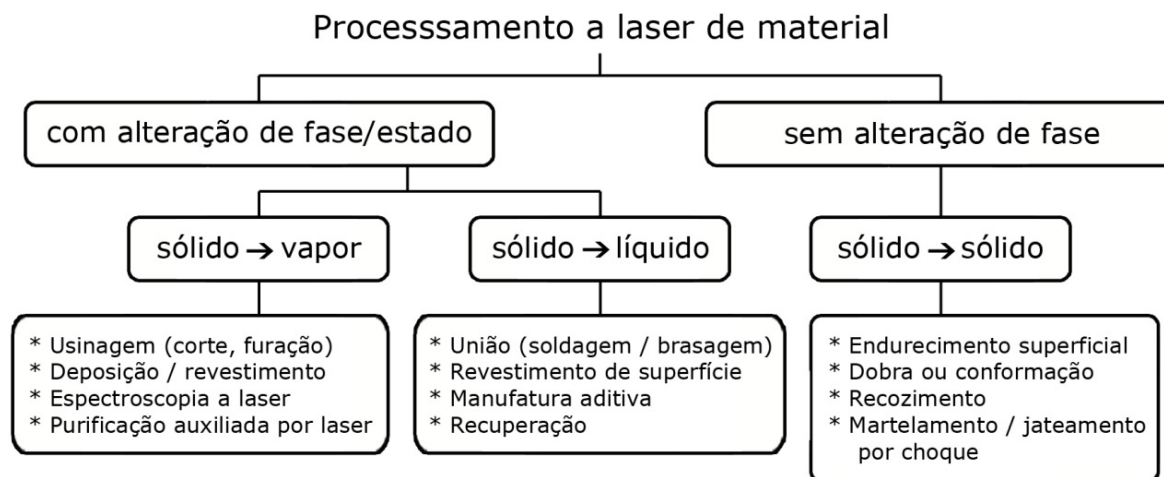
Os materiais precisam assim buscar a manutenção do equilíbrio térmico para atenuar o rápido aumento de temperatura decorrente da incidência do feixe laser valendo-se de sua difusividade térmica (RYKALIN et al., 1978 apud RIBOLLA, 2006). Este parâmetro que indica como o calor se difunde através do material, é diretamente proporcional à condutividade térmica e inversamente à densidade e calor específico do material (LEITE, 2007).

A Figura 18 apresenta uma classificação geral do processamento de materiais por laser sob o ponto de vista da quantidade de energia acoplada, agrupada em duas classes principais: aplicações que requerem quantidade substancial de densidade de energia para gerar transformações de fase; e aplicações que requerem quantidade de densidade de energia limitada e não causam mudança significativa de estado.

A potência média e a densidade de energia do feixe laser para o segundo grupo não são tão importantes quanto para o primeiro, onde essas características juntamente com o tempo de interação são cruciais para o efetivo processamento. A escala de intensidade

começa com lasers de onda contínua (CW) gerando algumas dezenas de miliwatts por centímetro quadrado (10^1 – 10^4 W/cm²) e cobrem o intervalo até milhares de watts por centímetro quadrado (10^7 W/cm²) para os lasers CW mais energéticos.

Figura 18 - Classificação do processamento de materiais por laser



Fonte: adaptado de MAJUMDAR; MANNA, 2003.

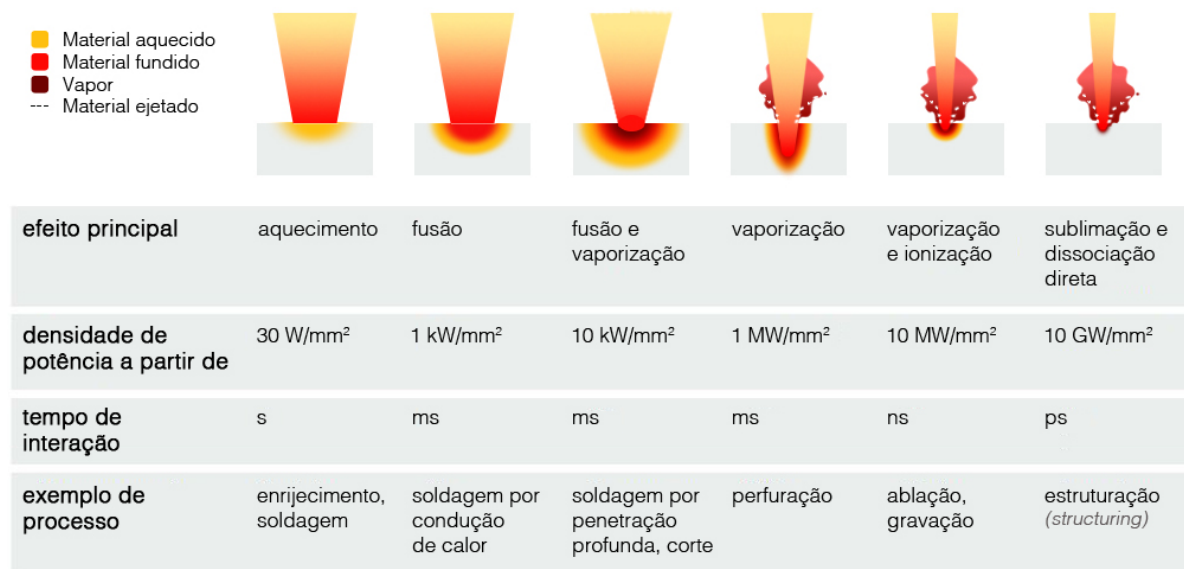
O laser pode também operar em forma de pulsos de radiação em uma escala de tempo, ou seja, de modo pulsado (PW). Mesmo um laser cuja saída é contínua pode ser ligado e desligado intencionalmente a fim de gerar pulsos com alguma duração, sendo assim denominado laser de onda contínua modulada ou pulsada. Esta possibilidade é importante, pois há meios de ganho que se deterioram ao serem utilizados de forma contínua por produzirem calor excessivo ou ainda, em outros casos, a aplicação requer a maior densidade de potência possível, o que só pode ser atingido produzindo-se um laser pulsado.

A intensidade dos feixes laser PW ultrapassa com facilidade a dos lasers CW, cobrindo uma gama de intensidade de 10^7 W/cm² até 10^{22} W/cm². Os lasers pulsados geram potência de pico mais alta, mas quando se realiza uma média temporal, os níveis se comparam aos lasers contínuos (CALLISTER, 2006; SHACKELFORD, 2008; GANEEV, 2014). A densidade de potência é controlada alterando-se a potência do laser e diâmetro focal; o tempo de interação é ajustado em laser pulsado alterando-se a duração do pulso, e em laser contínuo, variando a velocidade de avanço (TRUMPF, 2007b).

Uma grande variedade de técnicas a laser se tornaram estabelecidas no processamento de materiais, conforme pode ser constatado nas Figura 17 e Figura 18. Uma

nova sugestão de categorização dessas técnicas se baseia dessa vez, nas alterações causadas aos materiais, e podem ser divididas em três categorias: (1) quando a quantidade de material se mantém inalterada, (2) quando material é removido, e (3) quando material é acrescido por processos de deposição aditiva (Figura 19).

Figura 19 - Efeitos resultantes em função da densidade de potência e do tempo de interação



Densidade de potência e tempo de interação determinam a energia introduzida na superfície de trabalho e assim os efeitos resultantes. Fonte: adaptado de TRUMPF, 2007b.

Sublimação, remoção de material e gravação, onde a densidade de potência do feixe laser vaporiza o material, assim como em processos onde o laser derrete o material localmente, não apresentam parâmetros adequados para uma analogia com o que ocorre durante a sinterização a laser em estado sólido, em seu sentido mais estrito, sem considerar sinterização por fase líquida. Apenas o primeiro caso ('aquecimento'), na primeira coluna à esquerda da Figura 19, pode ser considerado como uma boa aproximação para o processo de sinterização, já que o material é aquecido apenas abaixo de seu ponto de fusão sendo brando para o material e mantendo sua superfície praticamente intacta.

Uma vez entendidos os princípios do processo de sinterização e as características do laser, pode-se partir para uma revisão de literatura específica da sinterização a laser, a qual se insere no contexto da manufatura aditiva.

2.3 MANUFATURA ADITIVA

Processos de manufatura se dividem em quatro categorias, a saber, processos subtrativos, processos de conformação, processos aditivos e processos híbridos, sendo que as técnicas mais tradicionais estão compreendidas nas duas primeiras categorias e as técnicas menos convencionais, nas duas últimas. Algumas técnicas são consideradas híbridas porque requerem tanto processos aditivos como subtrativos (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Nos processos aditivos, objetos são criados pela adição sucessiva de material guiada por uma representação geométrica virtual CAD (ISO/ASTM 52900, 2015; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Conforme a norma ISO/ASTM 52900 (2015), manufatura aditiva, mencionada de forma sucinta como MA (AM, do termo em inglês *Additive Manufacturing*), é ‘o processo de unir materiais para fazer objetos a partir de dados de modelos tridimensionais, geralmente camada sobre camada, de maneira oposta a métodos de manufatura subtrativa e de conformação’. Existem muitos processos de MA, conseqüentemente, muitas denominações e acrônimos diferentes foram criados (EPMA, 2015) juntamente com maneiras de classificá-los. Uma abordagem bastante comum consiste no agrupamento de acordo com a tecnologia aplicada, se o processo utiliza laser, jato de aglutinante, extrusão de material etc. Outro caminho se baseia na reunião dos processos segundo o tipo de matéria-prima, no entanto, problemas surgem desses métodos de classificação devido a associações impensáveis ou então processos com resultados similares acabam separados (GIBSON et al., 2010).

De praxe a tecnologia aditiva é referida por uma gama ampla de nomes, tais como fabricação *desktop*, impressão 3D, prototipagem rápida, fabricação de sólido de forma livre, fabricação automatizada, entre outros (GIBSON et al., 2010; ISO/ASTM 52900, 2015). Contudo, cada um desses termos apresenta sua desvantagem e hoje em dia o termo ‘manufatura aditiva’ é o mais comum e aceito na área industrial, enquanto ‘impressão 3D’ – apesar de ser nome do processo proprietário por jato de aglutinante dado pelos seus criadores, pesquisadores do MIT – se popularizou como um termo genérico no mercado consumidor (EPMA, 2015).

O uso da manufatura aditiva permite que o designer complete o ciclo de iteração do projeto de maneira muito mais rápida e com isso, lance o produto no mercado antes (*time-*

to-market) do que era anteriormente possível (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Além disso, melhorias na precisão do processo e em propriedades dos materiais utilizados na MA possibilitam a produção direta de peças complexas de metal e ferramental praticamente acabados (*Direct Digital Manufacturing*), e não apenas protótipos (EPMA, 2015).

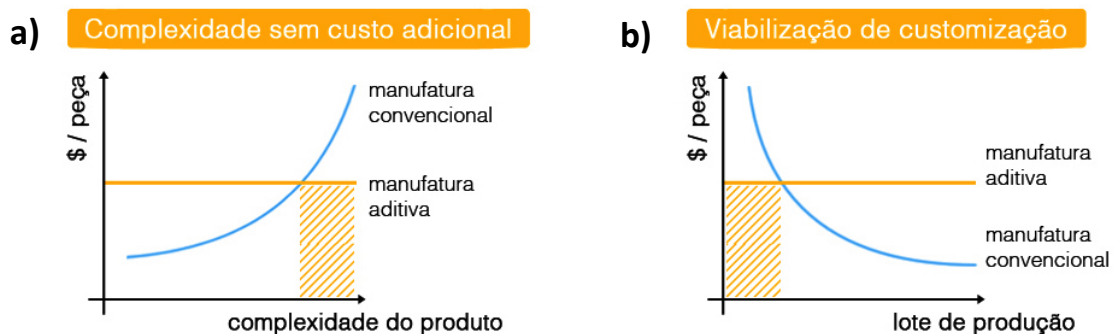
A tecnologia de MA oferece uma série de benefícios que não encontram correspondência, como maior liberdade projetual; construção de estruturas leves devido ao uso de estruturas internas celulares ou de treliça ou ainda valendo-se de otimização topológica; produção de peça final com menor consumo de matéria-prima (importante no caso de materiais caros ou de difícil processabilidade); possibilidade de construção de cavidades e canais internos complexos; múltiplas peças construídas como uma (reduzindo o número de operações de montagem); produção descentralizada, que simplifica a cadeia de abastecimento e reduz custos com estoque e a necessidade constante de inventários.

Outra característica importante e bastante solicitada atualmente inclui a possibilidade de produção de produtos e peças com maior complexidade geométrica comparada a processos tradicionais, sem a necessidade de molde ou ferramental (HAGUE et al., 2003; CAMPBELL et al., 2003). Uma vez que o trabalho de ferramentaria é dispensado, restrições projetuais geralmente associadas aos métodos de manufatura subtrativos e de conformação são significativamente reduzidas, proporcionando vantagens no design, desempenho e implementação de produtos (HAGUE et al., 2004).

Geometrias muito complexas ou impossíveis de se produzir por técnicas convencionais podem ser feitas sem maiores esforços e a custos similares da produção de peças mais simples, como por exemplo, um cubo simples (HAGUE et al., 2003). Adicionalmente, à medida que a produção de ferramental se faz dispensável, a economia na produção aumenta consideravelmente, possibilitando a produção de baixo volume ou ainda produtos personalizados (HOPKINSON et al., 2005). Com a fabricação valendo-se de processos tradicionais, se faz necessária a produção de um grande número de peças a fim de amortizar os custos da produção do ferramental (CORMIER; HARRYSSON, 2002). Utilizando-se a MA, no entanto, não há custo de ferramental e assim, o custo por unidade produzida não mais depende do volume de produção (HOPKINSON; DICKENS, 2001; CHUA et al., 2010). Além

disso, o projeto pode ser alterado mesmo enquanto está sendo fabricado, reduzindo consideravelmente os prazos de entrega de produção (GOODRIDGE et al., 2012) (Figura 20).

Figura 20 - Customização e maior complexidade de projeto sem custo adicional



Fonte: adaptado de Fraunhofer IFAM apud EPMA, 2015.

Uma área com grande impacto potencial é a área médica, onde implantes produzidos por MA e próteses estão sendo investigados com o intuito de associar as vantagens da customização oferecida pela tecnologia de- MA com as necessidades e exigências anatômicas individuais adquiridas por exames como tomografia computadorizada ou imagem por ressonância magnética do paciente (GIBSON et al., 2010; HOLLISTER, 2005; MONTGOMMERY et al.; 2010; ROGERS et al., 2000; WILLIAMS et al.; 2005). O potencial de personalização de produtos aos usuários e à sua utilização específica é também um incentivo à pesquisa sobre equipamentos de proteção pessoal sob medida para atletas de elite, forças armadas e agentes de segurança pública (BRENNAN-CRADDOCK et al, 2008; HAGUE, 2007).

Um levantamento com 105 fabricantes de equipamentos de manufatura aditiva (impressoras 3D) mostrou que equipamentos industriais/profissionais, produtos de consumo e veículos automotores são os três maiores setores industriais que utilizam a MA (WOHLERS REPORT, 2014 apud GUAN et al., 2015). O mercado mundial para a tecnologia, consistindo de todos os setores produtivos e serviços, era de US\$ 2,2 bilhões em 2012, e é esperado que atinja US\$ 12 bilhões até 2025 (LUX RESEARCH apud GUAN et al., 2015).

Recentes prescrições das primeiras patentes relacionadas a MA, as quais possibilitaram a produção de equipamentos de manufatura aditiva desktop de baixo custo, sobretudo para produção de protótipos, aliada à maior atenção do setor público, da classe política, de investidores privados e da Academia, geraram uma expansão súbita de interesse

sobre o tema nos últimos anos. Do ponto de vista da indústria, no entanto, o ponto mais atrativo que traz maiores vantagem para o setor reside nos processos de MA capazes de oferecer a produção direta de peças para testes de forma, função e montagem, além de ganhos relacionados à viabilidade econômica na produção de peças complexas (DORIS, 2011; GIBSON et al., 2010; GUAN et al., 2015).

Conforme citado anteriormente, existem vários processos de MA atualmente, e de forma a dar uma visão mais geral do campo em questão, os mais importantes e populares são citados. O primeiro processo comercialmente disponível, a estereolitografia (SLA), utiliza uma resina líquida fotocurável que solidifica quando exposta a um feixe laser UV. Outro processo, a modelagem por deposição fundida de material (FDM), forma a peça através da deposição de um polímero viscoso por uma cabeça de extrusão aquecida. Adaptações nessas abordagens criaram novas tecnologias de fabricação do tipo jato de tinta (IJP, do inglês *Inkjet Printing*), por exemplo, a qual gotículas de material polimérico são depositadas e solidificadas pela ação de uma luz UV. Similar a esta última, outro método se vale da deposição de gotículas de aglutinante em uma camada de pó, a partir de uma cabeça de impressora jato de tinta. Outro processo que se utiliza de material em pó é a **sinterização a laser**, baseada na sinterização por uma fonte térmica, no caso, o laser (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011, grifo nosso), processo este foco do trabalho atual e que será abordado a seguir.

2.3.1 Sinterização a Laser

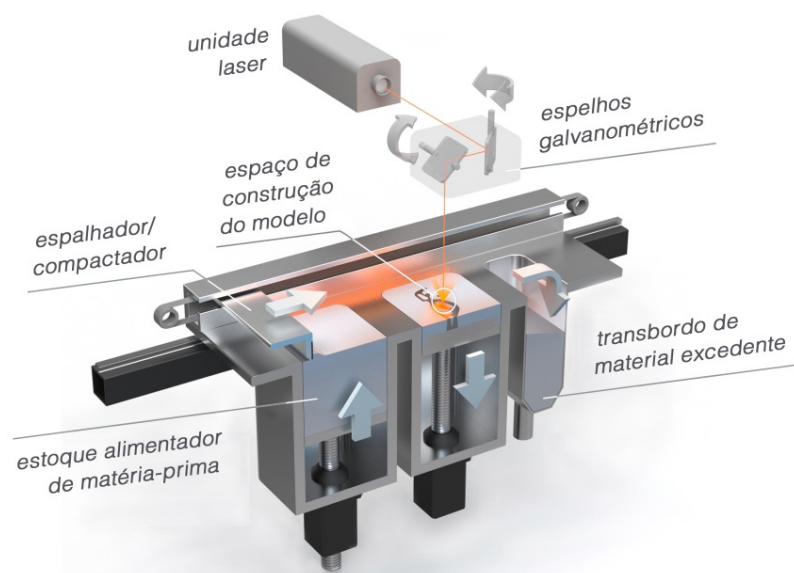
A sinterização seletiva a laser, ou SLS (do termo em inglês *Selective Laser Sintering*), é o processo desenvolvido e patenteado por Carl R. Deckard e seu orientador acadêmico Joseph J. Beaman, durante sua graduação e pós-graduação no curso de Engenharia Mecânica da Universidade do Texas (UT EM) em Austin na década de 80. Este trabalho contou com o patrocínio do Departamento de EM, de administradores da UT, da Incubadora de Tecnologia Austin e da Fundação Nacional de Ciências (NSF) (LINDSTROM, 2012). Deckard e Beaman se uniram para o desenvolvimento da empresa resultante, a *Nova Automation* e posteriormente, DTM Corp. - assim denominada em referência ao termo '*desktop manufacturing*' que vinha sendo utilizado pela mídia em analogia ao termo '*desktop printing*'

- que comercializaria os equipamentos, e que fora posteriormente adquirida pela empresa 3D Systems em 2001.

Em dezembro de 2015, foi criado um conjunto de regras e denominações dos processos de Manufatura Aditiva nas especificações da norma ISO/ASTM 52900, desenvolvida em parceria entre os comitês sobre Manufatura Aditiva ISO/TC 261 e F42 da ASTM. Essa norma estabelece a nomenclatura '**fusão em leito de pó**' (*powder bed fusion*) (RENISHAW, 2017), na qual uma fonte térmica une regiões do leito em pó seletivamente. Sinterização a laser (SL) se constitui em apenas uma das técnicas possíveis dentro desse processo, e a 'sinterização seletiva a laser SLS' designa o processo de SL e os equipamentos comercializados pela empresa 3D Systems (ISO/ASTM, 2015).

Um equipamento comercial de sinterização a laser consiste, em linhas gerais, em um computador de controle, uma câmara de construção do modelo, um estoque alimentador de matéria-prima, um espalhador/compactador, uma região de transbordo de material excedente e uma unidade laser, conforme Figura 21 (KUMAR, 2003).

Figura 21 - Equipamento típico de sinterização a laser



Fonte: adaptado de Concept Laser GmbH, 2016.

O processo se inicia com a deposição de uma fina camada de material em pó sobre a plataforma de construção da peça. Um feixe laser guiado por instruções geradas pelas seções transversais da geometria do modelo virtual CAD é focalizado nessa camada, varrendo

e sinterizando esta seção transversal em particular, transformando-a em uma massa coesa. Após a primeira camada ser sinterizada, uma segunda camada de pó solto é depositada sobre esta, e então o ciclo se repete até que a peça toda tenha sido produzida. Após o término, um período de resfriamento é necessário para permitir que a peça atinja uma temperatura mais baixa uniformemente e possa então ser exposta a temperatura e atmosfera ambientes e ser manuseada.

A forma, a superfície e o tamanho das partículas isoladas são determinantes no comportamento (AMADO et al., 2011; HALDIN; KAMAL, 1977; TRUSS et al., 1980) da fluidez do pó, necessária para que possa ser distribuído pelo leito de trabalho do equipamento de SL. Isso está diretamente ligado ao empacotamento e à densificação do material no espaço de construção, fatores decisivos para efetiva sinterização, acabamento superficial e porosidade da peça sinterizada (BOURELL et al., 2014; SCHMID et al., 2014). O pó, que serviu de suporte durante a construção e não foi sinterizado, fica solto em volta da peça é então removido (KUMAR, 2003; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Todos os demais processos de fusão em leito de pó modificam essas características de alguma forma a fim de otimizar a produtividade do equipamento, para permitir o processamento de diferentes materiais e/ou como forma de evitar características patenteadas (GIBSON et al., 2010).

A norma ISO/ASTM 52900:2015 define: *'fusão, ato de unir duas ou mais unidades de material em uma única unidade de material'* (tradução nossa, grifo do autor), mesmo sem haver temperatura envolvida ou considerar mudança de fase nesse processo. Esse termo pode trazer interpretações equivocadas com relação à denominação ou dinâmica envolvida no processo. A sinterização difere da fusão pelo fato de, nesse último, o material passar do estado sólido para o estado líquido durante o processo. Apesar de esse esclarecimento ser importante do ponto de vista científico, os processos de 'sinterização a laser' trabalham tanto apenas com a sinterização como também com a fusão de materiais, sendo que, o que determina o melhor termo a se aplicar ao processo é o material utilizado. Os primeiros equipamentos desenvolvidos com a finalidade de se produzir protótipos trabalhavam apenas com ABS (acrilonitrila butadieno estireno), e por isso o termo 'sinterização' foi utilizado para dar nome ao processo, já que materiais amorfos não possuem temperatura de fusão (T_m), sendo assim tecnicamente mais correto (LINDSTROM, 2012).

Quando materiais cristalinos e semicristalinos, os quais fundem durante o processo de interação com o laser, passaram a ser também utilizados, o nome *sinterização seletiva a laser* já estava estabelecido e era bem conhecido, e por isso continuou a ser utilizado, apesar de não descrever corretamente o processo envolvido (ISO/ASTM, 2015; LINDSTROM, 2012). Posteriormente essa questão foi parcialmente resolvida com a utilização de novos termos e siglas para os respectivos processos, conforme descrito a seguir. Apesar de ser frequentemente referida de forma equivocada como ‘sinterização de polímero’, essa terminologia tem sido utilizada por muitos autores para descrever a coalescência de polímeros, tendo assim se tornado aceita na literatura (BELLEHUMEUR et al., 1998).

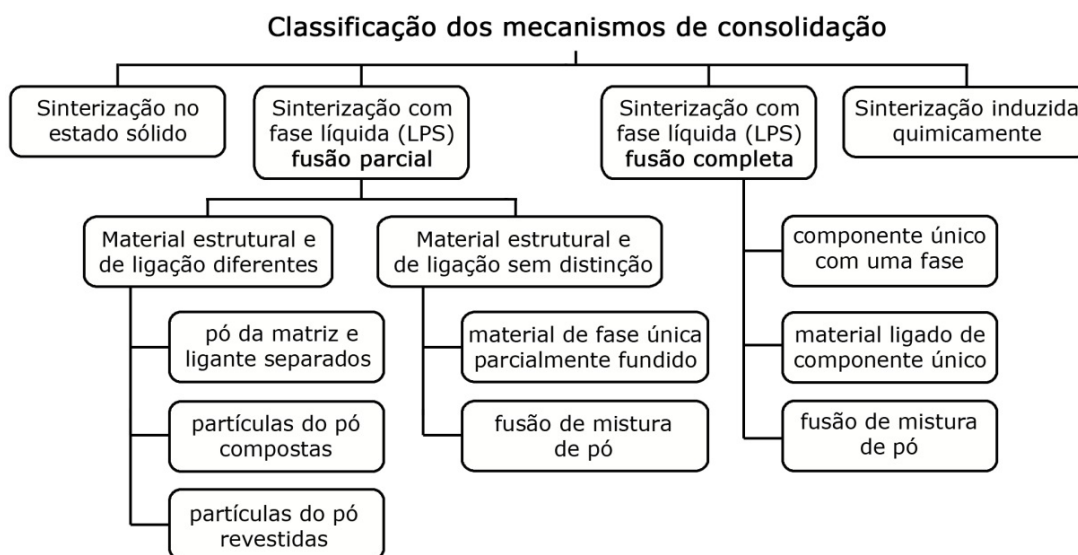
Habitualmente, materiais poliméricos são utilizados no processo devido ao menor custo e maior facilidade de processamento requerido para sinterizá-lo. Para o processamento de materiais cerâmicos e metálicos, é comum a sinterização de um aglutinante polimérico (método indireto), acompanhado da sinterização convencional do compacto verde e infiltração em fornos industriais. É possível também a fusão direta desses materiais com temperatura de fusão mais altas, e assim formar peças sem aglutinante polimérico e necessidade de pós-processamentos em fornos. Por esse motivo, esses processos são denominados ‘fusão seletiva a laser’ (*selective laser melting*, SLM), ‘sinterização direta de metal a laser’ (*direct metal laser sintering*, DMLS) ou ainda ‘re-fusão direta de metal a laser’ (*direct metal laser remelting*, DMLR) quando a fusão completa do material no processo é predominante em relação à sinterização em estado sólido (HEJMADI; McALEA, 1996; KUMAR, 2003; SHELLABEAR; NYRHILÄ, 2004). Essas técnicas representam uma extensão da tecnologia com relação à prototipagem rápida, pois permitem visar também a fabricação direta de peças e ferramental.

Os dois principais fabricantes que utilizam um laser como fonte de energia térmica atuantes no mercado nacional são a 3D Systems e seu processo de sinterização seletiva a laser (SLS) e a alemã EOS GmbH Electro Optical Systems com sua DMLS. Apesar da denominação de seu processo, a EOS não fabrica equipamentos de sinterização; após disputa judicial com a 3D Systems, a empresa alemã comercializa apenas equipamentos que utilizam a fusão em seu processo. Em outros mercados existem empresas que também comercializam equipamentos com sistema de sinterização e fusão a laser de metais e cerâmica além dessas anteriormente citadas, tais como a SLM Solutions, Concept Laser, Phenix Systems entre outras (GIBSON et

al., 2010). A empresa sueca Arcam AB é outra nesta área, no entanto sua tecnologia aplica um feixe de elétrons para fundir (*electron beam melting*, EBM) o material metálico em pó em uma atmosfera a vácuo.

Os processos de fusão em leito de pó apresentam quatro mecanismos diferentes de consolidação do material: sinterização no estado sólido, sinterização por fase líquida com fusão parcial, com fusão completa e união induzida quimicamente. A maioria dos sistemas comerciais utiliza essencialmente sinterização por fase líquida (fusão parcial ou completa), já que quanto mais rápido o processo, mais economicamente competitivo se torna (GIBSON et al., 2010). Uma classificação proposta por Kruth e colaboradores (2007), apresentada na Figura 22, condensa esses mecanismos de consolidação de material. Independentemente da denominação do processo, algum desses mecanismos certamente está sendo utilizado – e com frequência, mais do que apenas um deles – dependendo da constituição do pó e da energia introduzida.

Figura 22 - Classificação dos mecanismos de consolidação

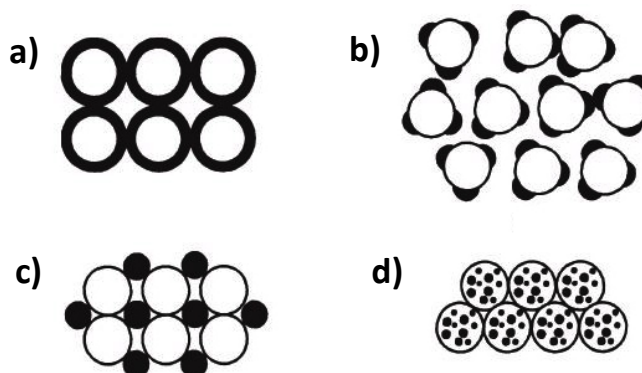


Fonte: adaptada de KRUTH et al., 2007.

Na fusão parcial, o material fundente pode ser diferente daquele que permanece sólido. O primeiro, material de ‘baixo ponto de fusão’, é geralmente chamado de ligante, enquanto o material com ‘alto ponto de fusão’ denomina-se material estrutural. Existem maneiras distintas de se unir esses materiais estruturais e ligantes, constituindo-se assim em

um pó com a mistura de dois componentes, com partícula do pó compósita ou partículas revestidas, conforme Figura 23 (KRUTH et al, 2005).

Figura 23 - Variações da composição da partícula (material estrutural e ligante) para LPS



Regiões mais escuras representam o material ligante com menor ponto de fusão.

(a) partículas revestidas, (b) partícula parcialmente revestida, (c) mistura de dois componentes e (d) partículas compósitas. Fonte: adaptada de LÜ et al., 2001.

É também possível a fusão parcial nos casos nos quais parâmetros da sinterização são ajustados para fundir apenas parcialmente as partículas do material, o qual pode ser de fase única ou um compósito com diferente composição sem, no entanto, a presença de materiais ligante e estrutural claramente distintos. Assim, esse mecanismo de consolidação acontece quando (RAHAMAN, 2015):

- i. o calor fornecido às partículas do pó é insuficiente para fundi-las completamente e apenas uma camada mais extrema é derretida, agindo como um ligante ao se difundir entre núcleos sólidos;
- ii. o material em pó é constituído de múltiplas fases ou compósito de diferentes materiais, mas nenhum dos constituintes pode ser identificado nitidamente como um material ligante;
- iii. se utiliza um material de fase única que possui distribuição granulométrica bimodal, e assim apenas as partículas menores são fundidas.

A fusão completa, terceiro maior mecanismo de consolidação, possui a principal vantagem de produzir produtos com alta densidade (praticamente a densidade teórica) em apenas uma etapa, mas apresenta também desvantagens que requerem controle preciso do

processo. Os altos gradientes de temperatura e densificação que ocorrem durante o processo podem produzir tensões internas ou distorção da peça (AGGARANGSI; BEUTH, 2006; MERCELIS; KRUTH, 2006). Consolidação induzida quimicamente é o quarto maior mecanismo utilizado para polímeros, metais e cerâmicos, no entanto, não é muito usual sua aplicação em equipamentos comerciais (RAHAMAN, 2015).

2.3.2 Parâmetros da sinterização a laser

A aptidão para processar um dado material e as propriedades da peça resultante dependem de quatro critérios principais (GIBSON et al., 2010; GIBSON; SHI, 1997; GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2016):

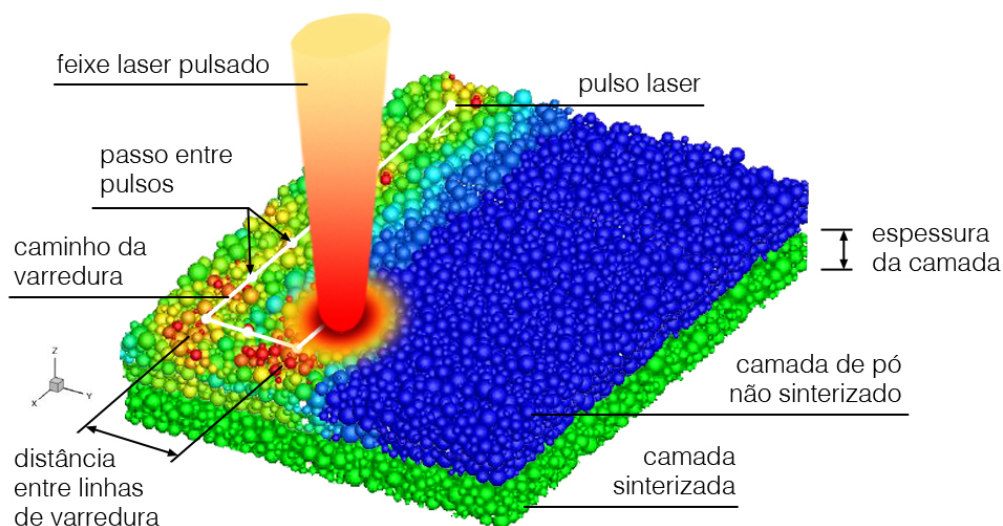
- i. **propriedades físicas do material** (tamanho das partículas, forma das partículas, densidade, distribuição do pó, proporção da mistura, quantidade de aglutinante);
- ii. **propriedades térmicas do material** (temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, temperatura de cristalização, calor específico, condutividade térmica);
- iii. **parâmetros de processo relacionados ao laser**, os quais incluem parâmetros do laser (potência, diâmetro do foco, densidade de potência), parâmetros da varredura (velocidade, distância entre varreduras, estratégia *raster*) e parâmetros de construção (espessura da camada, temperatura da superfície de trabalho e da câmara);
- iv. **comportamento do material** durante o processamento em seu estado em pó e fundido.

Fatores adicionais para alguns sistemas específicos incluem a velocidade de deslocamento do espalhador/compactador, altura de construção e volume da peça, além da orientação de construção da peça, sendo que a maioria dos parâmetros está fortemente interligada e interagem mutuamente. A Figura 24 ilustra alguns desses parâmetros (KUMAR, 2003).

O padrão de varredura do laser é executado de duas maneiras: modo contorno e modo preenchimento. Primeiramente, é traçado o limite da seção a fim de garantir precisão e acabamento ao longo do perímetro, *a posteriori* a parte interna da seção é então preenchida usando uma técnica *raster*. Um espaçamento entre linhas adjacentes da varredura com um

grau de sobreposição suficiente deve ser assegurado a fim de proporcionar melhores propriedades mecânicas da peça produzida (GIBSON et al., 2010; GUAN et al., 2015).

Figura 24 - Diagrama esquemático apresentando alguns parâmetros de processo



Fonte: adaptado de MILLER et al., 1997 apud KUMAR, 2003.

Nos processos de sinterização a laser, a densidade de energia transferida para o material é um fator crucial, o qual deve ser suficiente para consolidar as partículas de pó da camada sendo processada, assim como desta camada com a anterior, garantindo a devida união entre camadas sucessivas. À baixa densidade de energia, a peça formada pode delaminar por falta de união entre as camadas; utilizando-se alta densidade de energia, por outro lado, pode haver vaporização do material criando defeitos e reduzindo a densidade da peça final (EPMA, 2015). Para polímeros, a utilização de alta densidade de energia pode levar à liberação de voláteis durante a varredura do laser, o que indica a degradação do material. Isso implica que a densidade de energia do laser precisa ser ajustada com atenção dentro de uma faixa suficiente para tornar o polímero menos viscoso e coalescer, mas que evite sua degradação (EPMA, 2015; SHAHZAD et al, 2014).

A equação da densidade de energia, um modelo simplificado que estima a quantidade de energia fornecida pelo feixe laser, tem sido utilizada por muitos pesquisadores a fim de correlacionar parâmetros de processamento com a densidade e resistência das peças produzidas (WILLIAMS; DECKARD, 1998). Os dois parâmetros mais importantes do processo

são a potência do laser e a velocidade de varredura do feixe laser (LAKSHMINARAYAN, 1992; NELSON, 1993; SUN, 1991).

Sun (1991) desenvolveu uma relação entre a potência do laser, a velocidade de varredura do feixe laser e a consequente altura de sinterização, na qual, constam dois fatores cruciais: P_{LIMITE} , a potência mínima necessária para induzir a sinterização, e V_{max} , representando a velocidade máxima acima da qual a sinterização não ocorre. Lakshminarayan (1992) desenvolveu o parâmetro da fluência (f), baseado nos resultados apresentados por Sun (1991), combinando a potência, a velocidade de varredura e o diâmetro do foco laser (TIAN et al., 2009; WILLIAMS; DECKARD, 1998). Nelson (1993) expandiu essa relação para descrever a densidade de energia transferida para o material (em kJ/m^2) considerando múltiplas sobreposições de varreduras. Assim, a densidade de energia relacionada com a área, também chamada Número de Andrew (A_n), é definida conforme a Equação 4:

$$A_n = \frac{P}{v \times HS} \quad \text{Equação 4}$$

onde A_n é a densidade de energia relacionada com a área (Número de Andrew); P é a potência do laser; v é a velocidade de varredura do feixe laser; e HS é a distância entre linhas paralelas adjacentes da varredura laser (GIBSON et al., 2010; GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2016; VASQUEZ et al., 2014; WILLIAMS; DECKARD, 1998).

Na sinterização a laser de material em pó, geralmente, a distância entre varreduras é de aproximadamente $100 \mu\text{m}$, ao passo que o diâmetro típico do foco do feixe laser é de cerca de $300 \mu\text{m}$, promovendo múltiplas varreduras do feixe laser sobre um mesmo ponto. Assim, A_n descreve a potência nominal introduzida na superfície do leito de pó pelo feixe laser, independentemente do material sendo processado (GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2016).

Em uma região onde o feixe laser passa, a temperatura do pó é mais alta, e à medida que a distância dessa região aumenta, a temperatura decresce consideravelmente, causando elevados gradientes de temperatura no processo de SL. Devido à alta velocidade de varredura do feixe laser, o material é exposto a grandes mudanças de temperatura, passando por transformações de estados físicos de forma bastante rápida, gerando distorções em sua geometria e tensões térmicas residuais (LIEBISCH; MERKEL, 2016).

Restrições e defeitos observados no processo de sinterização a laser incluem aglomeração do material em pó, trincas por stress térmico, coesão fraca, superfícies irregulares, alta porosidade, baixa resistência mecânica, alta rugosidade superficial e imprecisão dimensional na peça produzida. A rápida solidificação gera stress térmico, o qual causa empenamento, que por sua vez leva a deformação da peça, adesão ruim do suporte e problemas no espalhamento de nova camada de material (EPMA, 2015; KUMAR, 2003).

Alguns parâmetros que influenciam o aparecimento de tensões residuais no processo de SL incluem velocidade e trajetória de varredura do laser, potência do laser, espessura da camada, pré-aquecimento do material e da câmara, espessura da peça e propriedades do material (difusividade, expansão térmica, temperaturas T_g e T_m , entre outras) (MERCCELIS; KRUTH, 2006; VRANCKEN, 2016).

Durante a exposição ao feixe laser, este precisa fornecer apenas a energia suficiente para ultrapassar a transição de fase (para materiais cristalinos), ou diminuir a viscosidade em materiais amorfos, dado que, normalmente, o material é aquecido previamente até próximo à temperatura de início do processo (T_g ou T_m) (GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2016).

Caso a temperatura do leito em pó seja muito baixa, os cantos e as bordas da camada sinterizada tendem a empenar. No melhor dos casos, a peça pode ser construída totalmente, mas com o contraponto de apresentar distorção e/ou deformação. No pior caso, esse empenamento bloqueia o caminho do mecanismo de distribuição do pó, resultando na peça sendo deslocada de sua posição no leito de pó, impedindo que camadas subsequentes sejam varridas pelo laser no local correto da peça sendo construída (McALEA et al., 1998).

Por outro lado, se a temperatura do leito de pó é muito alta, o material em pó que serve de suporte à peça (conhecida como '*powder cake*') endurece, tornando a retirada da peça mais difícil e reduzindo o grau de reciclabilidade deste material não sinterizado. Outro fator causado pelo excesso de calor se refere à ligação de uma camada extra de pó em volta da peça, resultando em baixas precisão e definição (McALEA et al., 1998).

O pó solto em volta da peça construída é afetado tanto por estar na zona de influência do calor do feixe laser como pelo processo de pré-aquecimento, e com isso uma

película porosa extra se forma em volta da peça, alterando sua dimensão. Devido ainda a esses mesmos dois fatores, o material em pó usado no processo, mas não sinterizado, degrada ligeiramente a cada novo ciclo, sendo necessários procedimentos de manuseio e reciclagem apropriados (GUAN et al., 2015).

Conforme demonstrado, as propriedades dos materiais são fatores determinantes no processo de SL. Assim, o último tópico da revisão de literatura versa sobre os materiais poliméricos, os quais são os utilizados no presente trabalho.

2.4 MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA SL

Vários tipos de material têm sido utilizados na fusão em leito de pó, o que constitui uma vantagem quando comparado aos demais processos da tecnologia de MA, uma vez que, propriedades do material e do processo determinam as características da peça resultante. A gama de materiais inclui cera, polímeros, compósitos, nylon-fibra de vidro, metais, ligas, metal-polímero, cerâmicas e cermets. Pós poliméricos foram os primeiros e continuam a ser os mais utilizados materiais na SL, devido à grande disponibilidade em comparação a outras tecnologias de MA, diversificada faixa de propriedades oferecida, viabilidade econômica e facilidade de processamento, sendo usados na fabricação de protótipos e bens de consumo (GUAN et al., 2015; KRUTH et al., 2007). Além disso, grande maioria dos materiais dessa gama pode se associar a um polímero, o qual, com um ponto de fusão mais baixo, serve como ligante na mistura (GOODRIDGE et al., 2012; KRUTH et al., 2003; KUMAR, 2003).

Um feixe laser com alta densidade de potência é vantajoso na sinterização de material polimérico, visto que resulta em maior densidade e resistência à tração da peça, mas atenção deve ser dedicada a evitar exceder o valor crítico que resulta na degradação do polímero (KUMAR, 2003). Apesar deste fator crítico, o processo de fusão em leito de pó de polímeros oferece ainda vantagens adicionais: não requer estruturas de suporte, já que saliências e partes desconectadas são suportadas pelo pó não sinterizado em volta da peça, o que proporciona a possibilidade de empilhamento tridimensional livremente na câmara de construção, aumentando a quantidade de peças produzidas em cada ciclo e a produtividade (GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2016).

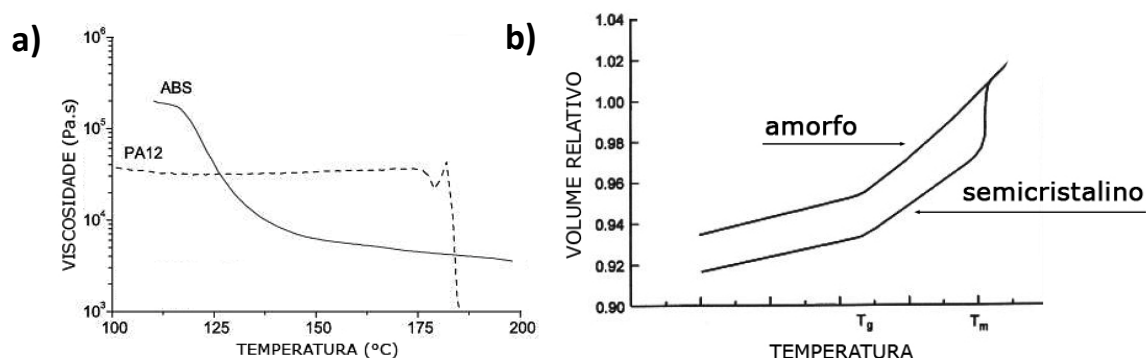
Os materiais apresentam comportamento diferente durante a sinterização, o que nos materiais poliméricos está relacionado com sua estrutura molecular. Polímeros são materiais orgânicos produzidos sinteticamente que consistem de compostos carbônicos que se unem para formar macromoléculas, geralmente, de alto peso molecular (CANEVAROLO, 2010; GIBSON; SHI, 1997). Esses, de acordo com sua estrutura são classificados em termoplásticos ou termofixos. De maneira geral, com o aumento de temperatura, o grupo dos termoplásticos primeiramente passa de uma estrutura rígida (sólida e vítrea) para uma estrutura mais flexível similar ao couro (coriácea) ou elástica (não fluida), se torna menos viscoso e, finalmente, se decompõe. Quanto aos termofixos, o aquecimento pouco altera suas propriedades mecânicas, e caso submetidos a calor extremo, decompõem diretamente sem passar por estes estágios intermediários citados comum aos termoplásticos (DABBAS, 2006; GIBSON; SHI, 1997; HORNSBY; MAXWELL, 1992; SHIRAZI et al., 2015; TRUMPF, 2006).

O grupo dos termoplásticos pode ser ainda subdividido em duas subcategorias, polímeros semicristalinos, os quais possuem as cadeias moleculares organizadas em sua estrutura, e amorfos, cujas cadeias estão dispostas de forma aleatória. A aplicação comercial da sinterização ou fusão a laser concentra-se em um pequeno número de polímeros termoplásticos semicristalinos, principalmente poliamida (PA), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (HDPE) e polieteretercetona (PEEK). Polímeros amorfos, como poliestireno (PS) e policarbonato (PC) (FAN et al., 2005) também podem ser processados usando a sinterização a laser. Cabe aqui destacar que a literatura é consideravelmente mais extensa no que tange a sinterização de polímeros semicristalinos, em especial de PA, o qual é tomado como base para o detalhamento do processo.

Polímeros semicristalinos, tipicamente, possuem temperatura de transição vítrea abaixo ou em torno da temperatura ambiente (-100 °C a 50 °C) e uma nítida temperatura de fusão (T_m) entre 100 °C e 400 °C. Em processos de SL, esses materiais são pré-aquecidos até um ponto próximo (abaixo) da temperatura de fusão e então o feixe laser é aplicado para apenas fundi-lo. São, geralmente, processados por fusão completa, obtendo como resultado maior densidade, melhor acabamento superficial e propriedades mecânicas superiores; porém, exibem maior contração comparados aos polímeros amorfos, sendo mais suscetíveis a empenamento e distorção e, por isso, requerem um controle de temperatura mais uniforme (GIBSON et al., 2010; GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2016; KRUTH et al., 2003).

Devido à mobilidade em suas cadeias, uma vez que estão arranjadas em uma estrutura organizada, a redução na viscosidade após exceder a faixa de fusão é repentina e acentuada (Figura 25a) (NOKEN, 1997 apud DRUMMER et al., 2010; EYERER et al., 1993 apud DRUMMER et al., 2010). Além da variação do módulo elástico e viscosidade, a transição do estado vítreo para o comportamento elástico é também acompanhada por uma marcante alteração do volume específico do material, conforme ilustra o gráfico da Figura 25b. No ponto da T_g , a curva do volume relativo em relação à temperatura é descontinuada para ambos os tipos de polímeros. Próximo da T_m , o volume específico para os semicristalinos muda drasticamente (BEAMAN et al., 1997; GIBSON; SHI, 1997; KRUTH et al., 2007; SHIRAZI et al., 2015).

Figura 25 – Comparativos de viscosidade e volume relativo em relação à temperatura



(a) Viscosidade por temperatura do ABS (amorfo) e PA 12 (semicristalino), (b) comparativo do volume relativo por temperatura entre polímeros amorfos e semicristalinos.

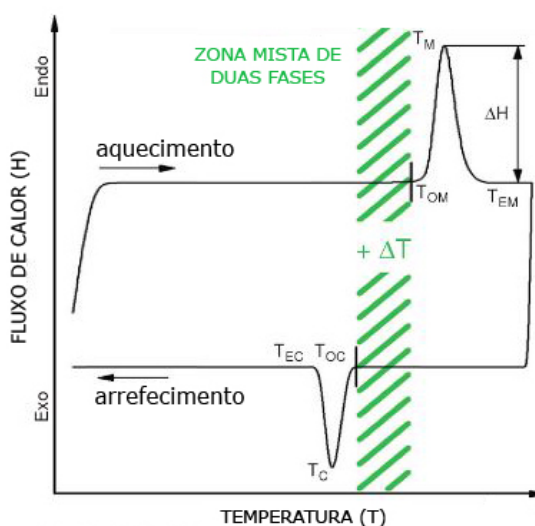
Fontes: adaptados de (a) DRUMMER et al., 2010; (b) BEAMAN et al., 1997.

Devido ao rearranjo das cadeias poliméricas dos polímeros semicristalinos durante o processo de cristalização (resfriamento), menor volume é ocupado gerando problemas de contração e distorção. Quanto maior o gradiente de temperatura no leito do pó, maior será a contração (SENTHILKUMARAN et al., 2009; GOODRIDGE et al., 2012). A fim de minimizar esses inconvenientes, se faz necessário o pré-aquecimento do material em pó até próximo da temperatura inicial da janela de processamento por sinterização a laser. Essa janela é definida como a faixa de temperatura entre o início da fusão do polímero (T_m), durante o ciclo de aquecimento, e a temperatura do início da cristalização (T_c), que ocorre com o resfriamento do material (DRUMMER et al., 2010; SHAHZAD et al., 2014). O ideal é manter a temperatura o mais alto possível dentro desta faixa, contanto que não consolide o pó solto durante o processo, a fim de minimizar a quantidade de energia do laser necessária para consolidação

do pó, minimizar o gradiente térmico entre os pó sinterizado e de suporte, assim como, minimizar ainda a expansão térmica do pó causada pelo laser (DICKENS et al., 1996).

Um termograma de DSC geralmente é utilizado para determinar propriedades térmicas de um material, e com isso obter uma indicação inicial dos parâmetros de processamento além de demonstrar a possibilidade de um material em pó ser processado devidamente por sinterização a laser. A Figura 26 apresenta uma representação da janela de sinterização em um polímero semicristalino.

Figura 26 – Representação esquemática de uma curva de DSC e janela de processamento de SL



Fonte: adaptado de GOODRIDGE; ZIEGELMEIER, 2016.

Polímeros amorfos, por sua vez, possuem uma temperatura de transição vítrea (T_g) próxima dos 100 °C, temperatura na qual a mobilidade molecular aumenta, causando a queda do módulo elástico (TOBOLSKY, 1967). Abaixo da T_g , o polímero se apresenta em estado vítreo e não apresenta mobilidade ao longo da cadeia molecular. Acima dessa temperatura, o polímero se comporta como um líquido altamente viscoso no qual as cadeias vizinhas estão emaranhadas (BICERANO; SEITZ, 1996; SHIRAZI et al., 2015; WISANRAKKIT; GILLHAM, 1990). À medida que a temperatura aumenta, o material passa a ter característica coriácea, elástica e, finalmente, se torna um fluido viscoso sem, no entanto, apresentar claras transições entre esses estados (KRUTH et al., 2007; SCHMIDT et al., 2007; SHIRAZI et al., 2015). Esses materiais se tornam menos viscosos até um dado limite, à medida que a temperatura aumenta, e finalmente degradam, uma vez que não fundem.

Assim, para polímeros amorfos, a janela de processamento se inicia na temperatura de transição vítrea (T_g) (temperatura mínima) e deve aumentar até que o material adquira uma viscosidade suficientemente baixa para que possa coalescer, atentando para não se aproximar em demasia da temperatura de degradação do material.

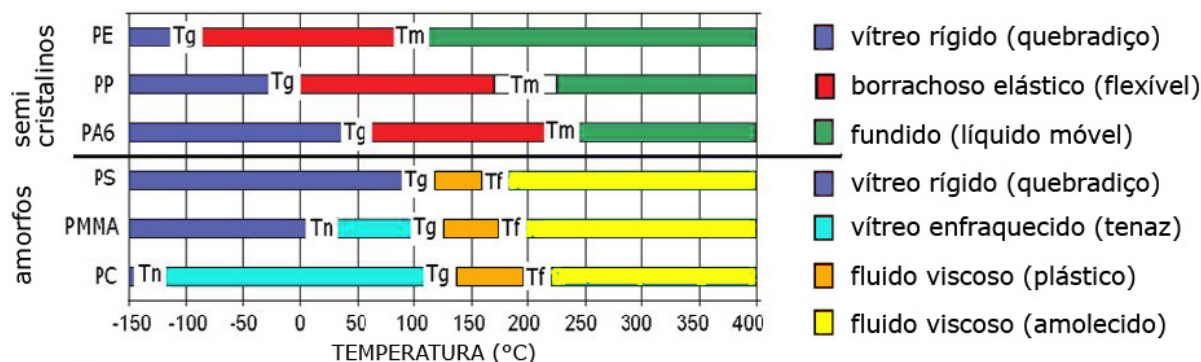
Com a viscosidade fortemente dependente da temperatura (alta energia de ativação para a fluidez viscosa), polímeros amorfos são pré-aquecidos a uma temperatura próxima da T_g e a consolidação se dá com o laser elevando essa temperatura até que o material obtenha baixa viscosidade e possa coalescer sem o auxílio de outros mecanismos (força de cisalhamento e pressão). Uma vez que possuem estrutura molecular organizada aleatoriamente, apresentam-se mais viscosos que polímeros semicristalinos a uma mesma temperatura (BEAMAN et al., 1997). Quando a viscosidade é alta, e conseqüente menor índice de fluidez (*melt flow index*, MFI), à medida que o polímero vai sendo varrido pelo feixe laser e se consolida não há tempo suficiente para a camada sinterizar completamente e promover maior densificação (fechamento dos poros) antes da aplicação da próxima camada. A lenta evolução da densificação da peça solidificada resulta no aprisionamento de ar e subsequente formação de mais e/ou maiores bolhas dentro do fluido viscoso (KONTOPOULOU et al., 2000; VLACHOPOULOS; KONTOPOULOU, 2001).

A Figura 27 aponta a faixa de transição vítrea (ΔT_g) e a faixa de fusão (ΔT_m) para três importantes polímeros semicristalinos, e para três polímeros amorfos indica a faixa de transição vítrea (ΔT_g) e a faixa de temperatura na qual a transição para o comportamento coriáceo acelera (ΔT_f). Essa última faixa não pode ser definida fisicamente com exatidão. É importante citar que os valores da T_g e T_m dependem diretamente do peso molecular do polímero. Isso explica as diferenças existentes no processamento por SL entre materiais com baixo e alto peso molecular (KRUTH et al., 2007; SHIRAZI et al., 2015).

Dadas as características descritas dos polímeros amorfos, o fluxo e a taxa de sinterização serão menores, resultando em um menor grau de consolidação, maior porosidade (menor densidade) e menor resistência mecânica. Porém, possuem a vantagem de sua contração volumétrica durante resfriamento não apresentar grande variação (ver Figura 25b). Esse fato proporciona alta estabilidade dimensional e pouca distorção, o que, em conjunção com as outras propriedades, os torna ideais para serem utilizados na produção de

modelos para produção de moldes em processos como cera perdida e fundição de precisão (KRUTH et al., 2007). Polímeros amorfos como o policarbonato (PC) e o poliestireno (PS) têm sido processados por SL, no entanto, para a produção direta de produtos apenas polímeros semicristalinos se mostram pertinentes atualmente (DRUMMER et al., 2010).

Figura 27 – Comportamento físico-mecânico de polímeros semicristalinos e amorfos



Variedade de comportamentos de um polímero como função de sua temperatura característica: Tn (temperatura de enfraquecimento), Tg (temperatura de transição vítrea), Tf (temperatura de fluidez) e Tm (temperatura de fusão).

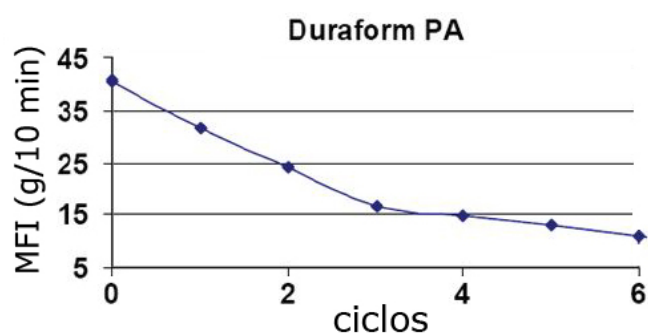
Fonte: adaptado de KRUTH et al., 2007.

A viscosidade de um polímero está diretamente relacionada com seu peso molecular. Uma baixa viscosidade é desejável para uma boa molhabilidade e ligação das cadeias poliméricas, adequada para proporcionar a formação de pescoços, a adesão entre camadas e boa densidade final da peça. No entanto, baixa viscosidade implica em grande contração e precisão dimensional inferior (Figura 25). Outro fator que requer atenção diz respeito à deterioração térmica do polímero em pó, uma vez que o material reciclado possui usabilidade limitada. A longa exposição ao calor leva ao crescimento da cadeia polimérica, ao aumento do peso molecular e declínio do índice de fluidez (Figura 28). Mielicki et al. (2012) investigaram os efeitos do envelhecimento e desgaste do PA 12 em pó e descobriram um aumento de dez vezes na viscosidade após cerca de 20 horas à 174 °C. Outros estudos observaram aumento de 2 a 3 vezes no peso molecular dos materiais em pó usados, compatível com um aumento de viscosidade (BOURELL et al., 2014; DOTCHEV; YUSOFF, 2009; ZARRINGHALAM et al., 2006).

Isso causa condições de consolidação inconstantes que impedem uma sinterização de boa qualidade além de mudança na temperatura de fusão, o que piora em função do tempo

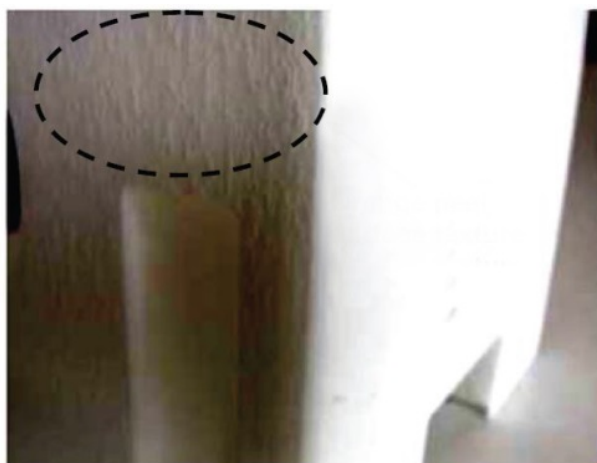
de uso do material. Como resultado dessas características, ocorre a formação de textura irregular na superfície após certo número de ciclos, conhecida como ‘casca de laranja’ (Figura 29) (KRUTH et al., 2007; SCHMID et al., 2014). O desgaste por envelhecimento do material, e resultante alteração no processo de consolidação e propriedades finais do componente produzido, são menores em polímeros amorfos.

Figura 28 - Índice de fluidez em função do número de reutilizações do PA 12



Fonte: adaptado de KRUTH et al., 2007.

Figura 29 – Textura irregular de ‘casca de laranja’



Fonte: adaptado de KRUTH et al., 2007.

Por outro lado, segundo Rimell e Marquis (2000), para a obtenção de peças funcionais com boa resistência mecânica, se faz necessário o uso de polímeros que possuam o maior peso molecular possível. Os autores fizeram experimentos com polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) utilizando um equipamento de sinterização a laser experimental que não promovia o pré-aquecimento do material em pó, e, assim, sinterizava o polímero diretamente da temperatura ambiente. Nesses testes, os autores não lograram

êxito na criação de peças multicamadas devido ao alto grau de contração ocorrido à medida que o material coalescia. Este fato foi ainda exacerbado pela natureza altamente porosa do polímero UHMWPE e fraca compactação do pó no leito. Como resultado, as camadas sinterizadas empenavam e eram atingidas pela próxima passada do espalhador de pó, o que deslocava essas camadas sinterizadas de lugar impedindo que a próxima camada fosse sinterizada corretamente no lugar devido, construindo uma peça distorcida.

No entanto, trabalho subsequente de Goodridge et al. (2010), com o mesmo polímero, utilizando um equipamento comercial que possibilitava o pré-aquecimento do material em pó, obteve sucesso na produção de peças multicamadas. Ao pré-aquecer até uma temperatura próxima à T_m do polímero, utilizar o laser para apenas passá-lo para seu estado fundido e permitir um lento resfriamento após a consolidação, o gradiente termal responsável pelo empenamento foi minimizado.

Experimentos com o UHMWPE demonstraram ainda um outro problema que tem dificultado e até impedido o uso de muitos polímeros. Apesar de peças multicamadas puderem ter sido construídas, a faixa de parâmetros de processo utilizados em combinação para atingir o êxito é extremamente estreita. Uma potência do laser precisa combinada a uma temperatura exata do leito e do pó, e com pequena margem de variação é exigida, ou então as peças resultantes empenam e a construção falha (GOODRIDGE et al., 2012).

O alto peso molecular apresenta dificuldade para se dar forma ao material devido à alta viscosidade envolvida, todavia reduz a contração da peça sinterizada e melhora a precisão dimensional (KRUTH et al., 2007). Assim, deve-se trabalhar com o contrabalanceamento dessas características a fim de se obter as propriedades finais requeridas da peça produzida. Kruth et al. (2007) ainda afirmam que uma faixa ótima de trabalho de peso molecular do material não é controlada facilmente durante a produção do polímero e durante o envelhecimento no processo.

Em conclusão, polímeros semicristalinos e amorfos apresentam propriedades térmicas distintas, as quais determinam os parâmetros de fabricação por sinterização a laser. Especificamente, no caso de polímeros amorfos, verifica-se a ocorrência de um mecanismo de fusão parcial com consolidação por fluxo viscoso (KRUTH et al., 2007; ROSENZWEIG; NARKIS, 1981a; SHIRAZI et al., 2015), o qual é aprofundado a seguir.

2.4.1 Mecanismo de Fluxo Viscoso para Sinterização de Polímero Amorfo

Para polímeros, como já descrito, o mecanismo de fluxo viscoso é considerado o de maior importância (HORNSBY; MAXWELL, 1992; KUCZYNSKI et al., 1970; THÜMMLER; THOMMA, 1967), juntamente com efeitos elásticos (BELLEHUMEUR et al., 1996, 1998; VASQUEZ et al., 2014), dado que a energia de ativação para a difusão de materiais orgânicos é bastante alta (BELLEHUMEUR et al., 1996; NARKIS, 1979). O movimento por fluxo viscoso está diretamente relacionado com a viscosidade, característica intrínseca dos materiais amorfos. Polímeros sinterizados a laser não são aptos a consolidar por mecanismos em estado sólido devido às altas velocidades com as quais o feixe laser é varrido sobre a superfície do pó durante o processo de sinterização, o que não propicia tempo suficiente para que a difusão dos átomos em estado sólido ocorra. Assim, são geralmente consolidados por sinterização com fase líquida e/ou fusão parcial, embora em algumas circunstâncias fusão completa possa também ocorrer (GOODRIDGE et al., 2012).

O processo de sinterização de materiais poliméricos desenrola-se em dois estágios. Primeiro, desenvolvendo interfaces e pontes entre partículas adjacentes, envolvendo a coalescência de partículas, a qual depende da tensão superficial – a força motriz principal do processo (SHULER, 1949) –, da viscosidade e de propriedades do material em pó (SIEGMANN et al., 1986). Em seguida, verifica-se um estágio de contração controlado pela difusão, no qual a densidade aumenta pela eventual eliminação dos poros entre partículas (TADMOR; GOGOS, 1979; VLACHOPOULOS; KONTOPOULOU, 2001). Em contraste com outros processos, tais como moldagem por injeção e extrusão, a sinterização não possui pressão mecânica, dependendo apenas da temperatura, gravidade e forças capilares para prover a força motriz necessária para que ocorra consolidação (GOODRIDGE et al., 2012). Como não há a aplicação de forças de cisalhamento durante a sinterização a laser, o parâmetro de interesse é o valor do platô a baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade de cisalhamento zero (VASQUEZ et al., 2014; VERBELEN et al., 2016).

Um modelo teórico simplificado que descreve os primeiros estágios da sinterização viscosa baseada no fluxo viscoso newtoniano sob a ação da tensão superficial foi formulado por Frenkel (1945), modelo esse que foi posteriormente corrigido por Eshelby (1949) (POKLUDA et al., 1997). Kuczynski et al. (1970) investigou o comportamento da

sinterização de partículas esféricas de polimetilmetacrilato (PMMA) sobre um bloco plano do mesmo material. Narkis (1979) também averiguou o progresso da sinterização de grupos de partículas esféricas de PMMA, no entanto, estas estavam dispostas como uma única camada em uma superfície plana de alumínio. Um resumo da sinterização por fusão e densificação foi apresentado por Throne (1979), e novas alterações no modelo de Frenkel para explicar a viscoelasticidade dos polímeros foi discutida por Lontz (1964) valendo-se de politetrafluoretileno (PTFE) (HORNSBY; MAXWELL, 1992).

Rosenzweig e Narkis (1980, 1981c) fizeram observações fotográficas da coalescência do PS e também do PMMA, cujos dados experimentais mostraram que algumas suposições geométricas de Frenkel não eram válidas. Esse fato os levou a propor uma correção em um novo modelo quantitativo de previsão da variação dimensional de um par de partículas esféricas poliméricas durante a sinterização, o qual considera a formação de um pescoço arredondado (modelo RN [*Rounded Neck*]) (ROSENZWEIG; NARKIS, 1981b). Com essas investigações, os autores puderam também concluir que o mecanismo de sinterização é essencialmente newtoniano, corroborando com o modelo proposto por Frenkel (ROSENZWEIG; NARKIS, 1981c). Desenvolvimentos adicionais de modelos adequados que descrevem efetivamente a sinterização de duas partículas de pó polimérico foram apresentados por Bellehumeur et al. (1996; 1998) e Pokluda et al. (1997).

O modelo viscoso de Frenkel-Eshelby assume que duas partículas esféricas são capazes de fluir e coalescer em função do tempo, com as propriedades motrizes fundamentais sendo a viscosidade e a energia superficial livre. Esse modelo tem sido verificado experimentalmente usando-se polímeros amorfos como PMMA e PS (BELLEHUMEUR et al., 1996). A Figura 30 apresenta o contorno idealizado das partículas.

O comportamento da sinterização de partículas do poliestireno (PS) por coalescência é mostrado na Figura 31, iniciando com duas esferas em contato e finalizando com apenas uma. O pescoço de contato entre as partículas é claramente arredondado, um fato experimental que não havia sido considerado pelo modelo de Frenkel e que fora posteriormente corrigido por Rosenzweig e Narkis (1981b) (ROSENZWEIG; NARKIS, 1980).

Siegmann e colaboradores (1986), que também estudaram o comportamento da coalescência de PS por sinterização. Foram colocadas duas partículas de tamanhos similares

em um forno isotérmico e observadas utilizando-se um microscópio ótico com câmara quente. Nesse trabalho, os autores definiram arbitrariamente um período de coalescência, como sendo o tempo necessário para que o diâmetro do pescoço de sinterização e o diâmetro da partícula possuíssem dimensões aproximadamente iguais. Como resultado, obtiveram para o PS, o tempo de 15 minutos de sinterização a 180 °C e 7 minutos a 200 °C (Figura 32).

Figura 30 – Sequência de sinterização do modelo viscoso de Frenkel-Eshelby

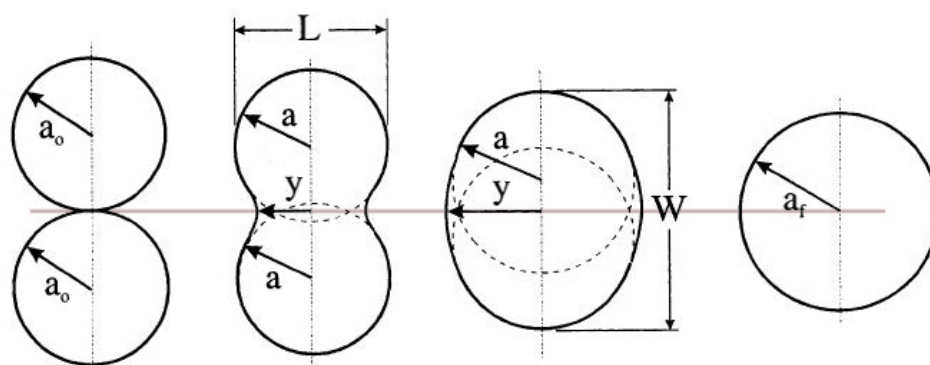


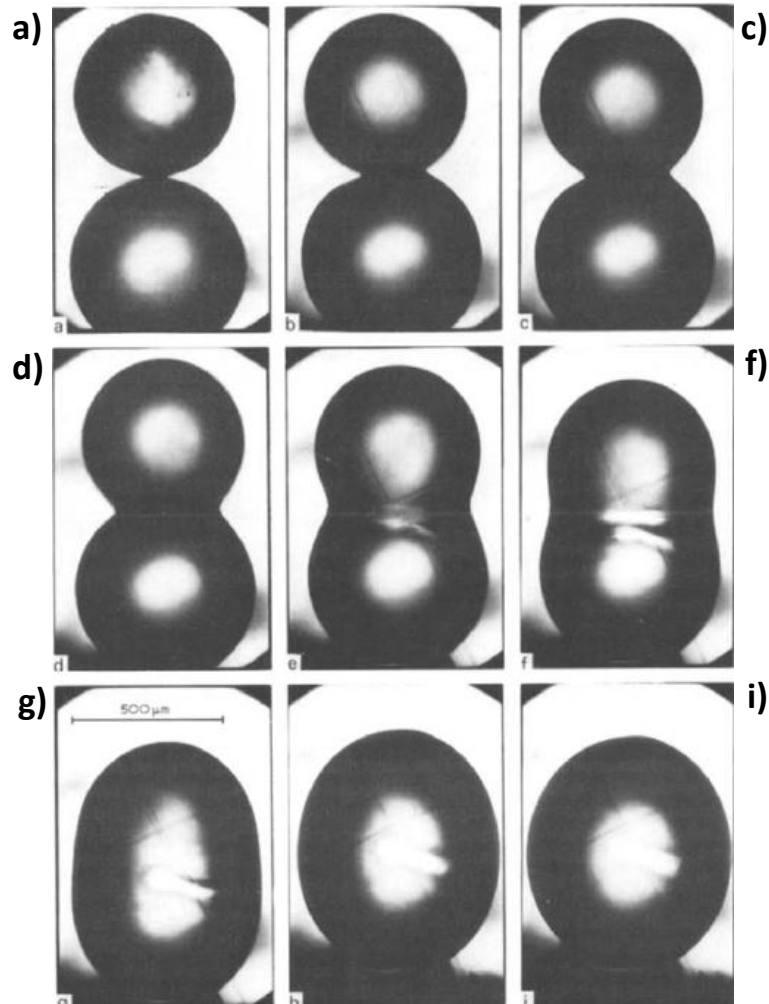
Ilustração esquemática de duas partículas poliméricas, onde a é o raio da partícula, a_0 é o raio inicial da partícula, a_f é o raio final da partícula, y é o raio do pescoço, L é o comprimento e W largura das partículas sinterizadas. Fonte: adaptado de BELLEHUMEUR et al., 1996.

Cabe destacar que os estudos supracitados levam em consideração o fator tempo relacionado ao processo de sinterização realizado em forno. Isso permite entender o mecanismo de consolidação envolvido, porém, no caso do processo envolvendo a manufatura aditiva, o tempo é extremamente exíguo, e por isso, ainda mais crucial. Nesse sentido, como já descrito, as características do processo de sinterização a laser aplicam alta densidade de energia, a altas velocidades, em uma região localizada a fim de se equilibrar esses fatores.

Com a evolução da SL, após os anos 90, diversos pesquisadores desenvolveram trabalhos tratando da sinterização e coalescência de polímeros. Hornsby e Maxwell (1992) investigaram o comportamento de sinterização do polipropileno (PP) e copolímeros com diferentes pesos moleculares; Vlachopoulos e Kontopoulou (2001) o PE e copolímeros EBA (etileno-butil-acrilato) e EVA (etileno acetato de vinila). Siegmann e colaboradores (1986) acompanharam fotograficamente a sinterização do poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) e do polietileno (PE) de diferentes pesos moleculares; Ajoku et al. (2006) o PA 12 (nylon); Schmidt et al. (2007) o polieteretercetona (PEEK); e Ho et al. (2002) o policarbonato (PC). Outros autores investigaram também a sinterização de compósitos PA e PE com

hidroxiapatita (DABBAS, 2006), bem como de blendas poliméricas de PA12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS (LEITE, 2007).

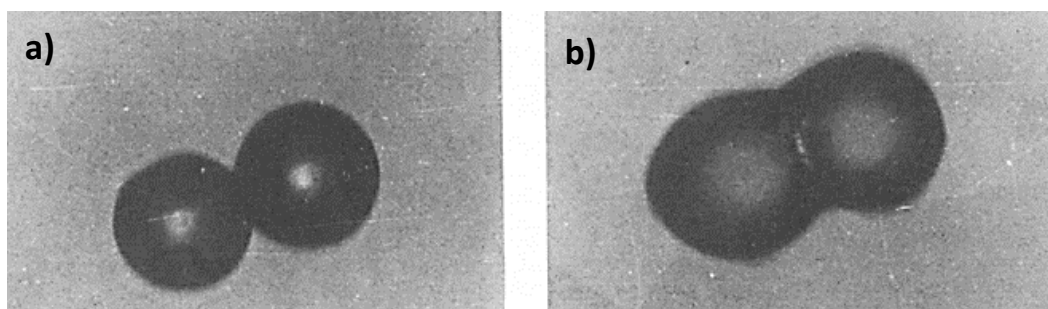
Figura 31 – Progresso da sinterização de partículas esféricas de PS a 180 °C



(a) 0; (b) 8; (c) 14; (d) 20; (e) 32; (f) 41; (g) 55; (h) 69 e (i) 79 min.

Fonte: ROSENZWEIG; NARKIS, 1980.

Figura 32 – Comportamento da coalescência do PS por sinterização

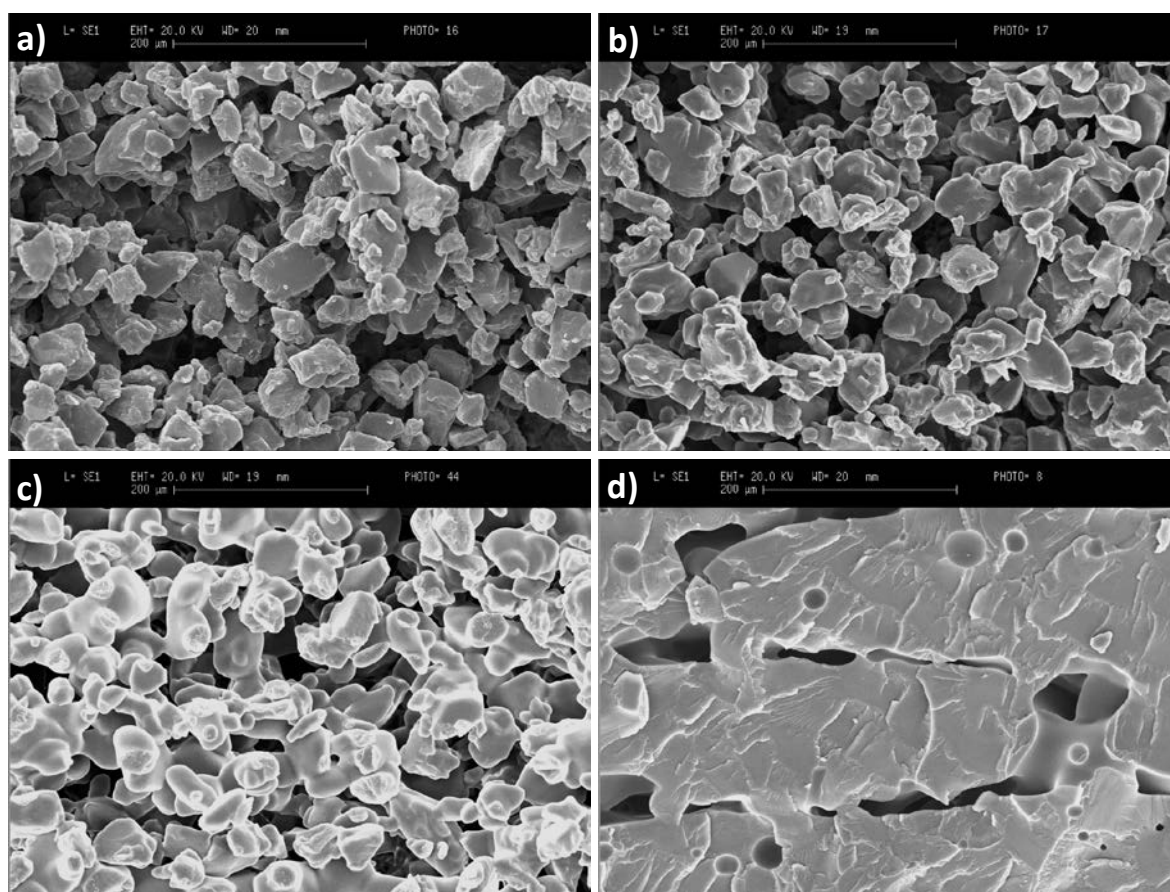


Micrografia ótica de partículas de PS (a) antes e (b) durante sinterização a 200 °C.

Fonte: SIEGMANN et al., 1986.

Especificamente tratando da SL de poliestireno, Ku, Gibson e Cheung (2002) utilizaram o material CastForm da DTM, com temperatura de transição vítrea de 89,8 °C. Amostras sinterizadas a laser (Figura 33) foram produzidas no equipamento Sinterstation 2000 sob uma faixa de potência de laser entre 5 e 31 W, temperatura da área de construção da peça de 85,8 °C, velocidade de varredura do feixe laser de 100 m/min e espaçamento entre linhas de varredura do laser de 0,15 mm. A espessura da camada de pó também foi de 0,15 mm. Amostras de diferentes tamanhos foram preparadas com variações da densidade de energia para estudos da microestrutura e infiltração. A densidade de energia padrão recomendada pela DTM para sinterização é cerca de 0,05 J/mm². A densidade de energia usada variou de 0,02 a 0,12 J/mm², no entanto, foi observada a liberação de voláteis durante a sinterização a altas densidades de energia indicando a degradação do material. Visto que o material utilizado é similar, o referido estudo constitui base para elaboração dos métodos de pesquisa, bem como para discussão dos resultados do presente trabalho.

Figura 33 – MEV da seção transversal de corpos de prova sinterizados de CastForm (PS)

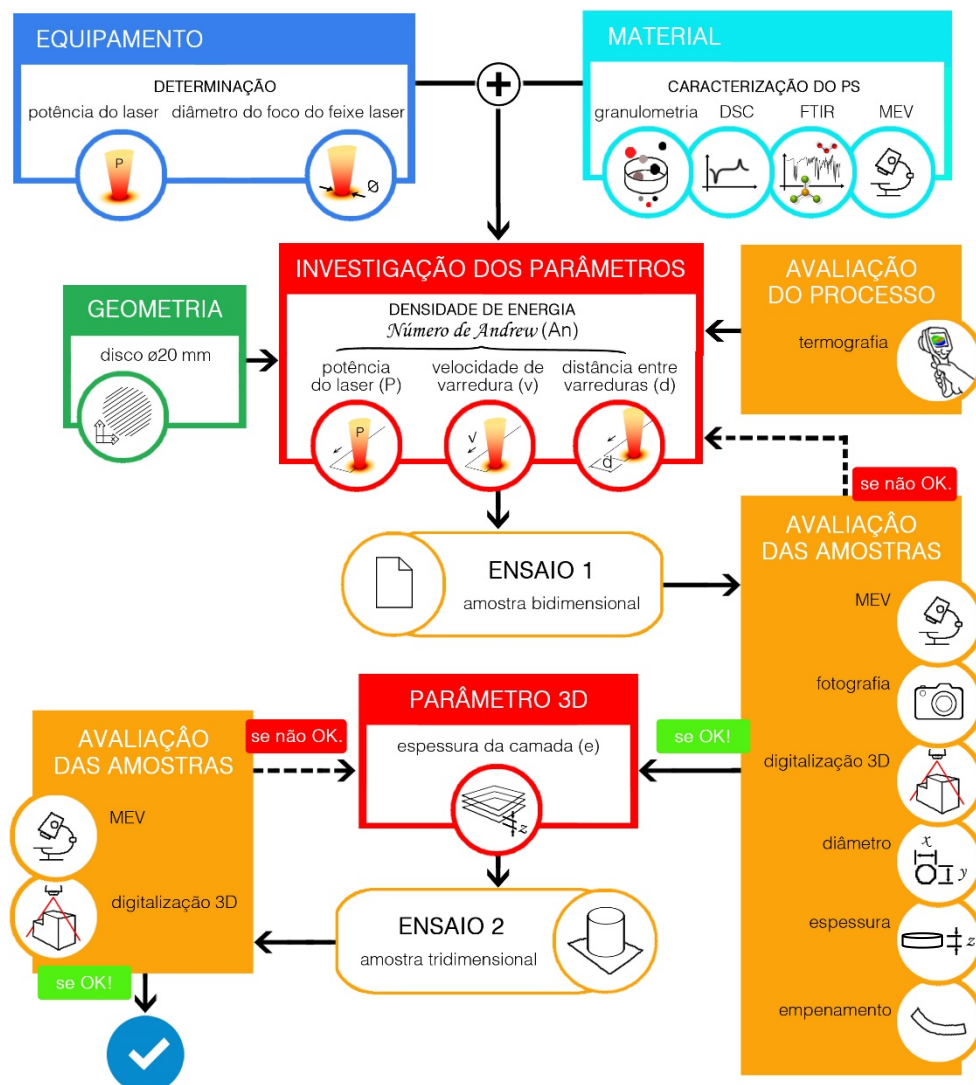


Amostras preparadas a diferentes densidades de energia: (a) 0,02; (b) 0,03; (c) 0,05 e (d) 0,12 J/mm².
Fonte: KU et al., 2002.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada consistiu na caracterização do material a ser utilizado nos ensaios, os quais foram realizados utilizando-se um equipamento de gravação e corte a laser. Em paralelo, houve a determinação de características do equipamento cruciais para a investigação dos parâmetros de sinterização, a saber, a potência e o diâmetro do foco do feixe laser. Essa determinação permitiu a investigação dos parâmetros para a sinterização a laser do material polimérico, a potência do laser, a velocidade de varredura e o espaçamento entre linhas de varredura do feixe sobre o leito de material em pó. Posteriormente, foi feita a avaliação das amostras resultantes dos ensaios bi e tridimensionais, conforme ilustra o fluxograma da Figura 34. Na sequência são descritos os ensaios executados, bem como características técnicas do equipamento disponível e do material utilizado.

Figura 34 – Fluxograma da metodologia empregada



3.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE CONSUMO

O material utilizado para a realização de ensaios foi o PS 200 (poliestireno 200), um polímero termoplástico amorfo não esférico produzido especificamente para aplicação em SL, especialmente para confecção de modelos a serem utilizados no processo de fundição por cera perdida. Este material é otimizado para uso nos equipamentos *Sinterstation* da empresa 3D Systems e é fornecido pela ALM (*Advanced Laser Materials*), principal fornecedora de materiais de alto desempenho para a indústria de manufatura aditiva. De acordo com sua ficha de informações técnicas (MATWEB, 2016), o material possui temperatura de transição vítrea (T_g) de 89,0 °C e pode ser infiltrado com cera (*Red Wax #2-D504*) com temperatura de fusão (T_m) maior ou igual a 63,0 °C.

Os materiais em pó utilizados para a SL são, em sua maioria, importados, possuindo preço elevado para aquisição. Nesse trabalho, é proposto o uso do material de custo mais acessível no mercado internacional, também devido à facilidade de processamento. O material foi fornecido por colaboradores da *startup* Printup 3D, atualmente, graduada na Incubadora Tecnológica Hestia da UFRGS.

Para estudar o processamento, o material selecionado foi caracterizado. Primeiramente, o PS em pó foi submetido à análise granulométrica, a qual foi realizada por difração de luz laser pelo analisador de tamanho de partícula modelo CILAS 1180, equipamento disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS). A amostra foi dispersa em água e utilizou-se ultrassom por 60 segundos. Em seguida, o pó foi observado através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000, no LdSM/UFRGS para verificação da forma das partículas. Essa combinação de ensaios, granulometria e MEV, é importante visto que o tamanho, forma e superfície das partículas são determinantes para o comportamento do pó no processo de sinterização.

Posteriormente, foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para análise térmica do PS. As curvas do termograma foram obtidas em um equipamento NETZSCH DSC 404 F1 do LACER/UFRGS, utilizando-se razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e massas das amostras da ordem de 13 mg com precisão de $\pm 1 \mu\text{g}$. O primeiro ensaio teve por objetivo a obtenção dos valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e do ponto de degradação do PS, assim, a temperatura foi elevada até o máximo de 900 °C. No

segundo, foi programado um aquecimento a partir da temperatura ambiente até 370 °C, seguida de um resfriamento controlado até 50 °C, um novo aquecimento até 370 °C e, por fim, um resfriamento até a temperatura ambiente.

Com o objetivo de se certificar do valor da Tg obtido no primeiro ensaio, assim como verificar o comportamento do polímero dentro da faixa da janela de processamento do material durante sinterização, um terceiro ensaio foi feito. O primeiro ciclo serviu para limpeza do histórico térmico de fabricação do material, aquecendo a partir da temperatura ambiente até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguido de resfriamento controlado até temperatura ambiente (25 °C), novo aquecimento até 200 °C e resfriamento de volta até temperatura ambiente.

Para a caracterização adicional do material polimérico, foi executada ainda uma análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared*) a fim de investigar a composição do polímero, e assim avaliar a presença de algum aditivo ou carga. Finalizando esta etapa de caracterização, para verificar as temperaturas envolvidas no processo e relacioná-las aos dados fornecidos pelo fabricante do material e referências, foi utilizado um termógrafo. Esse conjunto de ensaios apresenta um panorama mais completo do provável comportamento do material durante o processo de sinterização, auxiliando na tomada de decisões com relação aos parâmetros a serem utilizados, bem como na discussão dos resultados.

3.2 EQUIPAMENTO DE GRAVAÇÃO E CORTE A LASER

O equipamento disponível no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM/UFRGS) é uma máquina gravação e corte a laser modelo Mira 3007, de fabricação nacional pela empresa Automatisa. A Figura 35 apresenta algumas características desse equipamento.

O equipamento em questão trata-se de um sistema galvanométrico (conforme já apresentado na Figura 11), com velocidade máxima de 500 m/min. Esta máquina está equipada com um canhão laser de CO₂ do tipo metálico selado modelo Synrad firestar t60, operado em regime pulsado com refrigeração por *chiller* (água desmineralizada e aditivos).

Algumas características técnicas importantes do feixe laser são: diâmetro da cintura do feixe $2,2 \pm 0,2$ mm (na saída, antes da lente focalizadora), comprimento de onda entre 10,57 e 10,63 μm e potência nominal de 60 W (SYNRAD, 2011b).

Figura 35 - Equipamento Mira 3007



Fonte: adaptado de AUTOMATISA, 2010.

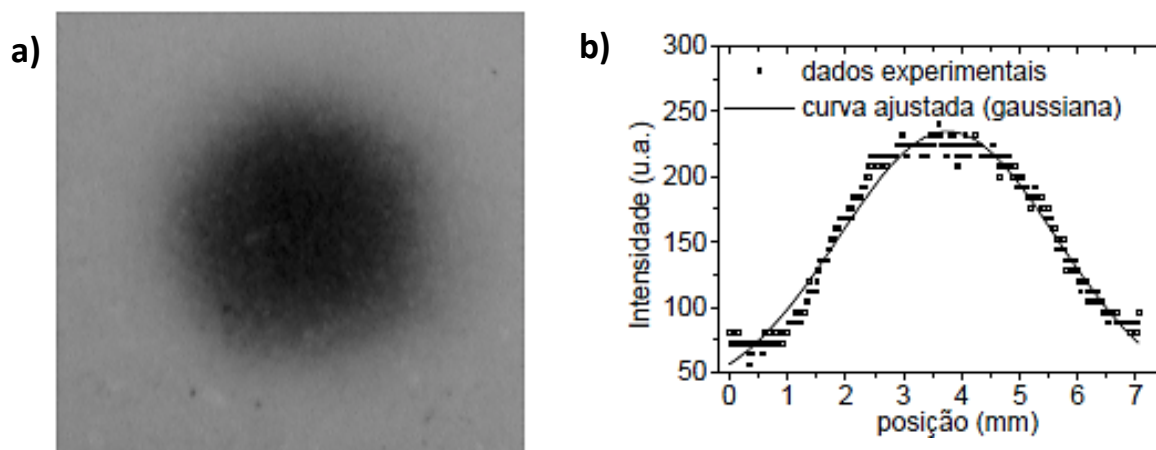
Devido à degradação química do meio ativo, é natural e esperado o declínio da potência efetiva de trabalho fornecida pelo laser (FENDRICH, 2007). Assim, já que este equipamento está em uso desde agosto de 2009, foi efetuada a medição da potência real, com a utilização de um sensor de potência analógico, modelo Lasercraft P-100 (Macken Instruments, Inc.). Esse dispositivo é um calorímetro dotado de um cabeçote de carbono que obtém a potência do laser a partir de uma exposição de 20 segundos.

Entre duas lentes F-theta ($f\theta$) disponíveis, foi selecionada a lente com área de trabalho de 100 por 100 mm. A seleção ocorreu considerando que essa possui a menor distância focal, mantendo-se a mesa de trabalho mais próxima da lente e, assim, um curso maior para a descida da mesa durante a construção de uma peça.

Para avaliar a densidade de potência, faz-se necessária a determinação do diâmetro do feixe, o que foi realizado valendo-se do princípio utilizado por Macedo (2003), que consiste em analisar a incidência do laser, a uma baixa potência durante um tempo de exposição suficiente, que efetue uma marcação em um papel termossensível. Como

referência, a autora relata a utilização de uma potência de 3 W por 4 segundos. A marcação do feixe registrado no papel deve ser digitalizada em um escâner 2D convencional. Valendo-se do gradiente de tons de cinza da mancha produzida no papel exposto à radiação laser, e atribuindo-lhe valores de intensidade entre 0 (mais claro) e 1 (mais escuro), pode-se determinar a distribuição de energia de seu perfil, a qual é posteriormente ajustada por uma função gaussiana (MACEDO, 2003). No gráfico dessa função, o diâmetro do feixe laser é determinado pela largura da curva gaussiana entre dois pontos cuja intensidade decai para $1/e^2$, ou seja, aproximadamente 13,5% de seu valor máximo (ZEMAX, 2016). A Figura 36 apresenta uma fotografia do papel marcado pelo feixe laser (a) e o perfil de distribuição de energia (tons de cinza) após ajuste da curva gaussiana (b). Este procedimento se faz necessário a fim de se determinar as distâncias mínima e máxima de varredura do feixe laser durante a sinterização, e com isso, calcular a densidade de energia (A_n) aplicada no processo utilizando a Equação 4 (Número de Andrew).

Figura 36 - Método para determinação do diâmetro do feixe laser



(a) Fotografia do papel marcado pelo feixe laser; (b) perfil de distribuição do feixe ajustado à função gaussiana. Fonte: MACEDO, 2003.

3.3 PARÂMETROS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO A LASER

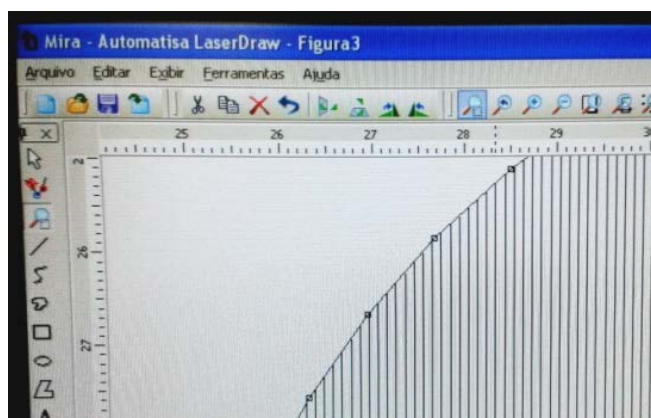
Conforme verificado na revisão de literatura, os principais parâmetros a serem determinados são a potência do laser, a velocidade de varredura e o espaçamento entre linhas de varredura do feixe laser sobre o leito de material em pó. Assim, os ensaios foram delineados buscando a determinação dos melhores parâmetros para sinterização.

3.3.1 Ensaios de Sinterização de Camada Bidimensional (2D)

Inicialmente, os ensaios foram realizados com a distância entre linhas de varredura do feixe laser fixa em 0,1 mm, variando-se a potência e a velocidade de varredura. A potência foi variada entre 10 W e 40 W, com incrementos de 5 W. Esta faixa foi escolhida devido aos resultados das medições realizadas no feixe de laser (os resultados são apresentados no capítulo 4.2). A faixa de velocidades oscilou para cada potência ensaiada. Para todos os casos, a velocidade foi variada com incrementos de 20 m/min, partindo-se da mínima possível, quando a amostra obtida se apresentava visualmente deformada. Os ensaios foram conduzidos até a velocidade máxima possível, quando o material em pó deixava de ser sinterizado devidamente, criando amostras quebradiças e que não formavam um corpo único coeso, conforme relatado por Sun (1991), a saber, V_{max} , representando a velocidade máxima acima da qual a sinterização não ocorre. Na maioria dos casos, a velocidade máxima do ensaio foi restringida pelo limite do equipamento, de 500 m/min.

A geometria utilizada foi um círculo preenchido (disco), com 20 mm de diâmetro, em um arquivo vetorial gerado pelo próprio software controlador da máquina, *LaserDraw*. A estratégia de varredura de construção consistiu de linhas paralelas com 0,1 mm de distância, apresentadas na Figura 37 de forma ampliada para melhor visualização.

Figura 37 - Geometria utilizada para confecção das amostras por sinterização



Em contato com a fabricante de equipamento EOS (América do Norte), recebeu-se sugestões para alguns parâmetros de referência, tais como potência de 6 a 8 W e espaçamento entre varreduras do feixe laser de 0,1 mm, embora esse último dependa do diâmetro do foco do feixe laser. Foi sugerido ainda espessura de camada de 0,127 mm,

considerando as características da mesa de trabalho e o controle de calor do processo, para evitar o empenamento das peças.

Visto que a espessura de camada não é um parâmetro absoluto, ou seja, é dependente e consequência da configuração de outros parâmetros, o valor de referência foi buscado investigando as outras variáveis do processo. Assim, as variáveis estudadas consistiram na combinação entre os parâmetros de espaçamento entre linhas de varredura, a potência do laser e a velocidade de varredura, as quais determinam a densidade de energia transferida para o material e permitem a devida consolidação do pó em uma camada. Foram utilizados ainda dados teóricos adquiridos através de metodologias de outros autores (CIDADE, 2012; KU et al., 2002; LEITE, 2007; MACEDO, 2003; ROSENZWEIG; NARKIS, 1980; SHAHZAD et al., 2014; SIEGMANN et al., 1986; TIAN et al., 2009) para dar início à investigação dos parâmetros de processamento.

3.3.2 Avaliação das Amostras Bidimensionais

Foram utilizados métodos qualitativos e quantitativos para análise dos corpos de prova produzidos pela abordagem proposta. As amostras obtidas foram pesadas na balança de precisão Quimis Q510L210C. Após uma avaliação visual, foram escolhidas as que apresentavam melhor integridade física e geométrica para aprofundamento da análise. O Número de Andrew (Equação 4, pág. 59) foi calculado a partir dos parâmetros utilizados para sinterização das amostras. Os resultados obtidos foram comparados ao valor de referência de densidade de energia recomendado pela DTM, $A_n = 0,05 \text{ J/mm}^2$ (KU et al., 2002).

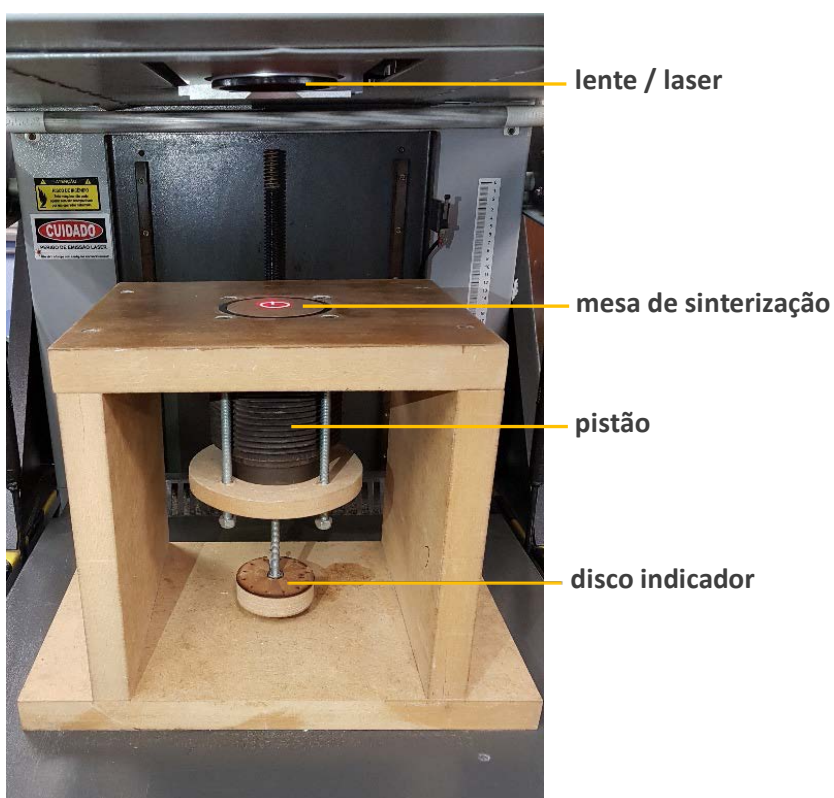
Após as avaliações, foram escolhidas as amostras que apresentaram os melhores resultados para serem submetidas à análise por MEV. Foi utilizado o equipamento da marca Hitachi, modelo TM3000, disponível no LdSM/UFRGS, a fim de se verificar a coalescência do material ocorrida durante o processo de sinterização. Como referência para os resultados obtidos, foi analisada por MEV uma amostra fraturada de uma peça de poliestireno (PS) produzida pelo processo de sinterização a laser (SL) por um equipamento comercial chinês, Hust-Wuhan Binhu Mechanical & Electrical Co., Ltd., cujo modelo HRPS-IV produz peças e protótipos de poliestireno (PS), areia de fundição e cerâmica.

Posteriormente, foram medidos os diâmetros das amostras valendo-se de fotografias e do *software ImageJ*. Com a mesma técnica, foi averiguada a deformação no plano *x-y*, buscando determinar os parâmetros que geram a amostra mais circular. Para determinar a deformação no eixo *z*, ou seja, o empenamento das amostras, utilizou-se a digitalização tridimensional. Para tanto, foram empregados o scanner Digimill 3D e o *software* Geomagic Qualify. Ainda via digitalização 3D, foi estimada a espessura das amostras.

3.4 ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO MULTICAMADAS (3D)

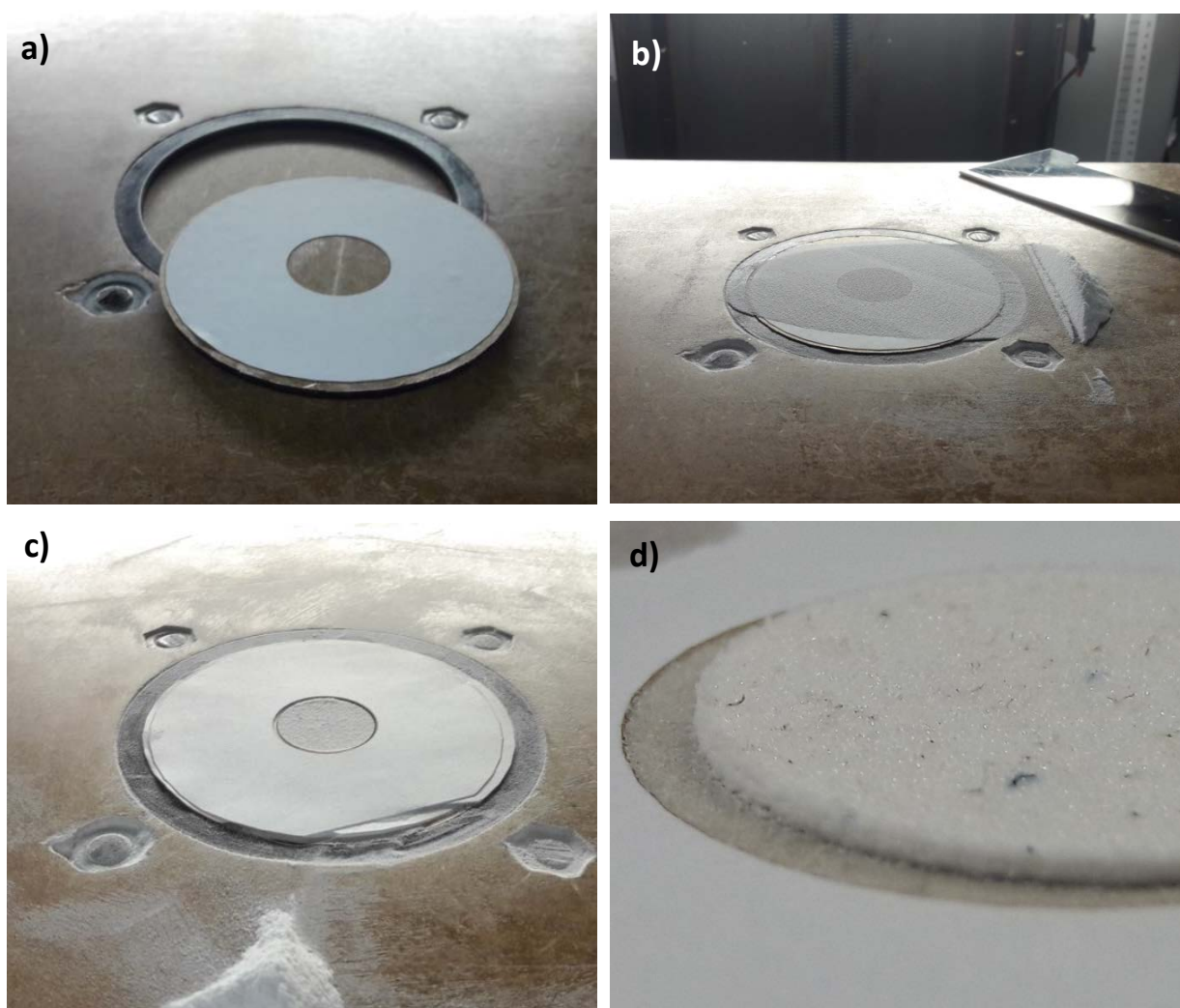
Uma vez determinados os parâmetros para o devido processamento do material polimérico, foram executados ensaios de sinterização camada sobre camada. Para tanto, foi utilizado um dispositivo que permite a variação de altura da mesa, o qual já havia sido desenvolvido pela equipe do LdSM. O dispositivo possui um pistão montado em uma estrutura de MDF retificado, cujo controle de subida e descida é feito por um fuso, e um disco indicador graduado permite o controle da altura (eixo *z*) a cada 0,05 mm (Figura 38). Assim, após a descida do pistão, uma nova camada de pó é espalhada com o auxílio de uma régua acrílica.

Figura 38 – Dispositivo para variação de altura (eixo *z*) da mesa de sinterização



Nesses ensaios, foi verificada a capacidade do laser em consolidar duas camadas empilhadas devidamente. Vale lembrar que a densidade de potência incidente deve unir as partículas lateralmente (no plano xy) e também verticalmente (eixo z) de forma a obter uma peça coesa e com baixa porosidade. Contudo, vale frisar que demasiada energia pode causar fissuras, empenamento, ou mesmo, degradar o material polimérico. Uma vez possível a união de duas camadas, novos ensaios com múltiplas camadas foram realizados (Figura 39).

Figura 39 – Processo de sinterização com múltiplas camadas (passo a passo)



(a) base removível com fita dupla face; (b) camada de pó espalhada sobre a base e régua acrílica espalhadora (ao fundo à direita); (c) camadas sinterizadas e (d) ampliação para visualização da altura da amostra com cinco camadas.

A Figura 39a mostra uma base removível de MDF (cortada a laser) com a aplicação de fita dupla face, a qual garante a fixação da amostra na mesa, e, em volta, um disco branco

adesivo de 0,1 mm de espessura (cortado a laser), que tem a finalidade de diminuir a quantidade de pó necessária para se preencher uma camada. A Figura 39b mostra uma camada de pó espalhada sobre a base removível, já inserida na mesa elevatória, e a régua acrílica (ao fundo à direita) utilizada para a distribuição do poliestireno em pó. A Figura 39c exibe, ao centro, uma amostra sinterizada. A Figura 39d exibe uma amostra sinterizada com cinco camadas, na qual quatro discos de papel adesivo foram retirados para melhor visualização da altura da amostra.

3.4.1 Avaliação das Amostras Tridimensionais

As amostras obtidas nos ensaios de sinterização multicamadas foram submetidas à análise por MEV, a fim de se verificar a coalescência do material, principalmente quanto à união entre camadas. Foram ainda verificadas as espessuras dessas amostras por meio da digitalização tridimensional.

Por fim, conforme o procedimento descrito acima, foi sinterizada uma amostra com cem camadas, a qual foi digitalizada tridimensionalmente para avaliação. Utilizando o *software* Geomagic Qualify, o modelo 3D obtido foi comparado a um cilindro de referência com diâmetro de 20 mm (diâmetro dos discos sinterizados). Assim, fez-se uma análise dimensional computando os erros do processo proposto.

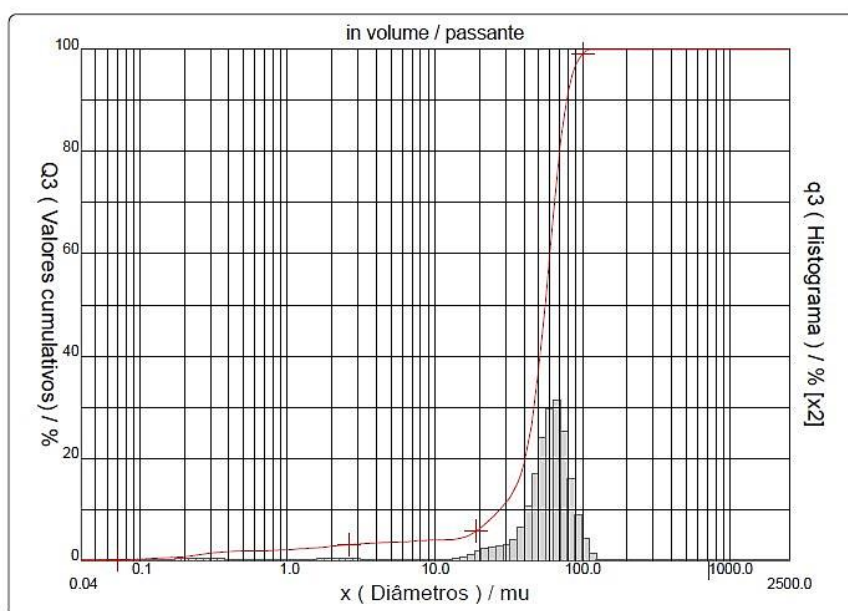
4 RESULTADOS

São apresentadas nesse capítulo resultados da caracterização do material e medições do feixe laser. Em seguida, os ensaios executados com parâmetros para sinterização a laser e, por fim, são apresentados resultados da caracterização das amostras resultantes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

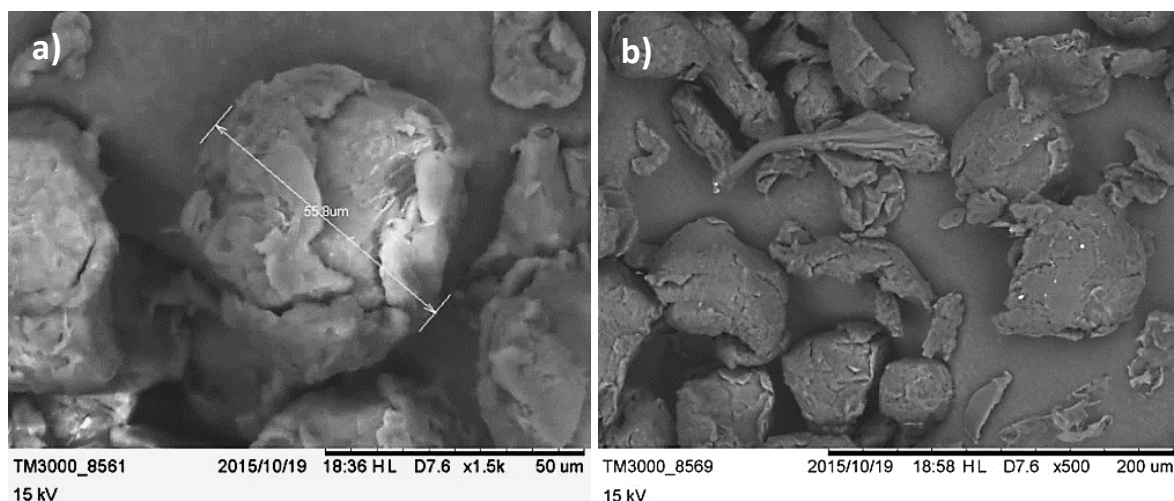
O resultado da análise da distribuição de tamanhos das partículas de uma amostragem realizada pelo analisador CILAS 1180 é apresentado na Figura 40. Neste gráfico, é possível constatar uma faixa de diâmetros menores que $27,4 \mu\text{m}$ (10%) presente na amostra. O diâmetro médio de partícula foi de $54,3 \mu\text{m}$, enquanto que o diâmetro a 90% foi de $77,9 \mu\text{m}$. Na sequência desse ensaio, buscou-se observar a morfologia das partículas em microscópio eletrônico de varredura.

Figura 40 – Análise granulométrica do PS 200



O formato irregular das partículas, descritas pelo fornecedor (não esféricas, com superfície áspera), pôde ser observado no MEV (Figura 41). Cabe destacar que as características morfológicas influenciam na distribuição do pó sobre o leito e no processo de sinterização.

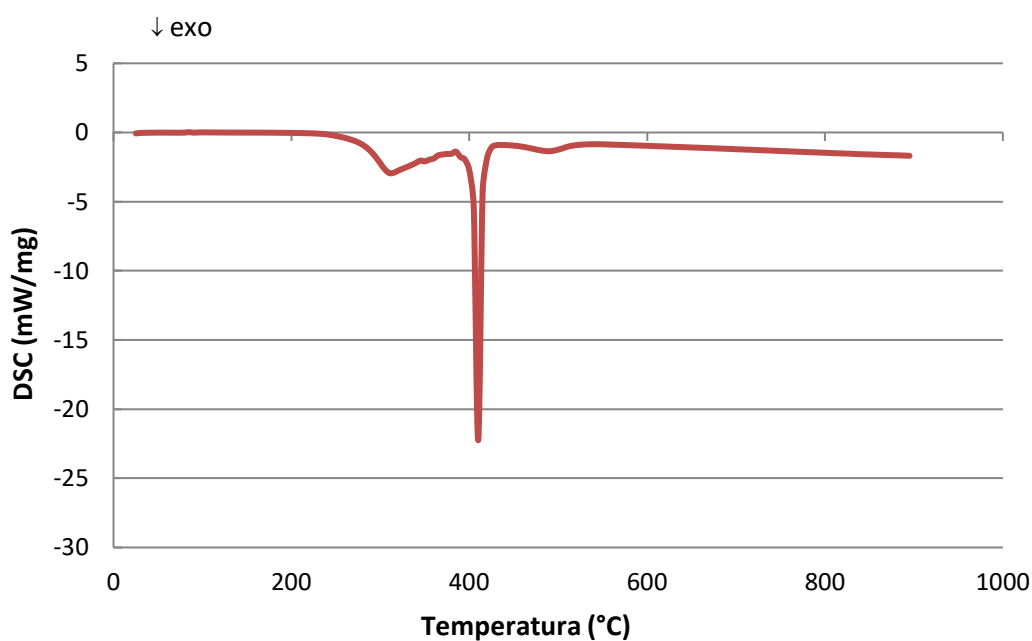
Figura 41 - MEV da amostra de PS 200 demonstrando morfologia das partículas



(a) Visualização de uma partícula de tamanho médio. (b) Menor aumento para visualização da morfologia de partículas menores.

Na análise térmica, o primeiro ensaio de DSC realizado (até 900 °C) demonstrou uma queda brusca exotérmica com pico em 410 °C (Figura 42). Nesse ponto ocorreu a degradação do PS, decorrente de sua despolimerização, o que ocorre próximo aos 429 °C conforme Schlemmer et al. (2010).

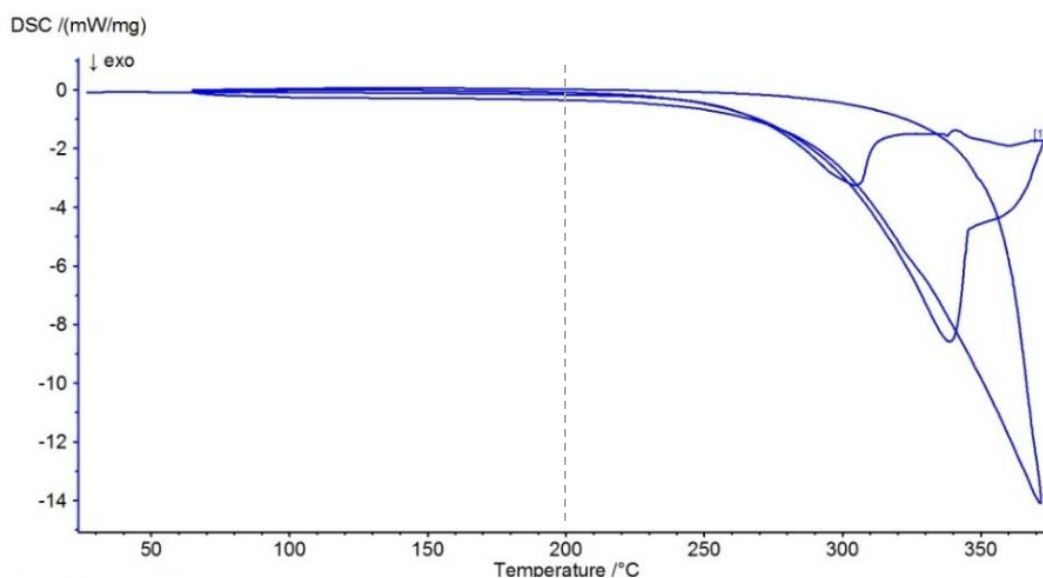
Figura 42 – Termograma de DSC do PS 200 até 900 °C



No intuito de verificar o comportamento do material em um segundo ciclo de aquecimento, foi realizado um novo ensaio de DSC (Figura 43). Para este novo ensaio, a

temperatura máxima foi de 370 °C. Observou-se o início da degradação no primeiro ciclo e o aumento dessa no segundo ciclo de aquecimento. Os resultados indicam que o material deve ser processado em temperaturas abaixo de 200 °C.

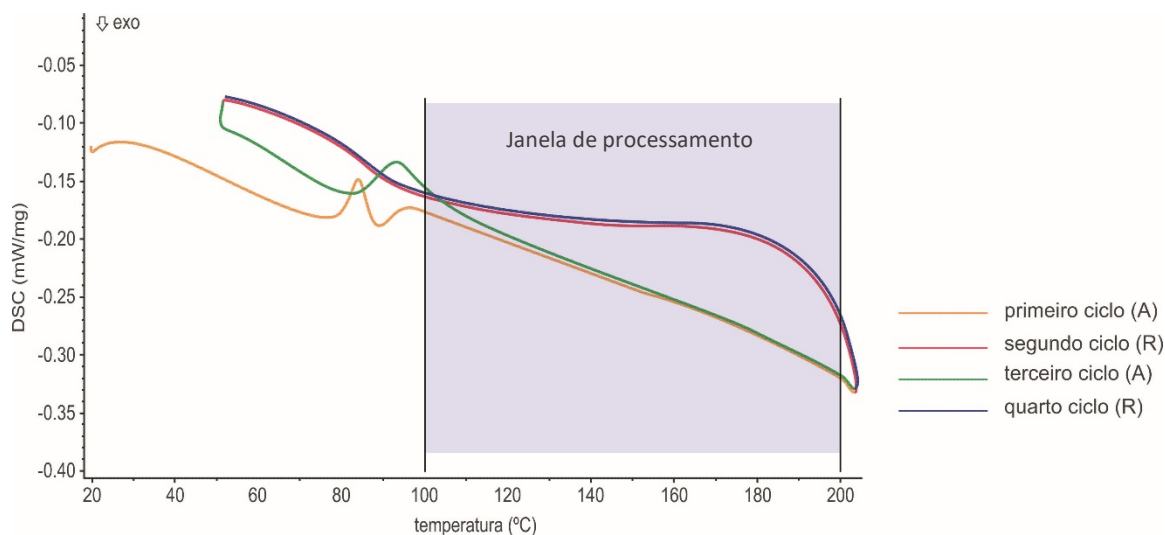
Figura 43 – Termograma de DSC do PS 200 com dois ciclos de aquecimento



Um terceiro ensaio de calorimetria DSC foi realizado a fim de se certificar dos valores de temperatura definidos nos ensaios anteriores, assim como para determinar a faixa da janela de processamento do material. Para tanto, foi feito um primeiro ciclo para limpeza do histórico térmico de fabricação do material, aquecendo a partir da temperatura ambiente (25 °C) até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, resfriamento controlado até temperatura ambiente, novo aquecimento até 200 °C e resfriamento de volta até temperatura ambiente.

Os resultados (Figura 44) sugerem que a temperatura de transição vítrea (T_g) do poliestireno utilizado reside entre 80 e 100 °C (região onde há uma oscilação no termograma). Cabe destacar que a ficha de especificações técnicas do fabricante do material indica a temperatura de transição vítrea de 63 °C. Acima dos 100 °C, o comportamento se mostra bastante homogêneo, com as curvas de aquecimento e resfriamento (respectivamente 'A' e 'R' na legenda do gráfico) praticamente se sobrepondo em ambos os ciclos, de sorte que, isto marca o início da janela de processamento do material. Assim, os resultados indicam que o material deve ser processado em uma janela de temperatura entre 100 e 200 °C.

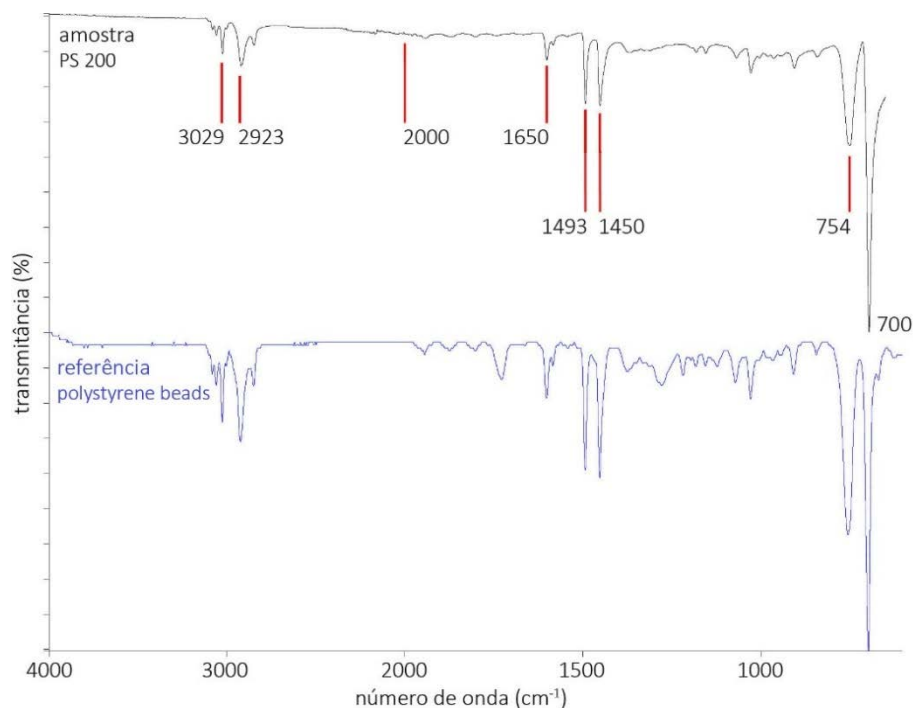
Figura 44 – Termograma de DSC do PS 200 com dois ciclos de aquecimento até 200 °C



A análise realizada por FTIR permitiu avaliar que os picos característicos da amostra de poliestireno 200 estudado também aparecem na quase totalidade do espectro do material de referência (disponibilizado pela biblioteca Sadtler (1999) do *software*). Segundo a literatura, é comum a adição de aditivos inorgânicos em pó, como sílica hidratada e estearatos metálicos, para melhorar a fluidez do material (GOODRIDGE; ZIEGELMEYER, 2006). O ensaio, no entanto, não permitiu identificar a presença de cargas e aditivos na amostra de PS. A técnica de FTIR possui a limitação de depender da absorvidade do composto, de forma que se cargas e aditivos estiverem presentes em teores inferiores a 5%, pode não ser possível identificá-los no espectro. Bandas do material podem ainda aparecer sobrepostas às dos aditivos, ocultando bandas de menor intensidade.

A comparação automatizada entre o espectro de FTIR da amostra obtida no ensaio e a biblioteca Sadtler (1999) existente oferecida pelo *software* do equipamento demonstrou a compatibilidade do material testado com outros 27 tipos de poliestireno, sendo o '*polystyrene beads*' o mais similar com 92% de correspondência. O espectro de FTIR deste material de referência é apresentado na Figura 45 juntamente com o espectro obtido pelo poliestireno 200. Os principais picos identificados na curva da amostra são apresentados no Quadro 2.

Figura 45 – Comparação das curvas espectrais do PS 200 com o poliestireno de referência



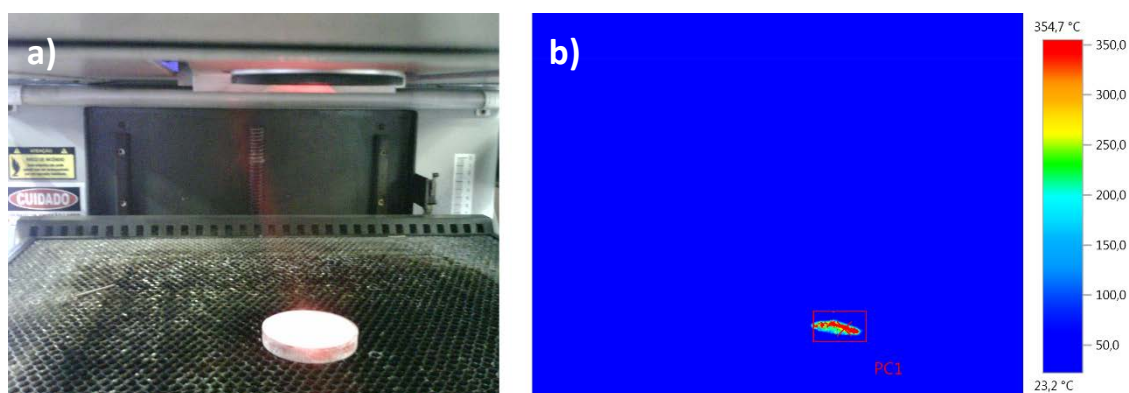
Quadro 2 - Identificação das bandas do espectro de FTIR do PS 200

Banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional correspondente	Fonte
3029	Estiramento do anel aromático CH	ISU-MSE*, 2011. KINUGASA et al, 2017. LARKIN, P., 2011. SILVERSTEIN et al, 2005.
2923	Estiramento do CH ₂	KINUGASA et al, 2017. LARKIN, P., 2011. LIANG; KRIMM, 1958. SILVERSTEIN et al, 2005.
2000 a 1650	Combinação de frequências harmônicas do anel aromático CH	ISU-MSE, 2011.
1493	Estiramento do anel aromático CH	KINUGASA et al, 2017. LARKIN, P., 2011. LIANG; KRIMM, 1958. SILVERSTEIN et al, 2005.
1450	Dobramento do CH ₂ e vibrações do anel aromático CH	KINUGASA et al, 2017. LARKIN, P., 2011. LIANG; KRIMM, 1958. SILVERSTEIN et al, 2005.
754	Arla H (5 adjacent aryl H)	LARKIN, P., 2011.
700	Torção do CH ₂ + vibrações fora do plano	KINUGASA et al, 2017. LARKIN, P., 2011. LIANG; KRIMM, 1958. SILVERSTEIN et al, 2005.

* ISU-MSE: Iowa State University – Materials Science and Engineering Department.

Conforme metodologia apresentada, pretendia-se realizar um ensaio de termografia a fim de se verificar as temperaturas envolvidas no processo de sinterização. Cabe salientar que o laser possui uma alta quantidade de energia, porém, parte dessa não é absorvida, mas sim, refletida pela superfície do material. Ao ser apontado o termógrafo (Testo 890-2 *Thermal Imager*) para a amostra durante sinterização (Figura 46a), parte dessa energia refletida foi capturada e isso extrapolou o limite superior de temperatura e comprometeu o sensor do equipamento. Assim, foi impossibilitada a obtenção de uma temperatura confiável, conforme pode ser visto na Figura 46b. Apesar de a escala apontar a temperatura de 354,7 °C, não é possível afirmar que esta seria a temperatura máxima envolvida no processo, visto que o equipamento possui sensibilidade para leitura de até 350 °C.

Figura 46 – Ensaio de termografia



(a) Sinterização da amostra e (b) região do sensor danificada (área vermelha dentro da janela PC1).

4.2 MEDIÇÕES DO FEIXE LASER

Conforme já destacado na metodologia, em função do tempo de uso do equipamento, a potência máxima do laser foi medida. No *software* controlador do equipamento, a potência é ajustada em porcentagem, assim, foram realizadas três medições a 100% da potência do laser, as quais resultaram em 43 W. Foi também executado um teste com 50% da potência do laser, o qual retornou a metade do valor medido anteriormente (21,5 W), o que indica a linearidade da escala de potência existente no *software*. Esses valores foram tomados como base para o dimensionamento dos ensaios.

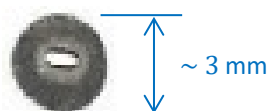
O conhecimento desse valor de potência máxima é de fundamental importância, visto que o equipamento o utiliza como referência, pois é configurado em termos de percentuais de potência. Para uma maior clareza, os ensaios foram realizados levando-se em conta a potência utilizada (em W), e não os valores percentuais do valor referência.

O ensaio para determinação do diâmetro do feixe foi realizado para correlacioná-lo com o parâmetro da distância entre linhas de varredura do laser, o qual é também utilizado na Equação 4 do Número de Andrew para o cálculo da densidade de energia.

Conforme metodologia exposta (capítulo 3.2), a primeira tentativa de medição do diâmetro do feixe laser ocorreu conforme procedimento exposto por Macedo (2003). Porém, devido à impossibilidade do sistema utilizado marcar um único ponto no papel termossensível, o método precisou ser adaptado. Assim, foram realizadas marcações lineares e buscou-se medir a seção transversal das linhas resultantes.

A alta densidade de potência do feixe laser de CO₂ causou a ablação do papel termossensível (Figura 47), impossibilitando assim a medição. Aventaram-se algumas alternativas para a atenuação da energia transmitida, tais como diminuir a potência, diminuir o tempo de exposição ou utilizar o verso do papel, no entanto, nenhuma dessas técnicas foi capaz de solucionar a questão da ablação.

Figura 47 – Marcação linear com potência 4,3 W por 4 s e ablação do papel termossensível

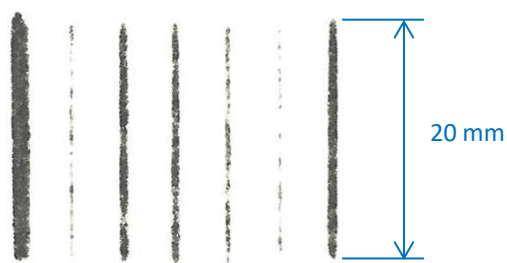


A diminuição da potência a valores mínimos revelou um novo problema: a instabilidade do equipamento (Figura 48). Com essa constatação, antes de se proceder a medição do diâmetro do feixe laser, fez-se necessária uma averiguação da potência e velocidade mínimas de operação do equipamento, com as quais os ensaios, e o processo de sinterização em si, pudessem ser efetuados sem sofrer esse tipo de perturbação.

Para a investigação dos parâmetros mínimos para a estabilidade do sistema, cinco marcações lineares com 20 mm de comprimento foram feitas no papel termossensível

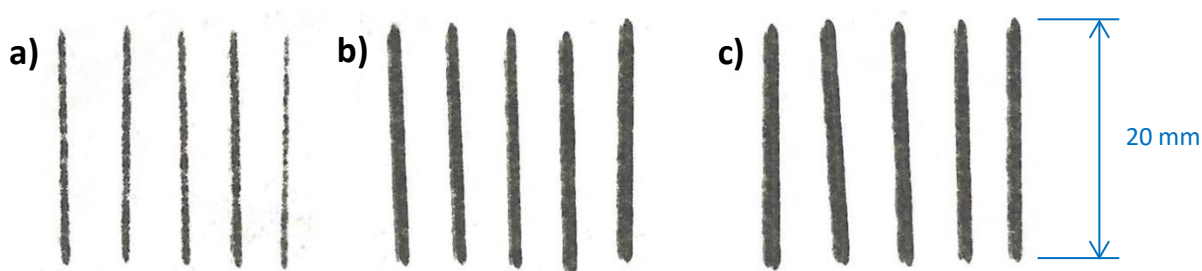
utilizando pares idênticos de potência e velocidade. Os ensaios foram feitos variando a potência com incrementos de 0,5 W na faixa de 2 a 5 W; e a velocidade entre 0,5 e 5 m/min, com incrementos de 0,5 m/min.

Figura 48 – Potência (3 W) e velocidade (1,5 m/min) constantes resultando em marcações diferentes



Com baixas velocidades (de 0,5 a 2 m/min), houve ablação do papel no centro das marcações. A partir de 2,5 m/min, as linhas se apresentaram mais homogêneas (Figura 49). Os resultados obtidos indicaram que o par de parâmetros inferior, que produz um comportamento estável do equipamento sem ablação do papel, é potência 4,5 W e velocidade 3 m/min. Com base nesse resultado, recomenda-se não utilizar o equipamento com configuração de potência inferior a 10%.

Figura 49 – Marcações para determinação da instabilidade do sistema ($v = 2,5$ m/min)

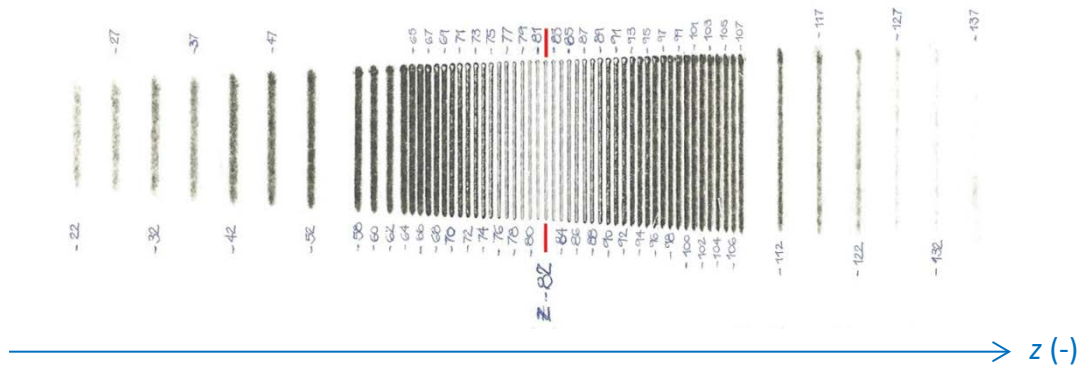


(a) $P = 3,5$ W; (b) $P = 4,0$ W; (c) $P = 4,5$ W.

Tendo os parâmetros de estabilidade sido estabelecidos, a abordagem adotada consistiu em produzir marcações lineares de 20 mm de comprimento no papel termossensível. A altura da mesa de trabalho (z) foi variada para cima e para baixo, afastando-se da distância focal ($z = -82$ mm), com incrementos de 1 mm. Dada a divergência do feixe laser, foi possível produzir 32 marcações antes do foco e 31 após o foco antes que as marcações se tornassem

esmaecidas, conforme pode ser observado na Figura 50. Na figura em questão, a propagação do feixe laser acontece da esquerda para a direita, ou seja, estando a lente focalizadora à esquerda ($z = 0$ mm).

Figura 50 – Marcações para medição do diâmetro do feixe laser ($P=20$ W e $v=200$ m/min)



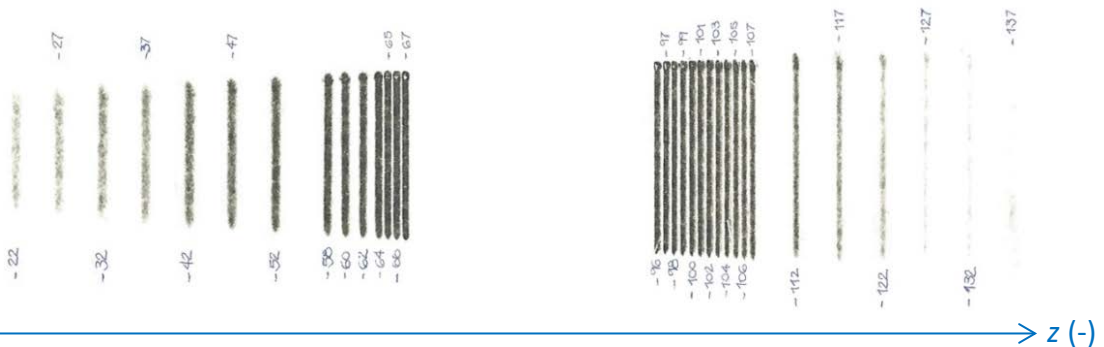
Na região central (Figura 51a), as marcações possuem uma faixa branca, o que indica que houve ablação do papel. Por esse motivo, essas marcações não representam amostras válidas, e assim, foram descartadas para a finalidade de medição do diâmetro do feixe laser. Apenas as marcações que não apresentaram ablação, as marcações afastadas do foco (Figura 51b), foram utilizadas, e tiveram seus perfis transversais medidos.

Figura 51 – Marcações selecionadas para medição ($P=20$ W e $v=200$ m/min)

a)



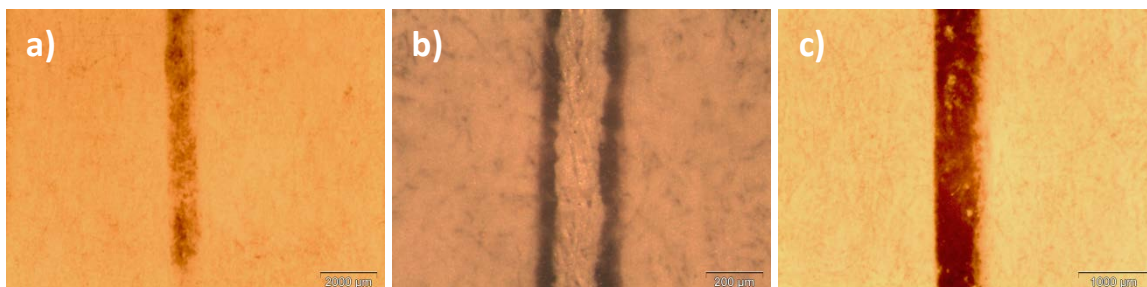
b)



(a) marcações descartadas devido à ablação e (b) marcações utilizadas.

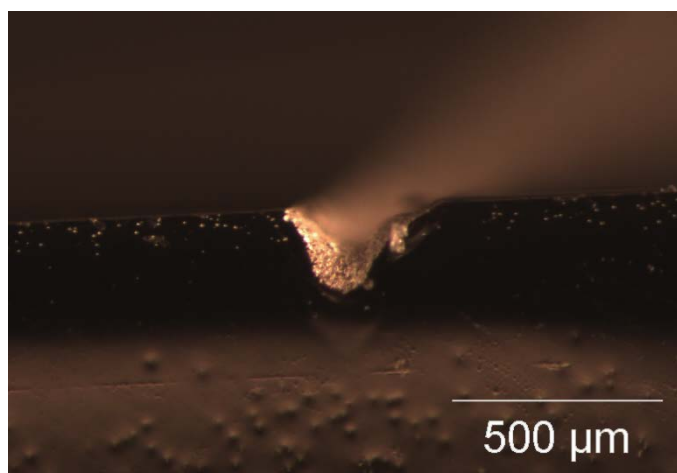
A medição da seção transversal das marcações foi feita a partir de imagens digitais ampliadas obtidas pelo microscópio estereoscópico Olympus SZX 16 (Figura 52). Também no microscópio, observou-se a seção transversal de uma marcação em acrílico, a partir da qual pode-se comprovar a distribuição de potência do feixe laser é gaussiana (Figura 53).

Figura 52 – Microscopia das marcações



(a) Marcação esmaecida localizada no limite superior $z=-32$ mm, (b) marcação com ablação obtida na altura do foco $z=-82$ mm e (c) marcação sem ablação $z=-97$ mm.

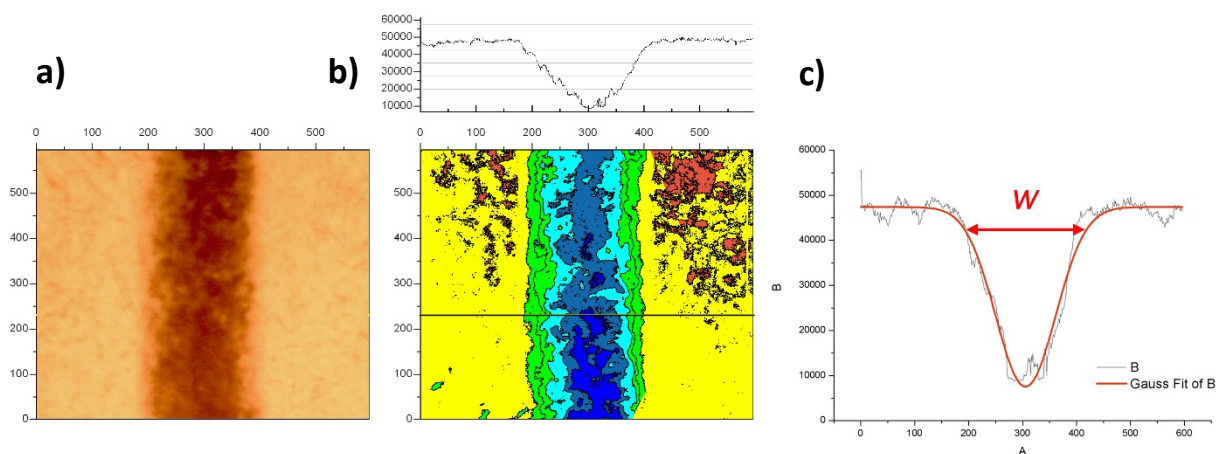
Figura 53 – Distribuição gaussiana da potência do feixe laser no acrílico (PMMA)



As imagens digitais das marcações (Figura 54a) obtidas no microscópio foram convertidas em um padrão de tons de cinza, cujo gradiente de cor é correlacionado com valores da intensidade da energia do laser, entre o mais claro (0%) e o mais escuro (100%). A partir dessa imagem, no *software* Origin, definiu-se uma posição no plano $x-y$ onde foi retirada uma seção transversal e plotada uma curva referente ao perfil de intensidade de energia incidente do laser no papel (Figura 54b). O perfil extraído foi posteriormente ajustado por uma função gaussiana (Figura 54c), a qual graficamente é representada por uma curva em forma

de sino simétrica que decai para o infinito. Na função de Gauss, o parâmetro w controla a largura do sino, e por isso, foi utilizado como largura da seção transversal da marcação.

Figura 54 – Seção transversal da marcação no papel e ajuste a um perfil gaussiano



(a) marcação no papel, (b) extração da seção transversal, e (c) ajuste à função gaussiana.

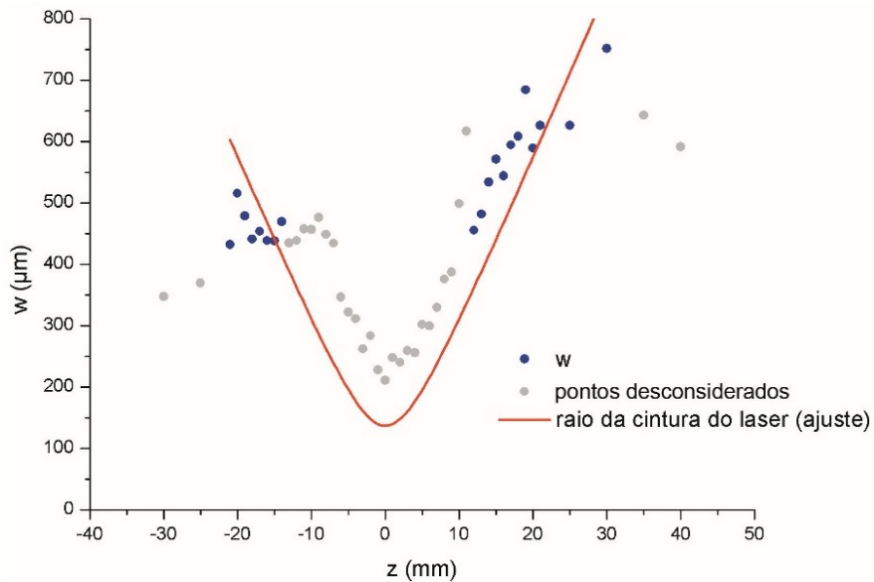
Após a medição das seções transversais, esses valores foram tabulados (APÊNDICE A). Para facilitar futuros cálculos, os valores de distância focal foram normalizados, para que a posição do foco fosse igual a 0. Assim, foi adicionado o valor de 82 (correspondente à distância focal) à todas as medições, e com isso, os valores menores que o foco (-82 mm) se tornaram positivos. Por conseguinte, os valores maiores permaneceram negativos.

A Figura 55 representa as larguras das seções transversais das marcações no papel termossensível, o que pode também ser interpretado como sendo a largura do feixe laser (ω) que produziu essas marcações em cada altura (z) da mesa de trabalho, onde $z=0$ corresponde ao ponto focal do feixe laser (Figura 9 e Figura 10). De acordo com o comportamento da propagação de um feixe laser gaussiano, utiliza-se a Equação 1 para a determinação do raio mínimo ou cintura do feixe (ω_0) a partir desses pontos. Cabe salientar que os dois pontos de cada extremidade foram desconsiderados, bem como os pontos centrais correspondentes à zona de ablação (em cinza no gráfico).

O parâmetro ω_0 foi ajustado em 137 μm e o z_R em 4,9 mm. Uma vez que ω_0 é o raio e considerando-se uma margem de erro das medições e do processo em si, pode se considerar que o diâmetro do feixe laser ($2\omega_0$) possua dimensão da ordem de 300 μm . Com este diâmetro estimado, segue-se a recomendação de Goodridge e Ziegelmeier (2016) de

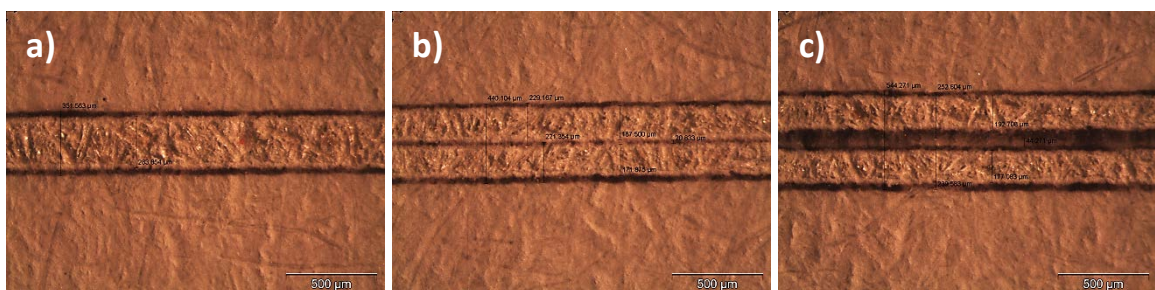
sobreposição de três varreduras do feixe laser para a devida sinterização do material em pó. Assim, o parâmetro de espaçamento entre varreduras do feixe laser define-se em $100\ \mu\text{m}$.

Figura 55 – Curva de ajuste das medições das larguras do feixe laser



Como forma de ratificar esse resultado, foi executado um novo ensaio onde duas varreduras paralelas marcavam o papel termossensível, com distâncias entre 50 e $300\ \mu\text{m}$, e incremento de $50\ \mu\text{m}$. Algumas dessas marcações são mostradas na Figura 56.

Figura 56 – Marcações paralelas para determinação da distância entre varreduras



(a) $d = 100\ \mu\text{m}$, (b) $200\ \mu\text{m}$ e (c) $300\ \mu\text{m}$.

Este ensaio deixa claro que um espaçamento maior que $100\ \mu\text{m}$ (Figura 55b e Figura 55c) pode trazer falhas na sinterização, uma vez que não há a recomendada sobreposição de varreduras. Um espaçamento menor que este, por outro lado, propicia uma sobreposição exagerada, expondo o material a um calor excessivo, além de diminuir a

velocidade do processo. Uma vez determinado esta variável, partiu-se para a determinação dos demais parâmetros do processo.

4.3 ENSAIOS DOS PARÂMETROS PARA SINTERIZAÇÃO A LASER

Com a variação de parâmetros proposta na metodologia (capítulo 3.3.1), foram produzidas 12 amostras com potência 10 W, 20 amostras com potência 15 W, 21 com potência 20 W, 21 também com 25 W, 18 amostras com 30 W, 16 com 35 W e, finalizando, 14 com 40 W, perfazendo 122 amostras (Figura 57). Primeiramente, foi realizada uma análise visual das amostras produzidas quando se pôde notar a existência de três faixas de comportamento. No início, com baixas velocidades, as amostras apresentam empenamento pronunciado e perda da forma, devido à alta densidade de amostras apresentam empenamento pronunciado e perda da forma, devido à alta densidade de energia fornecida. A faixa intermediária apresenta melhorias na forma e diminuição do empenamento, e então, à medida que a velocidade aumenta a partir de aproximadamente 2/3 da máxima, as amostras começam a se tornar quebradiças.

Dentre as amostras produzidas com potência 20 W, por exemplo, as primeiras (v100 a 160 m/min) se apresentaram com características morfológicas e dimensionais aquém do esperado, elípticas e empenadas (Figura 58a e b). Isso indica uma alta densidade de energia transferida pelo laser (potência aliada a uma baixa velocidade de varredura), causando a sinterização de uma camada muito espessa. Cabe destacar que, caso esse processo ocorra sobre outra camada já sinterizada, uma densidade de potência muito elevada pode provocar a refusão da camada inferior, trincas ou empenamento.

Acima da velocidade de 160 m/min, as amostras melhoraram o aspecto, se tornando mais circulares e diminuindo o empenamento (Figura 58c). A partir de 300 m/min (Figura 58d), a alta velocidade causou o aparecimento de um aro externo (Figura 58e). Isso se deve à aceleração do espelho que move o feixe laser e aconteceu para todas as potências ensaiadas. Próximo à velocidade máxima do equipamento (acima de 440 m/min), as amostras começaram a não sinterizar completamente (Figura 58f).

Figura 57 – Amostras produzidas com potências entre 10 W e 40 W e variação de velocidade

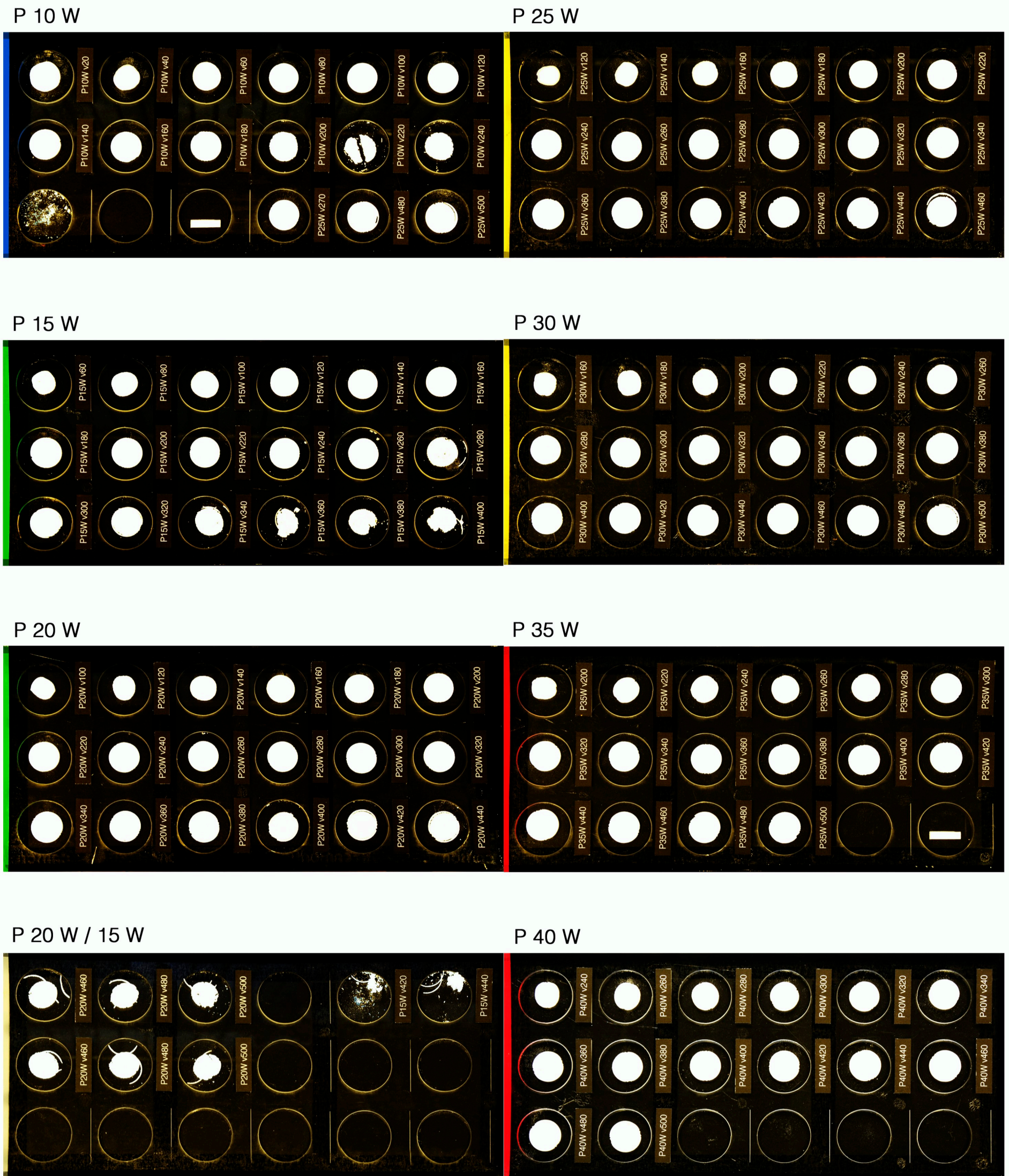
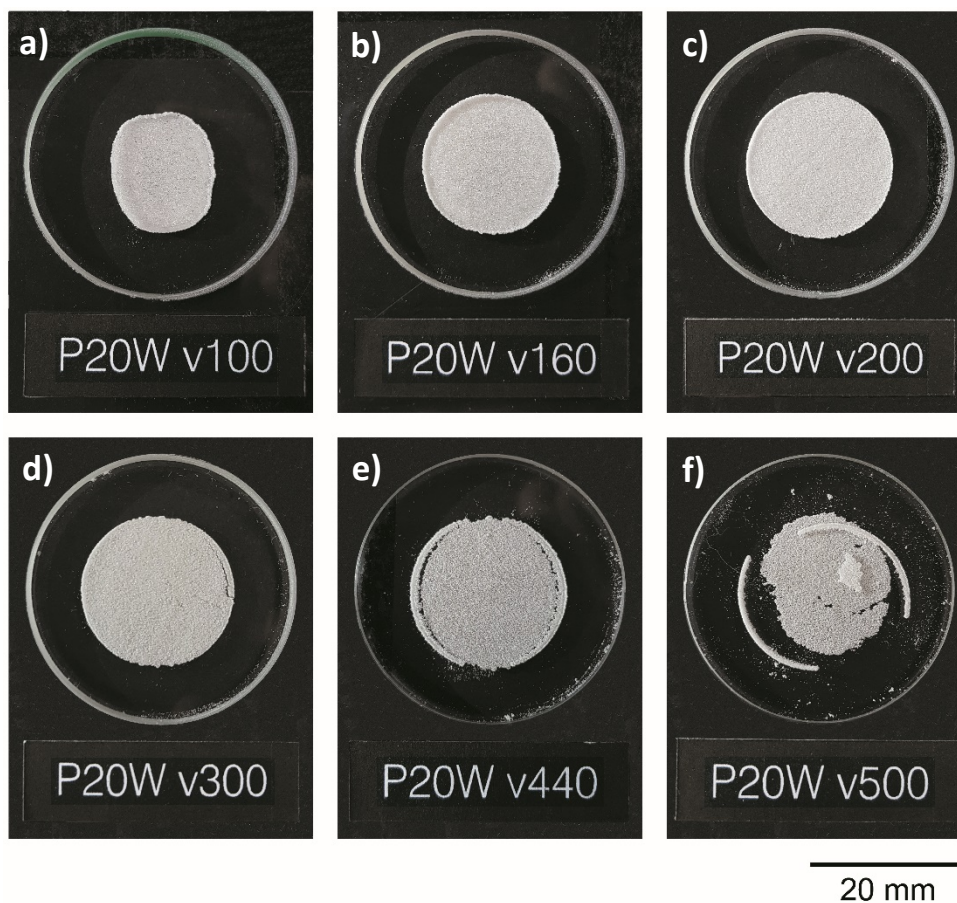


Figura 58 – Amostras produzidas com potência 20 W

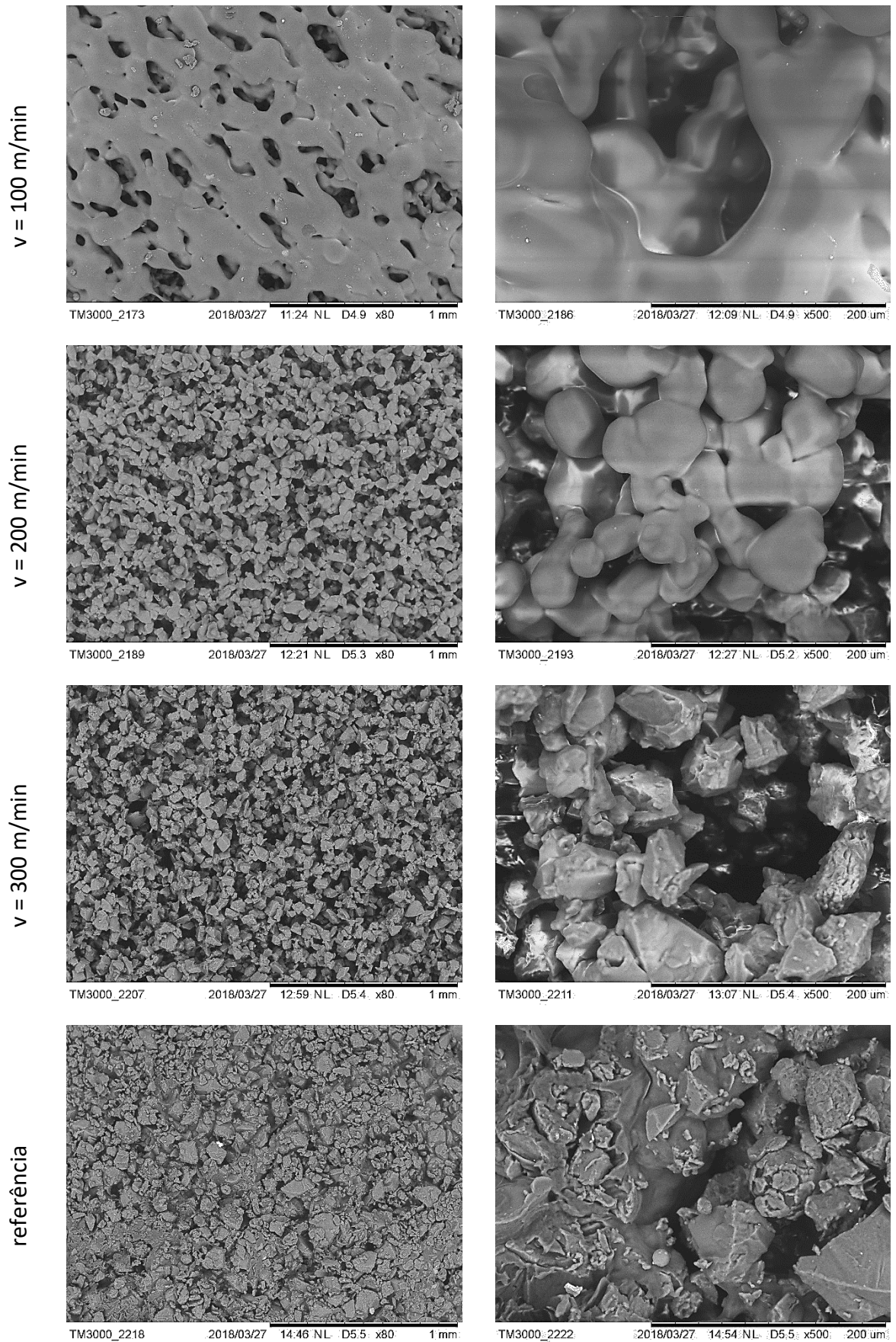


(a) $v = 100$ m/min, (b) $v = 160$ m/min, (c) $v = 200$ m/min,
 (d) $v = 300$ m/min, (e) $v = 440$ m/min, (f) $v = 500$ m/min.

A partir da análise visual, foram escolhidas algumas amostras para se observar no MEV, dado que algumas se mostravam incompletas, rachadas, demasiadamente delicadas, não sendo possível submetê-las ao processo de análise. Foram selecionadas as amostras produzidas utilizando-se os parâmetros de potência 20 W e velocidades de varredura de 100, 200 e 300 m/min (Figura 59). Foi também analisada uma amostra de referência, retirada de uma peça sinterizada por um equipamento comercial.

Na Figura 59, destaca-se que as imagens são compatíveis com as apresentadas por Ku e colaboradores (2002) (Figura 33). Observa-se que a porosidade é alta para todas as amostras, o que corrobora com a afirmação de EPMA (2015) e Kumar (2003) de que essa é uma característica da sinterização a laser, acentuada em polímeros amorfos (KRUTH et al., 2007). Um fator que poderia atenuar a porosidade seria a compactação prévia do material, porém, isso não foi realizado em função da distribuição do pó ser realizada de forma manual.

Figura 59 – MEV de amostras sinterizadas com P = 20 W e referência



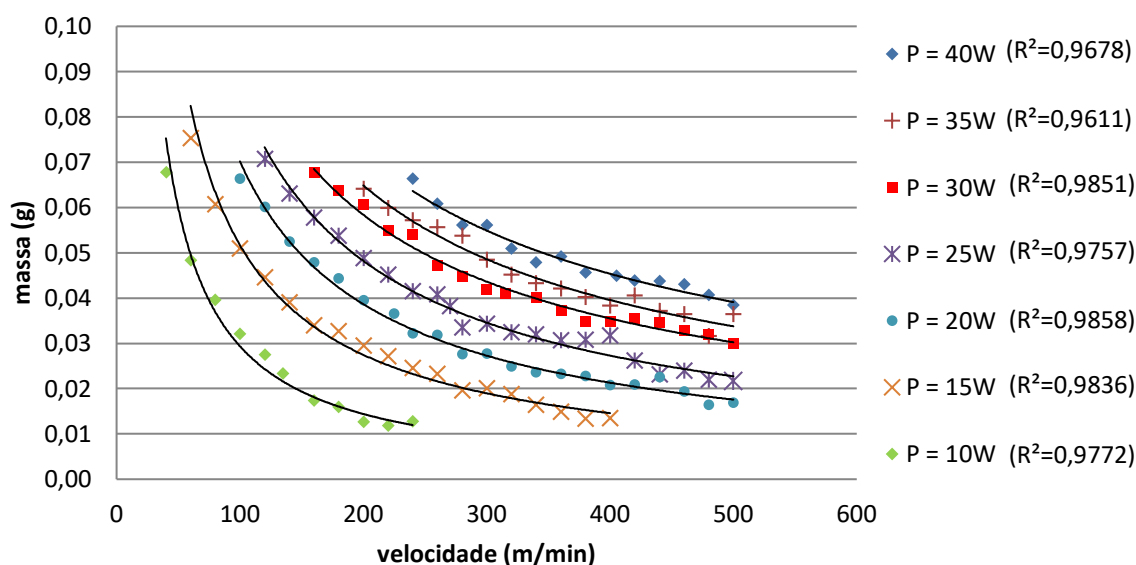
Ainda na Figura 59, observa-se que à velocidade de 200 m/min as partículas de PS receberam quantidade de energia suficiente para a sinterização, observado pela formação de pescoços e união de partículas adjacentes. Ao se diminuir a velocidade de varredura (100 m/min), percebe-se a deposição de energia excessiva no material, algo que se nota pela aparência orgânica (como um material não sinterizado, mas sim fundido), o que é corroborado pela deformação apresentada (Figura 58a). Ao se elevar a velocidade de varredura (300 m/min), por outro lado, percebe-se que não houve energia suficiente para sinterização, mostrada pelas partículas com arestas vivas e pouca união de partículas adjacentes. O MEV da referência, por sua vez, mostra uma massa sinterizada subjacente com a agregação de uma camada superficial de partículas não sinterizadas.

Percebe-se que, com a redução de velocidade (aumento da energia transferida), há uma redução da porosidade, especialmente observada na amostra de 100 m/min. Se, por um lado, a redução de porosidade é interessante por aumentar a densidade da amostra, por outro, ela causa um aumento da contração, causando a perda da forma (deformação no plano x-y) e empenamento (no eixo z), características que serão abordadas mais adiante.

Outra questão importante a se considerar, refere-se ao fato de, entre dois pares de parâmetros que consigam sinterizar devidamente uma camada, o de menor densidade de energia transferida para o material potencialmente causa menor stress térmico, além de menor custo envolvido. Cabe salientar que a velocidade do processo também representa um fator de suma importância, uma vez que a utilização de velocidades maiores requerem maiores potências para manter a densidade de energia. No entanto, velocidades muito altas trazem consigo a problemática detectada da aceleração da varredura do feixe laser, o que causa deformações nas amostras. Nesse sentido, análises foram conduzidas, buscando estabelecer a melhor relação entre os parâmetros.

Após as análises supracitadas, as 122 amostras foram pesadas e tiveram seus diâmetros medidos. O comportamento das massas das amostras em função da velocidade de varredura (para cada uma das potências) pode ser verificado na Figura 60. Observa-se que este comportamento é exponencial, conforme as curvas de tendência adicionadas ao gráfico. Destaca-se que o valor de R^2 (entre 0 e 1) indica a proximidade da curva em relação aos pontos medidos, sendo que quanto mais próximo de 1, maior é sua precisão.

Figura 60 - Massa da amostra em função da velocidade para diferentes potências



Utilizando-se a Equação 4 (Número de Andrew, pág. 59), valendo-se do valor de referência de densidade de energia recomendado pela fabricante DTM, $An = 0,05 \text{ J/mm}^2$ (KU et al., 2002), e do espaçamento entre varreduras de 0,1 mm, sete pares de parâmetros (potência e velocidade) foram determinados. Com esses parâmetros (Tabela 2), teoricamente, se produziram amostras com as melhores características físicas formais.

Tabela 2 – Potência e velocidade para espaçamento de 0,1 mm e An de $0,05 \text{ J/mm}^2$

potência (W)	velocidade (m/min)
10	120
15	180
20	240
25	300
30	360
35	420
40	480

A fim de se averiguar qual par de parâmetros produz a amostra com menor deformação no plano $x-y$ (mais circular), medições de diâmetro foram feitas no *software ImageJ*. Para tanto, consideraram-se duas diagonais que formam um ângulo reto entre si

(Figura 61), obtendo, assim, no caso de amostras elípticas, uma diagonal maior (d_1) e outra menor (d_2). Quanto mais próximos os valores d_1 e d_2 , mais circular a amostra.

Figura 61 – Medição de amostra no software *ImageJ*



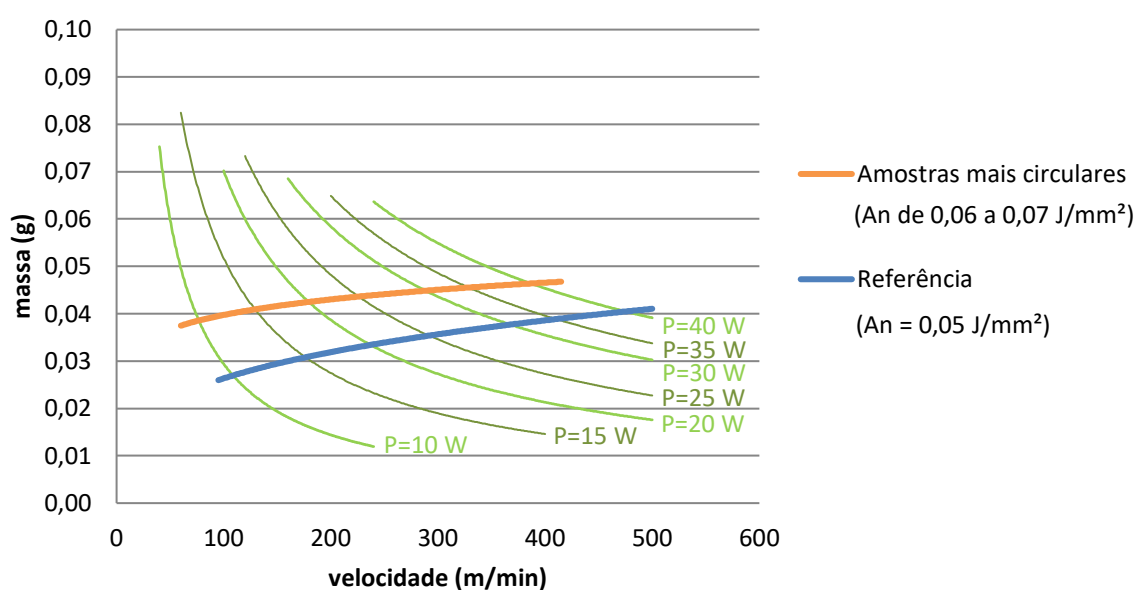
O comparativo entre as amostras com menor deformação no plano x-y por potência ensaiada é apresentado na Tabela 3. Entre esses sete pares, o par de parâmetros que produz a amostra mais circular é o de potência 20 W e velocidade 180 m/min (linha destacada na tabela). A Tabela 3 traz também informações das massas e das densidades de energia utilizadas para a sinterização dessas amostras.

Tabela 3 – Comparativo entre as amostras mais circulares para cada potência

Potência (W)	Velocidade (m/min)	Diâmetro (mm)	Massa (g)	Andrew number (J/mm ²)
10	80	20,20 ± 0,05	0,040	0,075
15	140	20,21 ± 0,02	0,039	0,064
20	180	19,81 ± 0,02	0,044	0,067
25	240	20,21 ± 0,13	0,042	0,063
30	260	19,80 ± 0,13	0,047	0,069
35	340	20,45 ± 0,34	0,043	0,062
40	340	20,03 ± 0,37	0,048	0,071

No entanto, essas medições constataram que as amostras sinterizadas com os parâmetros baseados no número de Andrew $0,05 \text{ J/mm}^2$ (Tabela 2) não foram as que apresentaram maior simetria. As amostras mais circulares (Tabela 3) foram obtidas valendo-se de velocidades inferiores, e, portanto, com maior densidade de energia (entre $0,06$ e $0,07 \text{ J/mm}^2$). Esses dois conjuntos de valores apresentados nas tabelas supracitadas estão representados na Figura 62. Este fato pode ser atribuído ao maior gradiente de temperatura existente que precisa ser vencido pelo laser, uma vez que esses ensaios não contaram com uma câmara aquecida, as quais geralmente compõem esse tipo de equipamento comercial.

Figura 62 – Representação das amostras mais circulares no gráfico massa x velocidade

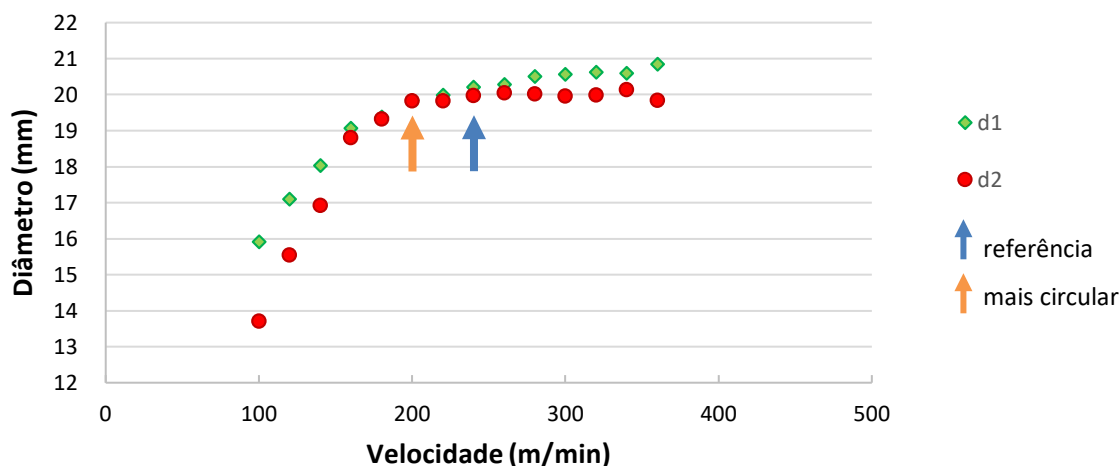


Na Figura 62, observa-se que as massas das amostras segundo a referência ($An = 0,05 \text{ J/mm}^2$) ficaram entre $0,025$ e $0,04 \text{ g}$, enquanto que as amostras mais circulares ficaram mais pesadas, com massas entre $0,04$ e $0,05 \text{ g}$. A densidade de energia utilizada para a produção da amostra menos deformada ($P=20 \text{ W}$ e $v=180 \text{ m/min}$) foi de $0,067 \text{ J/mm}^2$.

Com base nesses resultados, especificamente o ensaio com potência de 20 W foi repetido para validação dos primeiros resultados, os dados obtidos são apresentados na Figura 63. Apresentam-se destacados dois pares de parâmetros, o qual produziu a amostra mais circular ($P=20 \text{ W}$ e $v=200 \text{ m/min}$) e o que resulta na densidade de energia recomendada

pela DTM. Cabe destacar que a diferença entre d1 e d2 para a velocidade de 180 m/min (melhor resultado do ensaio anterior) foi muito próxima à de 200 m/min.

Figura 63 – Diâmetros das amostras em função da velocidade para potência de 20 W



O gráfico da Figura 63 permite ainda outra leitura. A diferença entre os diâmetros ($d1-d2$) representa a medida da elipticidade da amostra, sendo que quanto mais próximo de zero, mais circular é a amostra. A diferença entre a média desses valores, $(d1-d2)/2$, e a medida nominal da amostra (20 mm) representa quão maior ou menor do que o padrão é a amostra. Aqui, também, quanto mais próximo de zero, mais próximo do tamanho da referência é a amostra. Esses são dois fatores críticos das métricas de controle dimensional para a eleição da amostra com menor deformação. O gráfico da Figura 64 ilustra essas relações.

Essas relações são importantes pois uma amostra elíptica com as dimensões corretas é tão problemática quanto uma amostra circular com dimensões erradas. Qualquer um desses casos é considerado deformações no plano $x-y$, e devem ser evitados, pois colocam todo o processo de sinterização de uma peça em risco. De acordo com a Figura 64, a amostra menos deformada seria a amostra construída com velocidade 200 m/min.

Conforme os resultados dos dois ensaios realizados com potência de 20 W, com uma velocidade entre 180 e 200 m/min supostamente seria possível se obter uma amostra próxima à medida nominal do disco (20 mm) e com baixa elipticidade. A partir dessa constatação, a fim de se refinar os resultados, novos ensaios foram então executados

variando-se, dessa vez, apenas a velocidade com incrementos de 1 m/min, dentro da faixa de velocidade entre 170 e 200 m/min. Os resultados são apresentados na Figura 65.

Figura 64 – Métricas de controle dimensional de amostras com potência 20 W

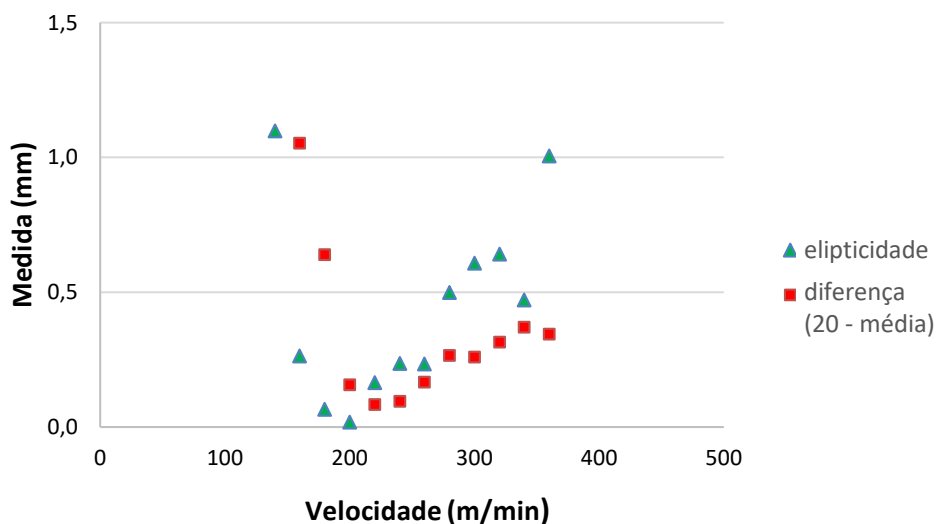
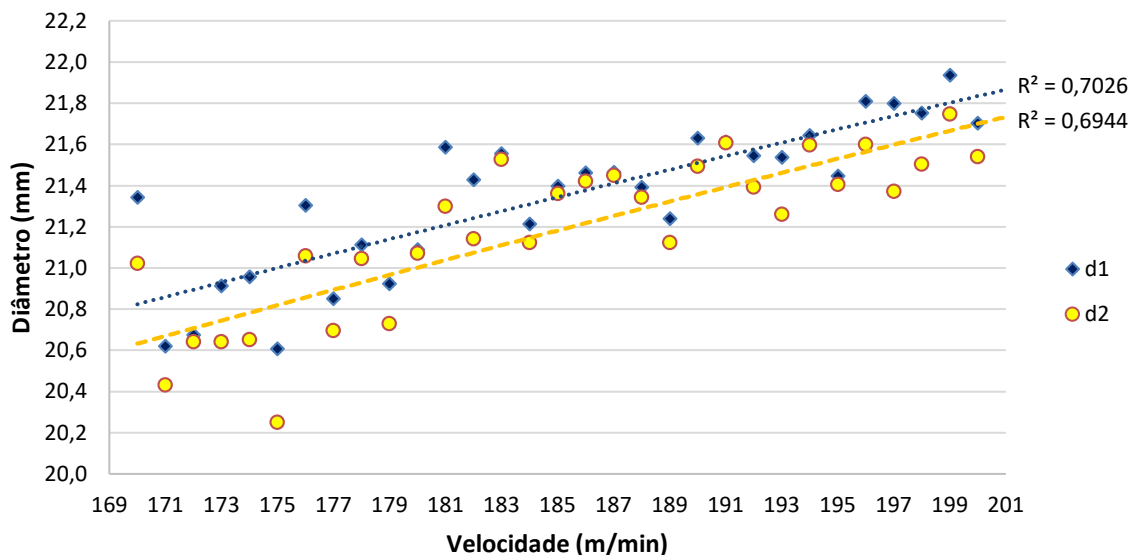


Figura 65 – Ensaio com potência 20 W entre 170 e 200 m/min e incrementos de 1 m/min



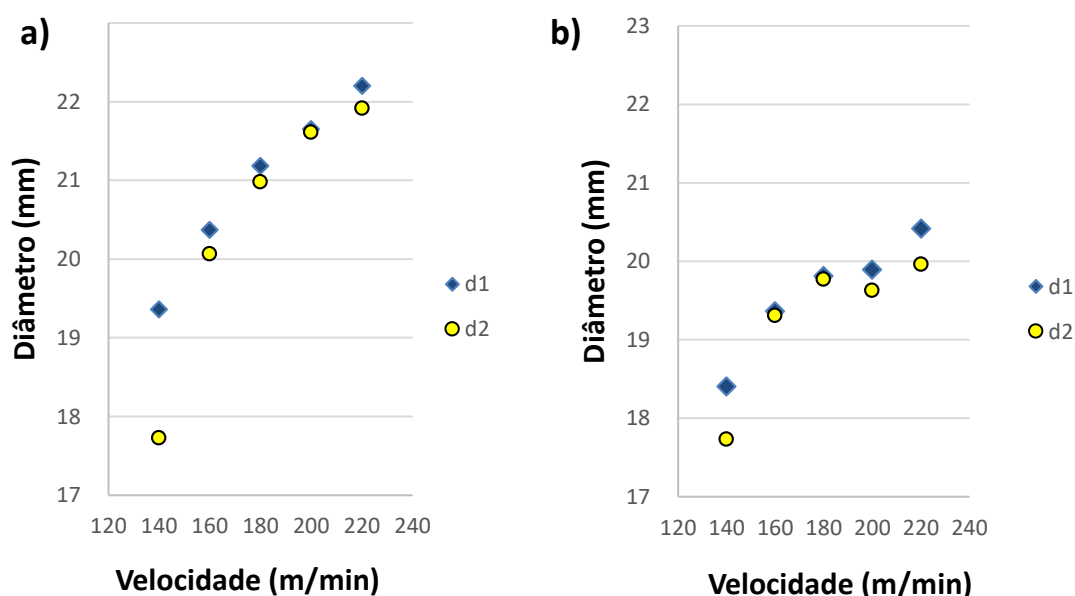
De maneira não esperada, todas as amostras se apresentaram com dimensões acima do valor de referência (20 mm), demonstrando que o equipamento ou o processo poderiam estar sofrendo instabilidade ou interferência, mostrando altamente não-robusto. Este resultado poderia ainda estar relacionado à temperatura e à umidade do dia em que fora realizado, o que poderia influenciar no comportamento do material em pó durante a

sinterização. Cabe destacar que, apesar da temperatura não ter sido medida antes do ensaio, o ar condicionado sempre esteve ligado mantendo o ambiente próximo a 25 °C.

Buscando investigar a influência causada pelo ar condicionado na temperatura e umidade no interior do equipamento utilizado, cinco amostras foram sinterizadas em dias diferentes. Cabe destacar que, assim como os demais, esses ensaios foram realizados no mês de setembro de 2017, no qual não houve grande amplitude térmica. Os ensaios registraram temperatura ambiente variando de 24,8 a 27,4 °C e umidade relativa do ar entre 41 e 46%. Não foi observada influência desses fatores no resultado das medições das amostras.

Retomando os resultados da Figura 65, o par de parâmetros que produziria a amostra com as medidas desejadas, presumivelmente, teria velocidade abaixo de 170 m/min. Assim, dois novos ensaios foram realizados, novamente com incremento de 20 m/min, na faixa entre 140 e 220 m/min (Figura 66).

Figura 66 – Discrepâncias entre amostras produzidas com velocidades entre 140 e 220 m/min



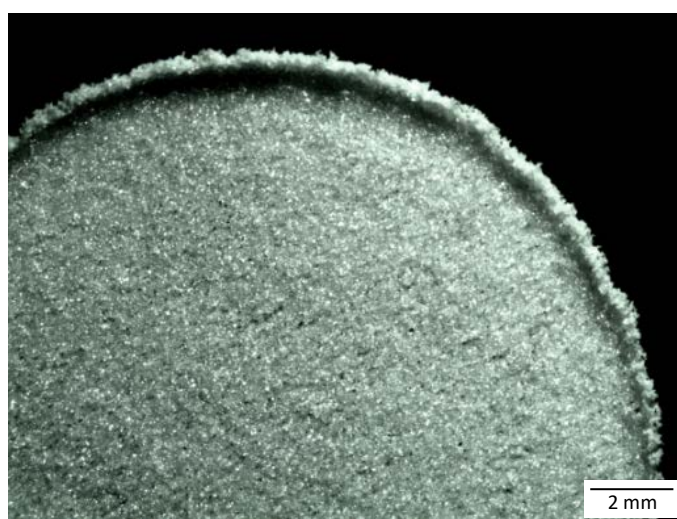
(a) Ensaio 1, (b) Ensaio 2.

Nesses ensaios, observou-se uma grande variação de resultados. De acordo com a Figura 66a, a amostra mais circular foi a construída com a velocidade 200 m/min, porém, a mais próxima do tamanho referência foi a de 160 m/min. Já na Figura 66b, a melhor amostra foi a sinterizada com velocidade 180 m/min, estando mais alinhada aos primeiros resultados.

Percebeu-se que o sistema de refrigeração do laser (*chiller*) exerce importante influência na variação desses resultados, pois ele é imprescindível para o devido funcionamento, estabilidade e geração do laser. Assim, adotou-se o procedimento de ligar o *chiller* pelo menos 15 minutos antes da operação do equipamento e deixá-lo em funcionamento entre um ensaio e outro. Outro fator importante que influencia nos procedimentos e resultados acima apresentados, diz respeito à distribuição do pó sobre a mesa, a qual foi realizada de forma manual. Porém, a automação do sistema de distribuição não foi escopo do presente trabalho, tanto em função do tempo disponível, quanto do investimento financeiro.

Apesar da variação de resultados apresentada, para a potência de 20 W, pode-se afirmar que a velocidade ideal está dentro da faixa de valores entre 140 e 220 m/min. Para a definição do valor mais preciso, foi executado um novo ensaio, para mensurar a deformação da amostra no eixo z, ou seja, seu empenamento (Figura 67). Na figura em questão, observa-se um acentuado empenamento nas bordas da amostra. Para que as medições fossem feitas, as cinco amostras do último ensaio (Figura 66b) foram digitalizadas no *scanner* Digimill 3D e analisadas no *software* Geomagic Qualify.

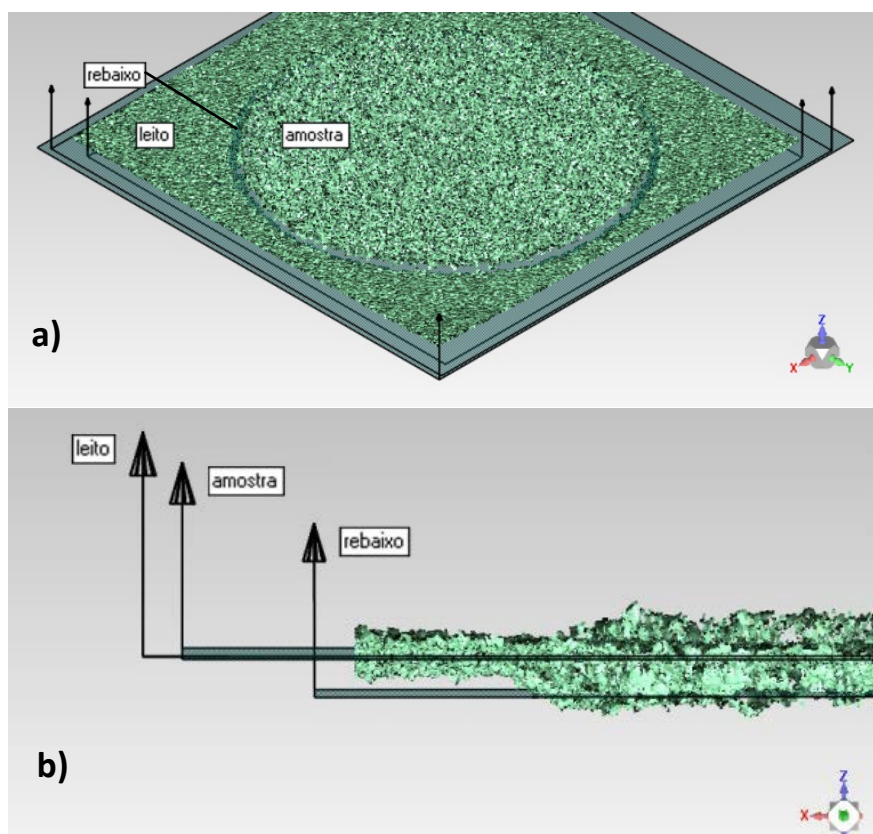
Figura 67 – Empenamento (deformação no eixo z) da amostra ($P = 20 \text{ W}$ e $v = 160 \text{ m/min}$)



As medições foram feitas valendo-se de três planos de referência que foram criados a partir da seleção da nuvem de pontos gerada pela digitalização 3D das amostras, a qual fora adquirida com resolução de 0,01 mm. O primeiro plano é a referência, o plano do

leito de pó, o qual é formado após a distribuição do pó sobre a mesa de trabalho. O segundo é o plano superior da amostra, o qual é formado após a sinterização. O terceiro plano, também formado na sinterização, corresponde ao rebaixo formado pelo calor (na interface entre a amostra sinterizada e o leito), ou seja, o plano do fundo, no qual a amostra está assentada (Figura 68). Assim, calculando-se a distância entre o plano da amostra e o do rebaixo, é possível estimar a espessura da amostra, conforme Tabela 4.

Figura 68 – Planos de referência para medições do empenamento



(a) vista em perspectiva da nuvem de pontos, (b) vista lateral.

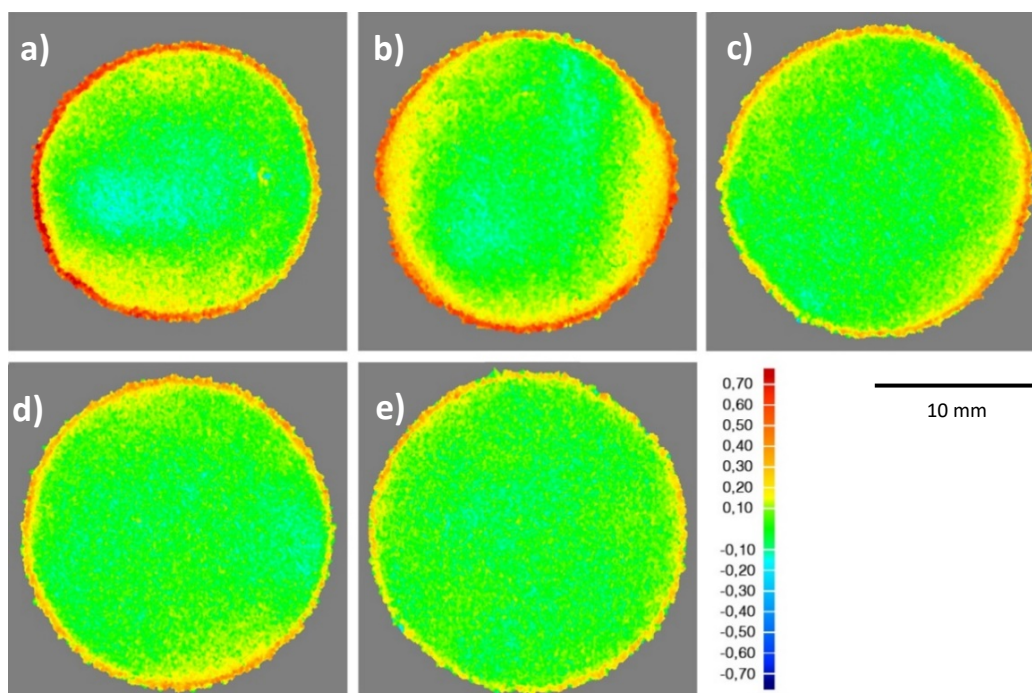
Tabela 4 – Distância entre planos e estimativa da espessura da amostra

velocidade (m/min)	distâncias do plano do leito (mm)		espessura amostra (calculada em mm)
	plano do rebaixo	plano da amostra	
140	-0,395	0,020	0,42
160	-0,408	-0,064	0,34
180	-0,381	-0,027	0,35
200	-0,309	0,023	0,33
220	-0,329	0,005	0,33

A espessura da maioria das amostras foi estimada em torno de 0,34 mm, sendo que apenas a de menor velocidade, 140 m/min, apresentou espessura superior a 0,40 mm. É importante frisar que essa apresentou visivelmente maior deformação que as demais no plano x-y. De forma análoga, e também esperada, as três amostras com menores velocidades apresentaram os planos dos rebaixos mais profundos em relação às duas de maior velocidade, ressaltando a importância desse parâmetro e sua influência na profundidade de sinterização. O plano da amostra apresentou leve oscilação para baixo e para cima em relação ao plano do leito de pó, no entanto é algo da ordem de centésimos de milímetro. Isso pode ter ocorrido devido ao empenamento, mas também à distribuição manual do pó.

O resultado das medições do empenamento é apresentado na Figura 69, na qual o fundo cinza serve como referência para a dimensão no plano x-y das amostras. Na Figura 69a fica claro a deformação sofrida pela amostra com velocidade 140 m/min, além do pronunciado empenamento nas bordas. Observa-se que à medida que a velocidade aumenta, menores a deformação no plano x-y e o empenamento, culminando com a amostra com menor deformação sendo a produzida com velocidade 220 m/min (Figura 69e).

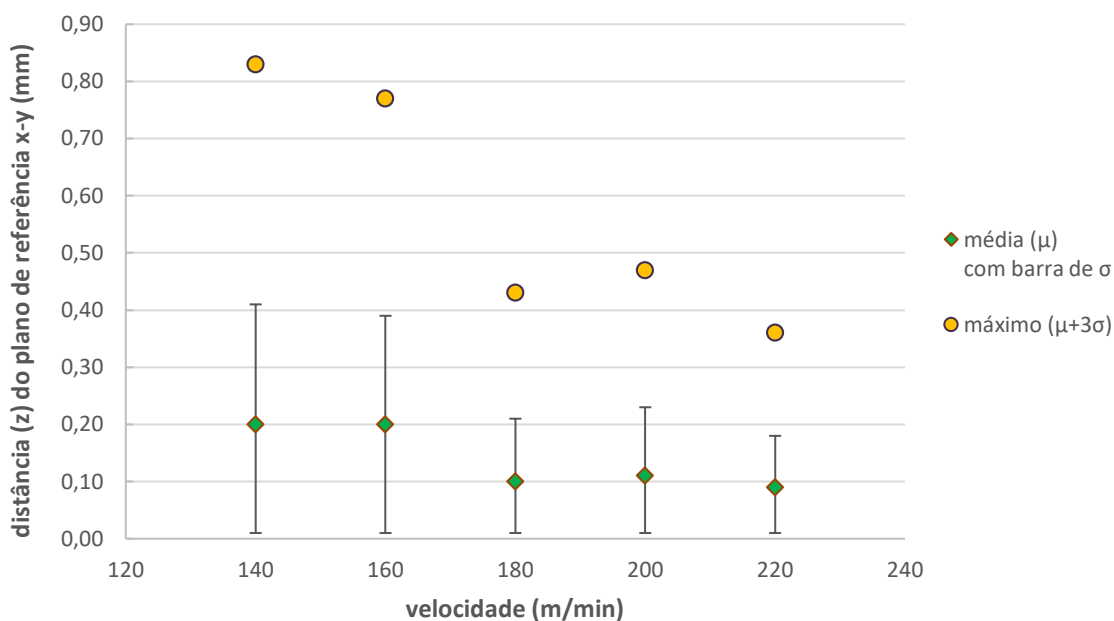
Figura 69 – Medição do empenamento das amostras, escala em mm



Amostras produzidas com potência 20 W e velocidades variando entre (a) 140 m/min, (b) 160 m/min, (c) 180 m/min, (d) 200 m/min e (e) 220 m/min.

Os valores das médias (μ) e dos desvios-padrão (σ) dos cálculos de empenamento são apresentados na Figura 70. Foram utilizados 500 mil pontos de cada nuvem (Figura 69). Considerando uma distribuição dos dados aproximadamente normal, cerca de 99,7% desses pontos estão dentro de três desvios-padrão da média ($\mu \pm 3\sigma$) (ROSS, 2004). O desvio-padrão é uma medida da dispersão em torno da média, onde um baixo desvio-padrão indica que os dados estão agrupados próximos desta média, e, um desvio-padrão alto, ao contrário, indica que os pontos estão espalhados por uma gama maior de valores longe da média.

Figura 70 – Gráfico da média e 3σ das medições de empenamento das amostras

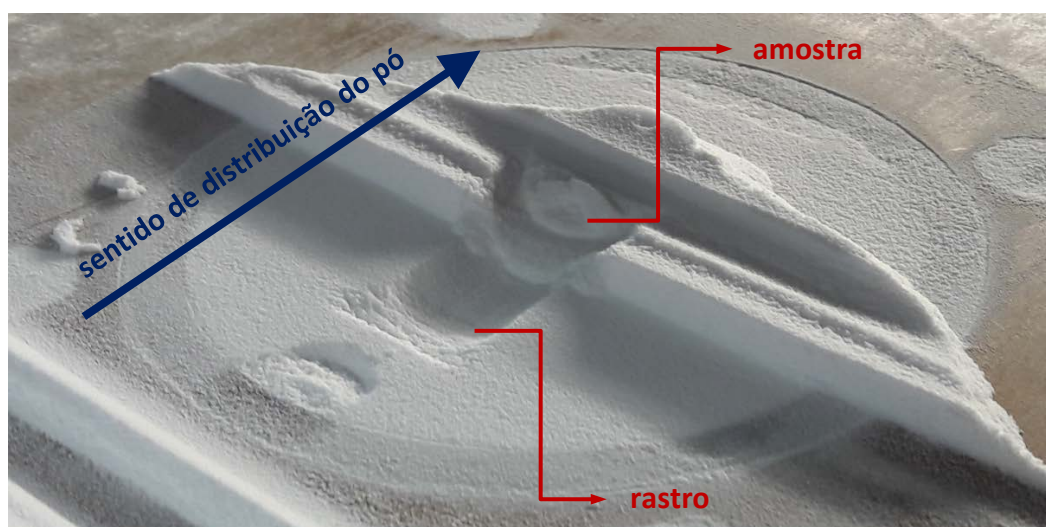


Nesse contexto, observa-se que as duas amostras com menor velocidade apresentaram valores mais altos, tanto para a média quanto para o desvio-padrão, algo que confirma o grande empenamento apresentado na Figura 69a e 69b. Já as três amostras com as maiores velocidades apresentaram, conjuntamente, valores para média e desvio-padrão reduzidos, o que é traduzido pelo menor empenamento das amostras. De forma geral, pode-se sugerir uma conexão direta entre a dimensão do empenamento e os valores da média e desvios-padrão, uma vez que essa característica é a maior responsável por promover o aumento da distância (z) do plano de referência $x-y$.

O empenamento mostrou-se um fator crucial para a sequência do processo de manufatura aditiva, uma vez que sua ocorrência trouxe problemas para o ciclo de distribuição

de uma nova camada de pó, eventualmente impedindo a realização dessa etapa, e, por conseguinte, de todo o processo. Os problemas encontrados em função do empenamento estão de acordo com EPMA (2015) e KUMAR (2003), que apontam que isso pode gerar falhas na construção. A Figura 71 ilustra um problema recorrente encontrado ao distribuir uma nova camada de pó sobre uma camada sinterizada com empenamento. Observa-se que ao distribuir o pó, a parte alta da camada empenada é arrastada pela passagem da régua de espalhamento, causando o deslocamento da amostra sinterizada e a formação de um rastro ao longo da trajetória percorrida. Esse problema de deslocamento é o pior cenário que o empenamento pode causar, conforme McAlea et al. (1998).

Figura 71 – Empenamento da amostra e espalhamento do pó



Devido a essa grande importância para todo o processo, o empenamento precisa ser evitado, e, por isso, atribui-se a ele um peso maior em comparação com os outros dois fatores das métricas de controle dimensional relacionadas à deformação no plano.

Isto posto, analisando os resultados de deformação no plano x - y (diâmetro e elipticidade) e comparando-os com os resultados de deformação no eixo z (empenamento), conclui-se que o conjunto de parâmetros que produziram a melhor amostra 2D é potência (P) de 20 W, velocidade de varredura (v) de 200 m/min e espaçamento entre varreduras (d) de 0,1 mm. Esses valores correspondem a uma densidade de energia transferida para o material (número de Andrew) de $0,06 \text{ J/mm}^2$ e foram utilizados, assim, para a sinterização das amostras 3D finais e determinação da espessura (e) das camadas de pó.

4.4 ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS 3D

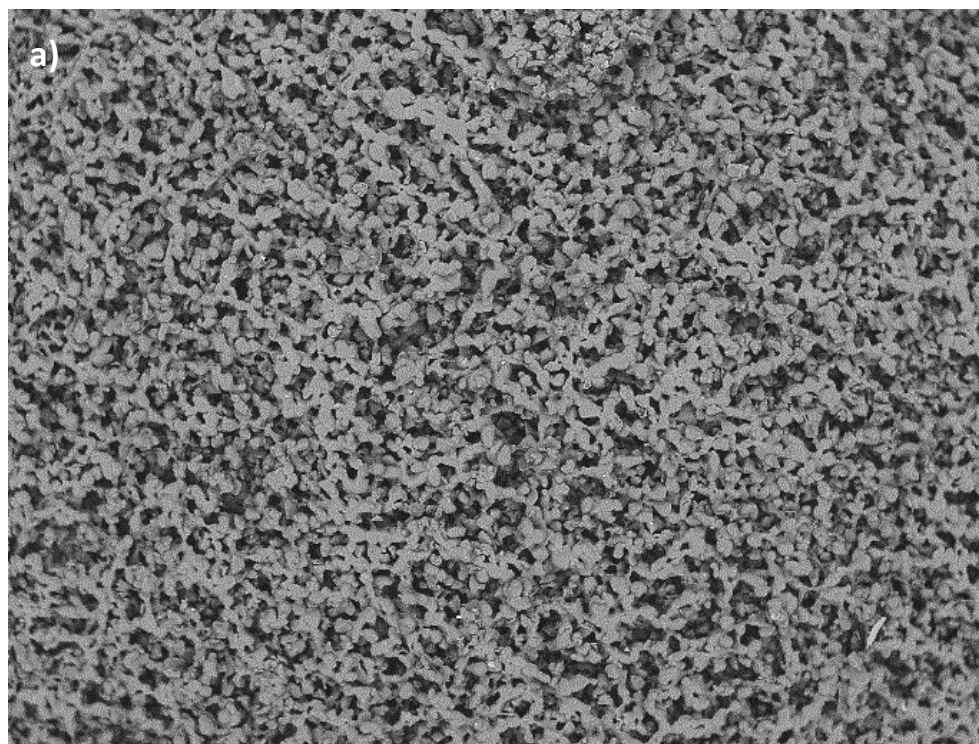
A partir dos parâmetros supracitados, os ensaios foram executados com o auxílio do dispositivo de variação da altura da mesa (Figura 38), a fim de se verificar a união entre as camadas, tomando-se como referência a espessura da amostra 2D estimada em 0,34 mm (Tabela 4). Foram sinterizadas amostras tridimensionais com empilhamento de duas camadas de pó com espessuras entre 0,10 e 0,35 mm, com incrementos de 0,05 mm. O valor da espessura mínima ensaiada (0,10 mm) segue a mesma orientação utilizada para a sobreposição do feixe laser no plano x-y, ou seja, pelo menos um terço da espessura da amostra, além de ser próximo do aconselhado pelo fabricante de equipamentos EOS (0,127 mm). O valor máximo ensaiado (0,35 mm) corresponde à espessura da amostra 2D e está relacionado ao limite de profundidade de sinterização previamente observado no material. Nesses ensaios, as amostras sinterizadas com camadas acima de 0,20 mm apresentaram forte delaminação e foram descartadas.

Ensaio foram aprofundados empilhando-se cinco camadas com três espessuras, 0,10, 0,15 e 0,20 mm, os quais foram repetidos três vezes. Para evitar que a amostra se deslocasse, conforme observado em ensaios anteriores (Figura 71), foi aplicada fita dupla face na mesa antes da distribuição da primeira camada de pó. As duas primeiras apresentaram resultados similares, enquanto que a terceira diferiu das demais. Por isso, são apresentados os MEVs dos dois extremos, 0,10 e 0,20 mm.

Em todos os casos (Figura 72a e Figura 73a), observou-se a mesma característica de porosidade apresentada nas amostras bidimensionais (Figura 59). A partir de análise realizada no *software* ImageJ, a porosidade foi estimada em aproximadamente 40%.

Com a espessura de camada de 0,10 mm, observou-se a união entre as camadas, porém, eventualmente ocorrendo uma separação entre algumas delas (Figura 72b), o mesmo ocorreu para 0,15 mm. Com o aumento da espessura para 0,20 mm, observou-se uma piora considerável da união entre as camadas (Figura 73b), dada a delaminação pronunciada exibida. Nessa última, entre cada camada sinterizada, é possível observar a presença de uma porção de material não sinterizado e espaços vazios, inviabilizando a utilização desse parâmetro para construção de peças.

Figura 72 - MEV da amostra obtida com $P = 20$ W, $v = 200$ m/min, $d = 0,1$ mm e empilhamento de cinco camadas com $e = 0,1$ mm



TM3000_1926

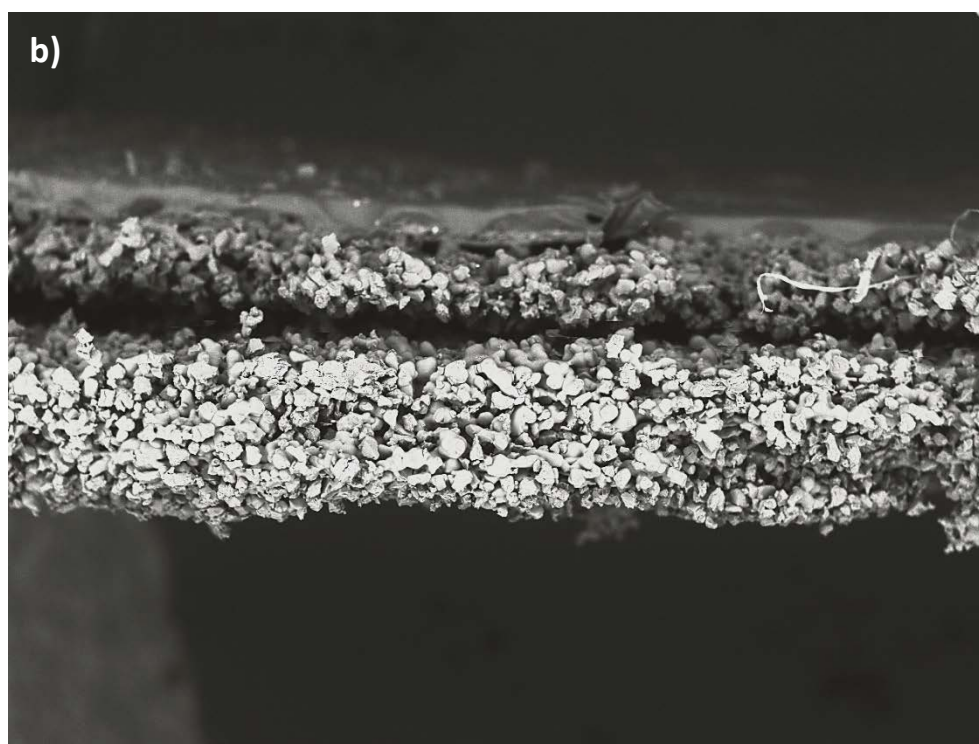
2018/01/15

15:31 HL

D6.1

x40

2 mm



TM3000_1915

2018/01/12

16:56 HL

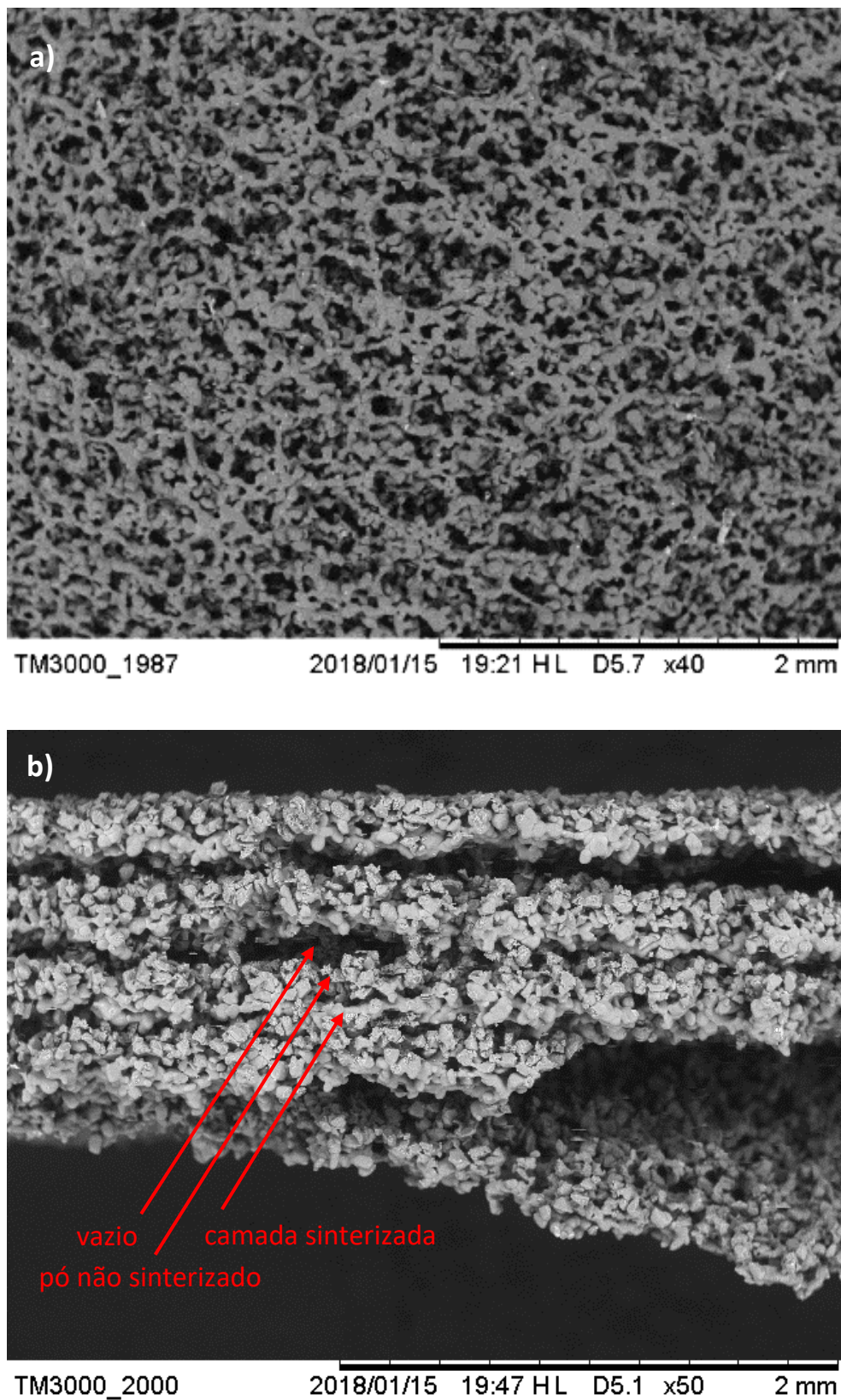
D5.1

x50

2 mm

(a) vista de topo (última camada); e (b) vista lateral (5 camadas) da amostra sinterizada.

Figura 73 - MEV da amostra obtida com $P = 20$ W, $v = 200$ m/min, $d = 0,1$ mm e empilhamento de cinco camadas com $e = 0,2$ mm

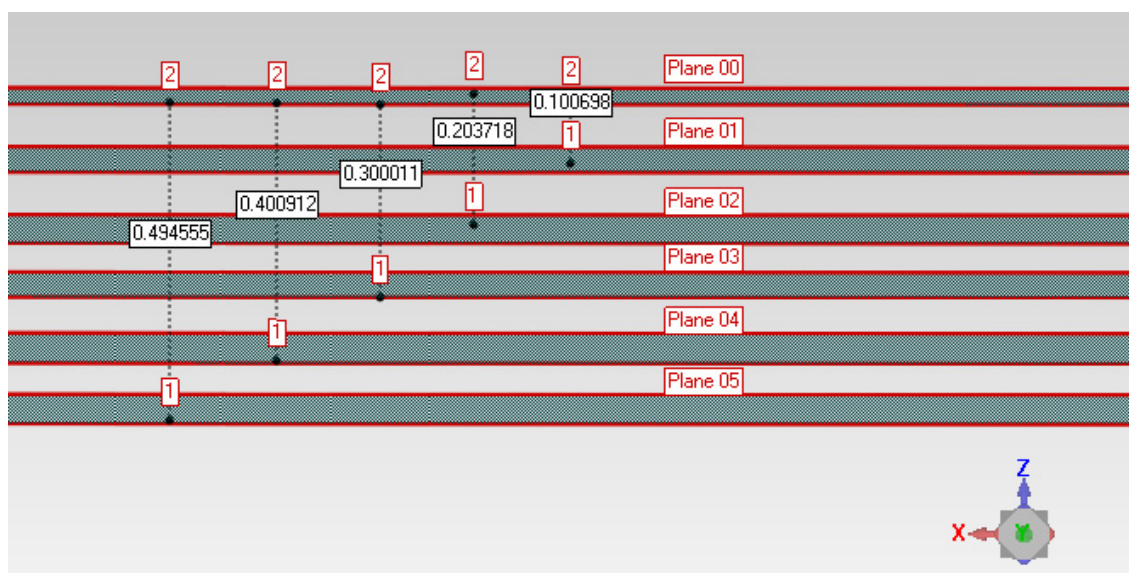


(a) vista de topo (última camada); e (b) vista lateral (5 camadas) da amostra sinterizada.

Esses ensaios indicaram que, para que haja coalescência entre camadas construídas com os parâmetros determinados, a espessura entre camadas deve ser inferior à 0,2 mm. A fim de se certificar e mensurar os procedimentos utilizados para a produção das amostras com cinco camadas, executou-se a digitalização tridimensional da mesa do dispositivo sem aplicação de pó e após a sinterização de cada camada.

Primeiramente, foi digitalizada a mesa sem pó em diferentes alturas para verificação da precisão do incremento de descida (0,1 mm). De acordo com a Figura 74, obteve-se um erro médio de $\pm 0,003$ mm ($\pm 3\%$) entre camadas e o erro acumulado em cinco camadas foi de 0,005 mm (1%). Considerando que o dispositivo é manual e possui um erro intrínseco, julgou-se então que esse erro não seja relevante e, assim, ele foi desconsiderado.

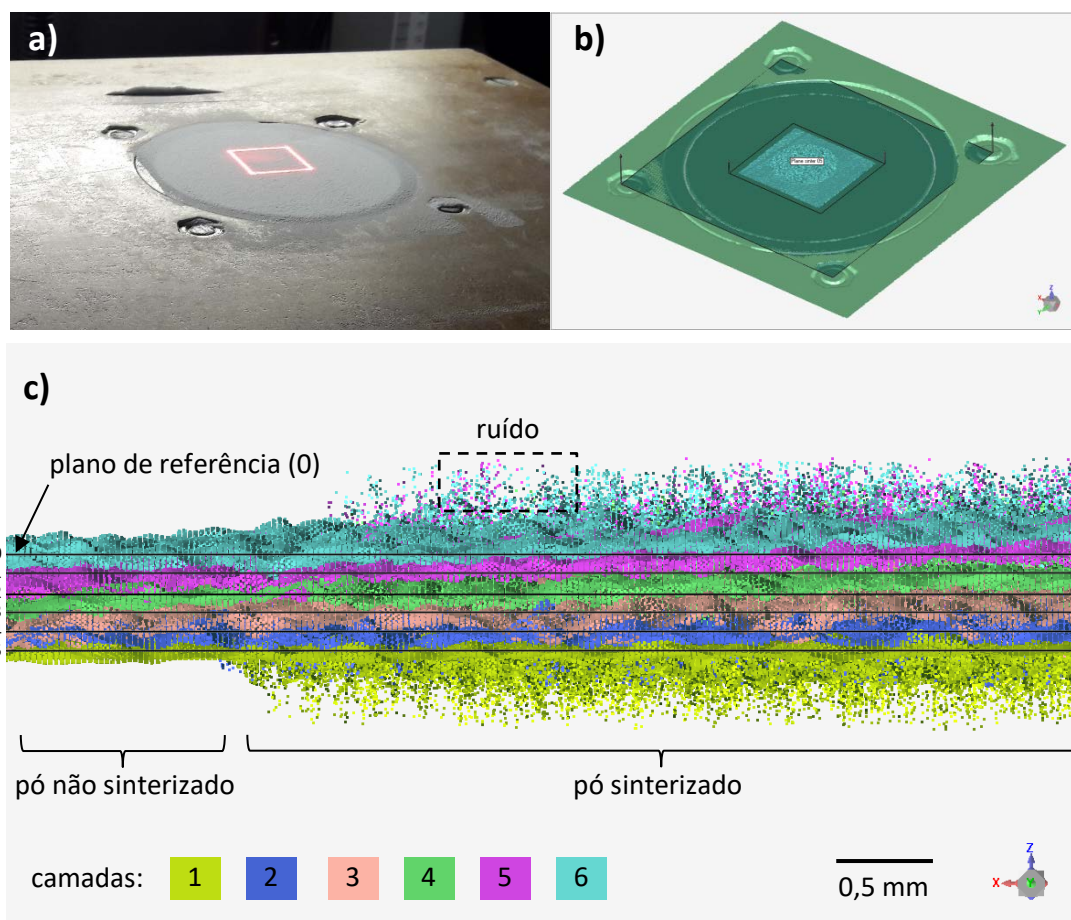
Figura 74 – Planos digitalizados do incremento de descida da mesa



Após cada camada sinterizada, foi digitalizada a superfície da mesa (Figura 75a), a qual pode ser observada em 3D (Figura 75b) com a amostra ao centro (plano mais claro) e o restante da mesa móvel (plano mais escuro). A nuvem de pontos obtida de cada camada foi deslocada 0,1 mm para baixo a cada sinterização, de modo a coincidir com os respectivos planos da mesa (Figura 74) em cada etapa. A Figura 75c mostra uma vista lateral das nuvens de pontos do pó (faixas coloridas) sobrepostas aos planos das descidas da mesa (linhas pretas horizontais).

À esquerda da Figura 75c, observa-se as camadas de pó espalhadas sobre a mesa sem sinterização, onde nota-se o paralelismo das camadas com os planos das descidas da mesa. Além disso, pode-se inferir também que as camadas de pó distribuídas realmente possuíam a espessura determinada de 0,1 mm.

Figura 75 – Digitalização das camadas sinterizadas



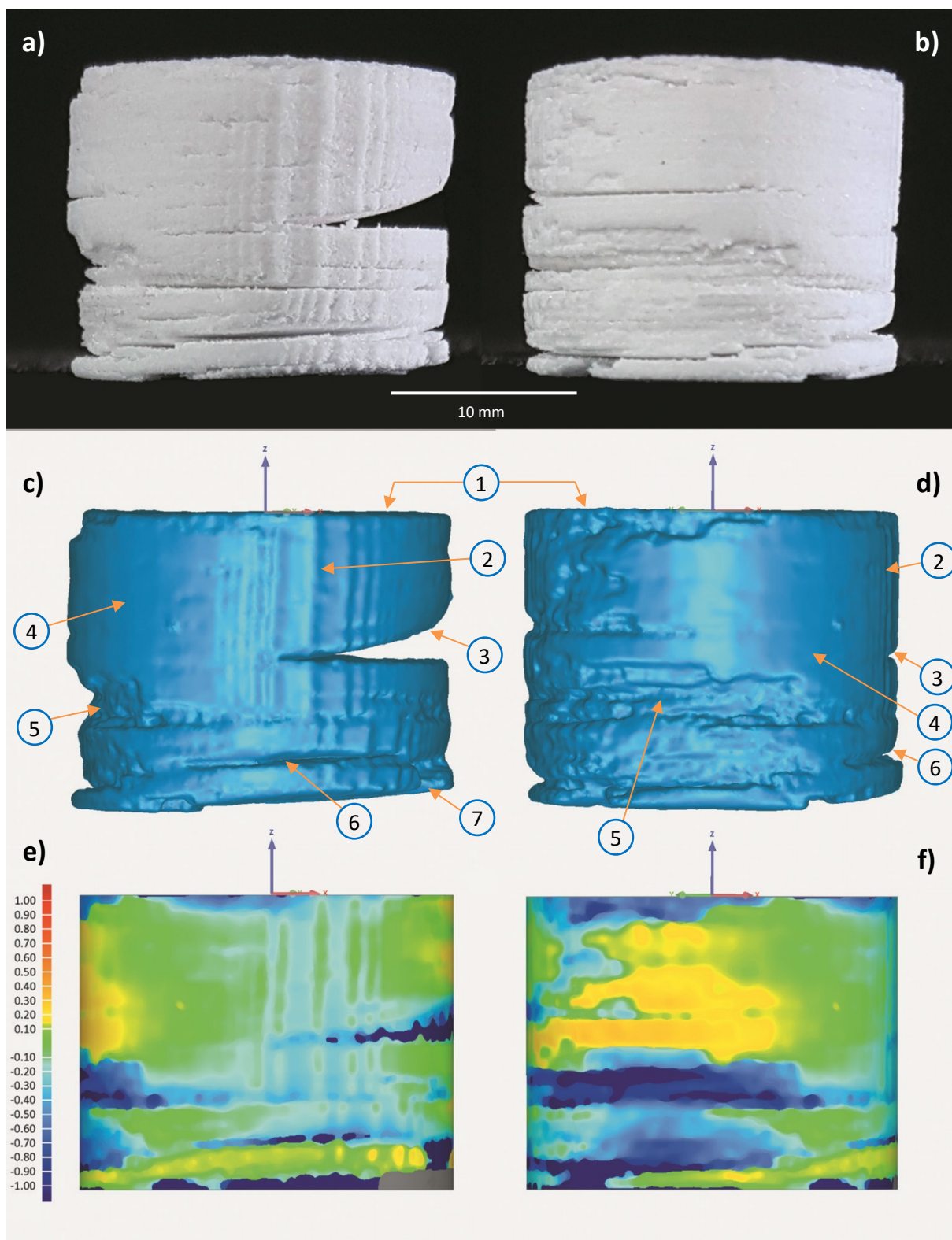
À direita da Figura 75c, encontra-se a região da amostra, onde observa-se o pó sinterizado. A coalescência do material em pó gerou uma superfície com maior especularidade, o que, segundo Silva (2006), prejudica a digitalização 3D e, neste caso, causou um ruído na superfície, conforme destacado na imagem. Nessa região à direita, é possível constatar o empenamento cumulativo sofrido pela amostra. Tomando como base a camada 1 (amarela), por exemplo, nota-se que ela possui a maior planicidade dentre as demais. Já a camada 5 (magenta) inicia, à esquerda (pó não sinterizado), sobre o plano 2; no início da região da sinterização passa para o plano 1; e, à direita, invade o plano 0, o que pode prejudicar a distribuição de uma nova camada de pó.

Como forma de se averiguar a possibilidade de sinterizar um modelo 3D, bem como colocar em teste todos os parâmetros determinados e avaliar o processo proposto neste trabalho, executou-se um ensaio com o empilhamento de cem camadas. Para tanto, foram utilizados discos adesivos de 0,1 mm de espessura (Figura 39).

O fator crítico nesse ensaio foi o acúmulo de pó não sinterizado entre os discos adesivos, uma vez que este pó não era completamente removido pela régua acrílica. Assim, a espessura de cada camada distribuída se tornou, em média, 0,16 mm. Esse ensaio possibilitou ainda ratificar a dificuldade e demora para se distribuir o pó manualmente, sem automação, a cada nova camada. A amostra resultante (Figura 76) apresentou boa sinterização em algumas regiões, no entanto, mostrou-se bastante irregular, com falhas em toda sua extensão, falta de sinterização e pó não sinterizado entre algumas camadas. A Figura 76 (a - b) apresenta fotografias macro de duas vistas laterais da amostra, respectivamente, observa-se o modelo virtual obtido pela digitalização 3D (c - d) e a análise dimensional realizada (e - f).

As vistas do modelo 3D (c - d) trazem indicações numeradas de algumas características observadas na amostra. A superfície do topo (1) se apresenta plana e compatível com as amostras obtidas nos ensaios anteriores; essa superfície não está incluída na análise dimensional (e - f), a qual foca-se na lateral do cilindro. Percebem-se estrias verticais ao longo da altura da amostra (2). Cabe destacar que essas estrias estão localizadas em regiões diametralmente opostas, e já se apresentavam nas amostras bidimensionais (Figura 58), embora pouco perceptíveis com a velocidade utilizada e mais evidentes a velocidades maiores. Essa característica foi atribuída à resolução do processo, pois quando as linhas de varredura se aproximam da tangente da circunferência diminuem de comprimento, causando oscilação da velocidade devido à aceleração (inércia) dos espelhos galvanométricos. A amostra apresentou também uma região de empenamento pronunciado (3), o qual, provavelmente, foi se acentuando ao longo do processo pela falta de coesão entre duas camadas, o que permitiu que a camada superior se deformasse. Cabe salientar, no entanto, que foram observadas regiões com acabamentos superficiais melhores (4) e piores (5). Outro defeito observado foram delaminações, ou seja, a falta de coesão onde as camadas se separam sem empenamento, sendo algumas bastante acentuadas (6). Algumas fraturas presentes na base da amostra (7) não são defeitos da sinterização, pois foram causadas durante o processo de remoção da amostra, a qual estava fixada na mesa por fita dupla face.

Figura 76 – Amostra sinterizada com 100 camadas (com disco adesivo, e $\approx 0,16$ mm)



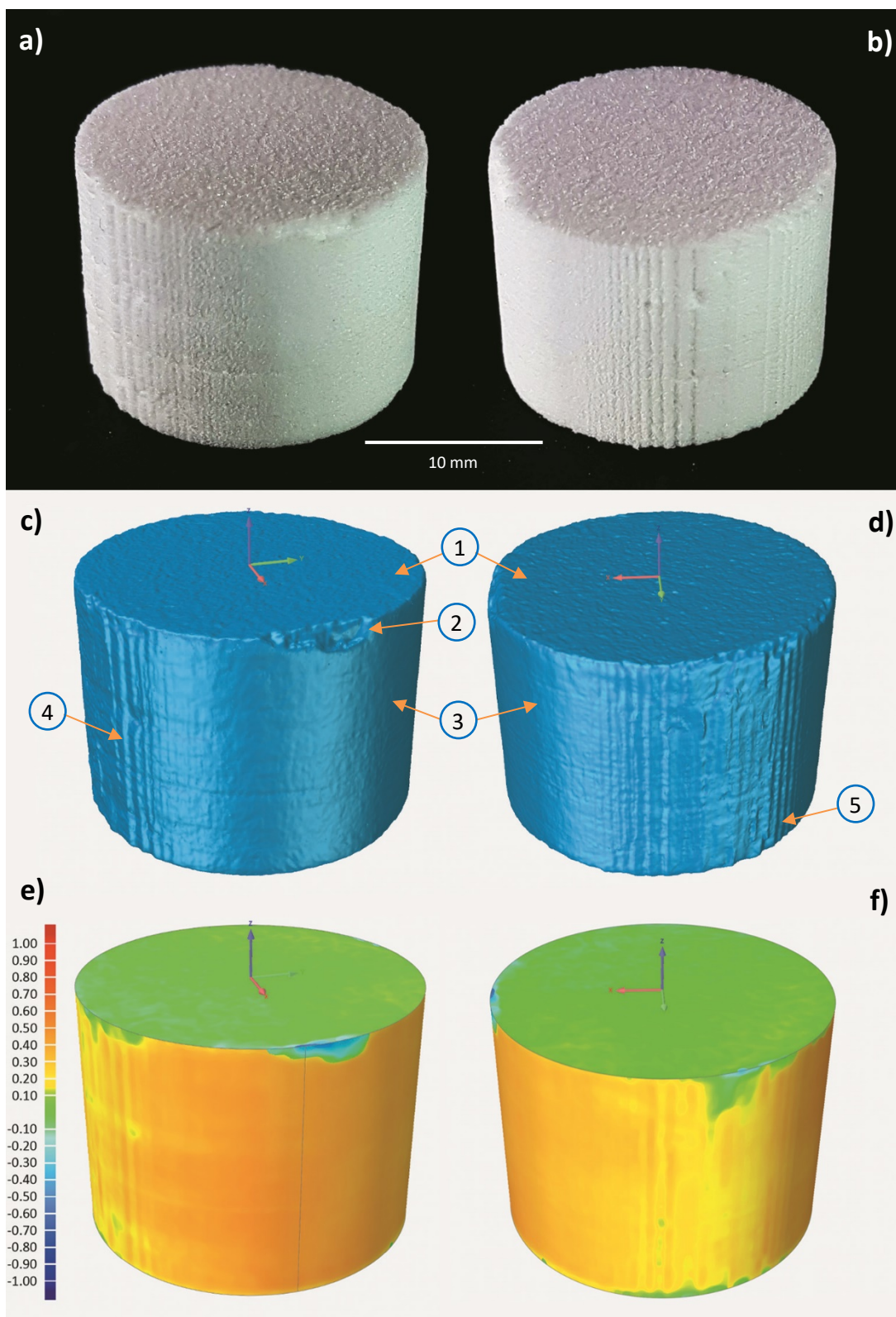
A Figura 76 (e - f) exibe a análise dimensional da amostra, a qual foi comparada a um cilindro de referência com o diâmetro nominal de 20 mm. As imagens e as estatísticas calculadas foram feitas com uma malha de 400 mil triângulos. Os resultados apontaram um erro médio positivo de 0,1 mm e negativo de -1,9 mm (em relação à medida nominal), com desvio-padrão de 2,2 mm. Baseado nos erros negativos, as regiões de pior acabamento (Figura 76 - 5) apresentaram valores da ordem de 10% do diâmetro. Cabe ressaltar que o erro médio negativo é altamente influenciado pelas regiões com grandes defeitos, como empenamento (3) e delaminação (6), os quais também implicam no alto desvio-padrão observado.

A partir do modelo 3D, foi possível mensurar a altura da amostra em 16,2 mm, o que está dentro do esperado, mas não é conclusivo devido à falta de precisão no controle da espessura das camadas. Foi ainda verificada a massa da amostra em 1,9 g, o que faz sentido considerando-se as medições de massa e espessura de uma única camada. A partir dessas medições (Figura 60 e Tabelas 3 e 4), seria estimado um valor próximo a 2 g – 100 vezes a massa de uma única camada sinterizada (0,044 g) multiplicada pela razão com a espessura desta (0,15 mm / 0,33 mm). Essa diferença de massa pode ser atribuída aos vazios observados na amostra, em especial devido ao grande empenamento.

Um novo ensaio foi executado a fim de melhorar o resultado anterior, desta vez com espessura de camada controlada pelo dispositivo em 0,10 mm, e sem a utilização do disco adesivo. Nesse ensaio, a partir da quinta camada, a amostra cresceu para cima do nível da mesa de construção, atritando com a régua distribuidora de pó, conforme já observado em ensaio anterior (Figura 75). O ensaio precisou ser interrompido na décima quinta camada, pois a amostra passou a impedir a régua acrílica de distribuir nova camada de pó.

Novo ensaio foi iniciado então, dessa vez com espessura de camada 0,15 mm. A primeira tentativa foi abortada, em consequência da passada da régua acrílica ter desalojado a amostra durante a construção da 19ª camada, conforme problema relatado na Figura 71. Isso foi solucionado sinterizando a primeira camada com espessura de 0,10 (para garantir a adesão com a fita dupla face da base) e as demais com 0,15 mm. Assim, o ensaio pôde ser levado até o fim com 100 camadas (Figura 77), sem intercorrências, com possibilidade ainda de se ir adiante, caso o modelo 3D exija mais do que essa quantidade de camadas.

Figura 77 – Amostra sinterizada com 100 camadas ($e = 0,15$ mm)



(a) e (b) foto macro de diferentes vistas da amostra; (c) e (d) modelo 3D digitalizado das mesmas vistas; (e) e (f) análise dimensional das respectivas vistas.

(1) topo da amostra; (2) região danificada pelo manuseio; (3) região de melhor acabamento superficial; e (4) e (5) estrias diametralmente opostas.

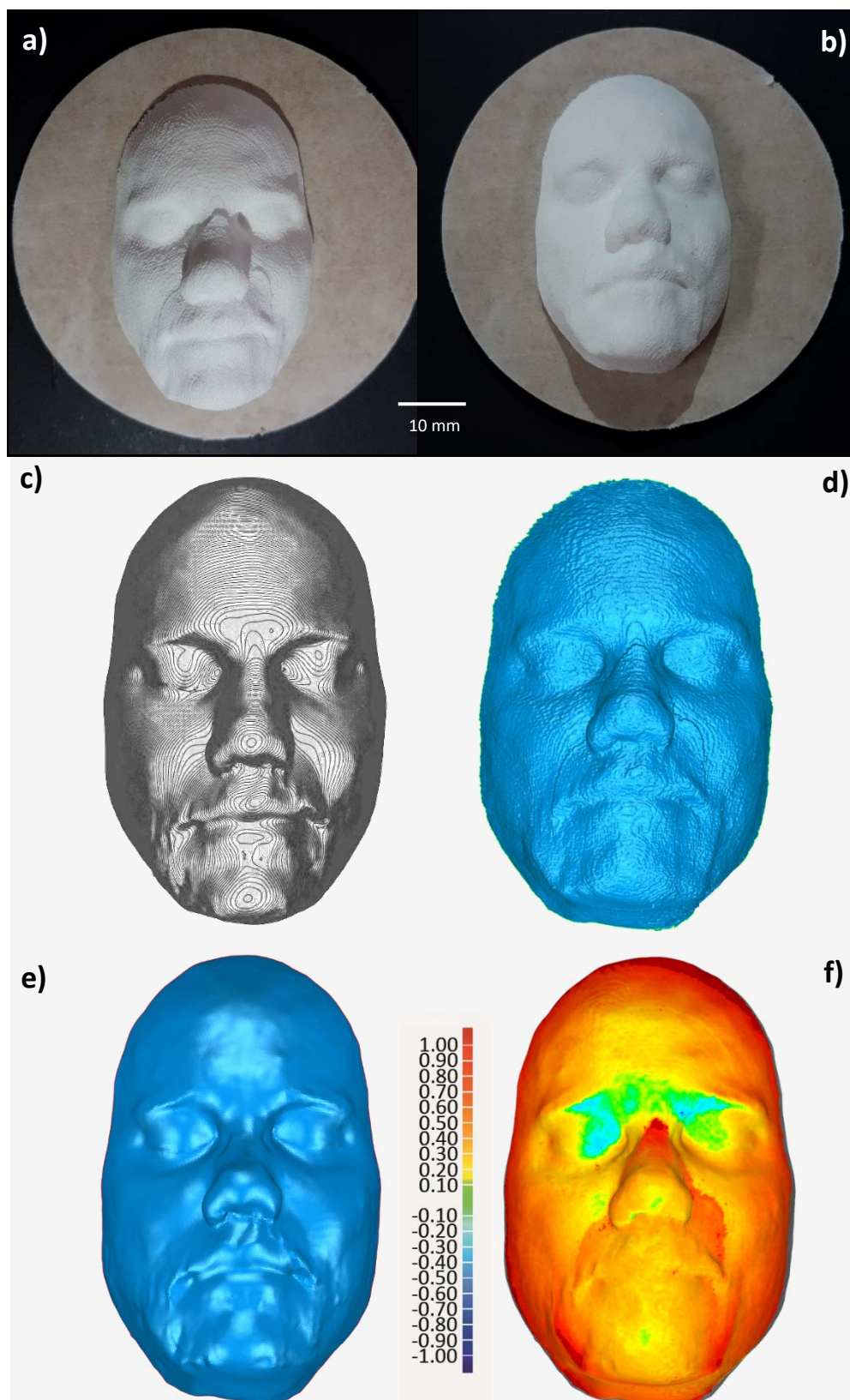
A amostra resultante Figura 77 (a - b) apresentou boa sinterização e bom acabamento superficial na maior parte de sua lateral. Porém, são observadas estrias verticais ao longo da altura da amostra, as quais foram consideradas como característica do processo, conforme já observadas nos ensaios anteriores. As vistas do modelo 3D (c - d) trazem indicações numeradas de características observadas na amostra. A superfície do topo (1) se apresenta plana e, nesse ensaio, foi incluída na análise dimensional (e - f). Há ainda uma região danificada pelo manuseio (2), uma vez que as arestas da amostra possuem 90° e se mostram bastante frágeis. São também destacadas uma região de bom acabamento superficial (3) e as estrias em regiões diametralmente opostas (4) e (5).

A Figura 77 (e - f) exibe a análise dimensional da amostra, a qual foi comparada ao cilindro de referência (diâmetro nominal de 20 mm). As imagens e as estatísticas calculadas nessa análise foram feitas com uma malha de 400 mil triângulos. Os resultados apontaram um erro médio positivo de 0,20 mm e negativo de -0,05 mm (em relação à medida nominal), com desvio-padrão de 0,18 mm. Conclui-se assim, que a amostra, em geral, se apresenta ligeiramente maior do que o esperado, com valores da ordem de 1% do diâmetro. Os erros negativos são encontrados principalmente nas arestas da amostra, onde houve fraturas.

A partir do modelo 3D, foi possível mensurar a altura da amostra em 15,01 mm, ou seja, com um erro de 0,1 mm, o qual pode ser considerado insignificante (inferior a 0,1%). Isso demonstra a precisão do controle da espessura das camadas construídas. Foi ainda verificada a massa da amostra em 2,0 g, em concordância com o esperado, conforme apontado nos ensaios anteriores. Com os valores de massa e volume, pôde-se calcular a densidade aparente em 0,42 g/cm³, o que corresponde a uma porosidade de 51% considerando-se a densidade absoluta de 0,86 g/cm³ informada no *datasheet* do fabricante.

Uma vez verificada a possibilidade de se sinterizar um modelo 3D, novo ensaio foi executado a fim de avaliar a produção de uma geometria mais complexa (forma orgânica). Nesse sentido, foi digitalizado em 3D um rosto humano e reproduzido com o método proposto em uma escala de 1:4 (35,6 x 54,8 x 19,8 mm). O modelo 3D foi fatiado no *software* Rhinoceros, obtendo 132 camadas, as quais foram exportadas no formato DXF. Todos os parâmetros do ensaio anterior foram mantidos, inclusive a espessura de camada de 0,15 mm. A Figura 78 apresenta o modelo em questão e os resultados obtidos.

Figura 78 - Amostra de forma orgânica sinterizada com dimensões 35,6 x 54,8 x 19,8 mm



(a) e (b) foto macro de diferentes iluminações do amostra; (c) camadas do modelo virtual fatiado; (d) modelo 3D sinterizado digitalizado; (e) modelo 3D da digitalização do rosto (referência); e (f) análise dimensional do modelo sinterizado.

Na Figura 78 (a), com iluminação tangente à superfície da amostra, é possível observar as marcas das camadas sinterizadas, o que está de acordo com o fatiamento do modelo virtual (c) e também pode ser observado na digitalização tridimensional da amostra (d). Na Figura 78 (b), com uma iluminação frontal da amostra, percebe-se a textura da superfície, a qual se deve à granulometria do pó, à porosidade resultante do processo, além da espessura de camada utilizada. Foi medida a massa da peça construída (7,3 g) e, a partir do volume da peça digitalizada (d) (17,9 cm³), chegou-se à densidade aparente de 0,41 g/cm³, equivalente a uma porosidade de aproximadamente 52%. Essas medidas estão em conformidade com as encontradas no ensaio anterior, indicando a repetibilidade do processo.

Comparando o modelo digitalizado da peça sinterizada (d) com o modelo tridimensional da digitalização do rosto (e), a qual foi utilizada como referência, obteve-se a análise dimensional do modelo sinterizado (f). A imagem e as estatísticas calculadas nessa análise foram feitas com uma malha de 175,5 mil triângulos. Os resultados apontaram um erro médio positivo de 0,52 mm e negativo de -0,08 mm, com desvio-padrão de 0,26 mm. Dessa forma, assim como no ensaio anterior, a amostra se apresentou ligeiramente maior do que seu modelo gerador, algo que é comum em peças produzidas pelo processo de sinterização a laser, devido à agregação de uma camada extra em torno da peça decorrente do calor do laser (GUAN et al., 2015; McALEA et al., 1998). Pode-se ainda observar alguns pequenos empenamentos (de cerca de 1 mm) ocorridos na região acima do nariz e abaixo do queixo.

Assim, a confecção de modelos 3D, bem como as análises realizadas utilizando-se diferentes combinações de parâmetros para otimização do processo mostraram que a sinterização do material polimérico amorfo, sem pré-aquecimento, é possível. Nesse processo, o empenamento se mostrou como o fator mais crítico, conforme discussões já realizadas e exposto na conclusão.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho propôs a sinterização de um polímero amorfo em um equipamento de gravação e corte a laser convencional. Após a caracterização do material, medições de características do equipamento utilizado, estudo de parâmetros para a sinterização de uma camada bidimensional (2D), bem como o estudo do empilhamento de camadas (3D), foi possível sinterizar um modelo 3D. Nesse sentido, conclui-se que o processo é viável tecnicamente, conforme será exposto a seguir.

A granulometria e MEV executados no poliestireno (PS 200) utilizado nesse trabalho demonstram que o material possui as características necessárias para a devida processabilidade, com tamanho médio de partícula de 54,3 μm , apesar do formato irregular. O fato do espalhamento de material em pó ter sido feito de maneira manual, e sem pré-compactação, influencia na efetiva sinterização e na porosidade das amostras produzidas. Além disso, esse procedimento sendo manual, gera diferentes compactações ao longo da camada de pó espalhada, o que também contribui para o empenamento da amostra.

A partir dos termogramas de DSC, foram sugeridas temperaturas para sinterização do material, ou seja, sua janela de processamento. Essa janela não pode ser validada, pois o equipamento de termografia detectou parte da energia do feixe laser refletido da superfície da amostra, danificando uma região de seu sensor. Esse fato levanta um alerta para a execução de ensaios de termografia envolvendo laser, devendo-se atentar para a temperatura máxima de captura do termógrafo.

A potência máxima do equipamento utilizado foi medida em 43 W, o suficiente para o processo de sinterização de material polimérico. O diâmetro do foco do feixe laser foi estimado em 300 μm , de sorte que o espaçamento entre linhas de varredura do feixe laser foi definido em 100 μm para, assim, satisfazer a relação de sobreposição de 1/3. Após variados ensaios, determinou-se a potência de 20 W e velocidade de varredura de 200 m/min como sendo o par de parâmetros que produziram a amostra com menor deformação no plano x-y (elipticidade) e também no eixo z (empenamento). Tais parâmetros de processo permitem calcular a densidade de energia transferida ao material, conhecida como Número de Andrew ($An = 0,06 \text{ J/mm}^2$), a qual pode ser utilizada para comparação de resultados, inclusive de trabalhos futuros.

Apesar da densidade de energia ser um parâmetro crucial na sinterização, essa não pode ser avaliada de forma dissociada da temperatura do material, dado que é dependente dela. A densidade de energia recomendada pela DTM para sinterização é de cerca de $0,05 \text{ J/mm}^2$, valendo-se de um equipamento comercial que possui aquecimento do material em pó. A densidade de energia obtida neste trabalho ($A_n = 0,06 \text{ J/mm}^2$) é superior devido ao maior gradiente de temperatura que o laser precisa vencer para levar o material em pó à coalescência, já que este não é pré-aquecido e é sinterizado diretamente à partir da temperatura ambiente. O empenamento apresentado pelas amostras poderia ser atenuado com a redução do gradiente de temperatura. No entanto, é preciso salientar que o aquecimento da câmara de construção não pôde ser executado devido ao potencial dano ao equipamento (tampa polimérica, conjunto de lentes, entre outros).

A variação da densidade de energia ensaiada neste trabalho foi de $0,0001$ a $0,3 \text{ J/mm}^2$, sendo a faixa de $0,055$ a $0,067 \text{ J/mm}^2$ a qual se obtiveram as amostras mais circulares. Para densidades de energia mais altas, foi averiguado uma grande deformação da amostra no plano $x-y$ (elipticidade) e também no eixo z (empenamento), além do aparecimento de fumaça, o que denota a degradação do material polimérico. A baixas densidades de energia, a amostra sequer foi sinterizada, mantendo o poliestireno em pó. A relação potência do laser/velocidade de varredura é crucial no processo de sinterização, de forma que, por exemplo, para a potência de 20 W , uma faixa intermediária de velocidades se mostrou mais adequada (180 a 220 m/min).

Com relação à microestrutura, amostras bidimensionais sinterizadas com 20 W foram analisadas por MEV e demonstraram, em geral, alta porosidade, o que vem ao encontro das propriedades esperadas para uma peça resultante de um polímero amorfo. O último modelo tridimensional obtido, por sua vez, apresentou porosidade mais alta ($\sim 50\%$), resultado da interface entre as diversas camadas. Cabe salientar que os polímeros utilizados na SL de modelos de fundição por cera perdida, após a sinterização, costumam ser infiltrados com outros materiais (ceras) para preenchimento dessa porosidade, o que também é uma característica do PS 200 utilizado neste trabalho.

Com relação à massa das amostras, conforme esperado, percebeu-se que essa diminuiu conforme a velocidade aumenta ou conforme a potência diminuiu. Uma camada

sinterizada individualmente (2D) com os parâmetros propostos resultou em espessura aproximada de 0,33 mm e massa de 0,044 g. Para as amostras tridimensionais (3D) com até 5 camadas, observou-se que a melhor união foi encontrada para a espessura entre camadas de 0,1 mm (aproximadamente 1/3 da espessura de uma camada sinterizada). Porém, essa espessura é muito próxima ao valor do empenamento, o que inviabiliza a construção de um modelo com múltiplas camadas. Assim, verificou-se que a menor espessura de camada que viabiliza o processo é de 0,15 mm, a qual permitiu a construção de um modelo 3D com cem camadas. A massa resultante desse modelo 3D foi de 2 g, valor que é proporcionalmente compatível com a massa da camada bidimensional. A tolerância dimensional foi avaliada em 0,20 mm.

A posteriori, esses parâmetros foram validados em um ensaio valendo-se de uma forma orgânica (face humana em escala 1:4), com dimensões maiores, para as quais, foram requeridas também um número maior de camadas (132). A análise dimensional desse modelo sinterizado apresentou valores ligeiramente maiores que o modelo 3D de referência (em média 0,5 mm), e densidade aparente de 0,41 g/cm³, o que equivale a uma porosidade de cerca de 52%. Esses valores estão em consonância com os encontrados no ensaio de empilhamento de camadas, indicando a repetibilidade do processo.

Assim, conclui-se que é possível realizar um processo de MA por sinterização de polímero amorfo em pó em equipamento de gravação e corte a laser convencional, sem pré-aquecimento do material. Avalia-se que o maior problema encontrado foi o empenamento, o qual prejudica a distribuição de novas camadas de pó, porém, foi demonstrado que o maior controle da espessura de camada, com alturas superiores aos valores do empenamento, pode sanar esse problema. Por fim, considera-se que para a viabilização prática do processo de sinterização proposto nesses equipamentos convencionais, torna-se importante o desenvolvimento de um dispositivo de distribuição de pó automatizado, o qual permitiria a construção de modelos 3D de maior tamanho e complexidade.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisando os resultados obtidos, vê-se a possibilidade do aprimoramento de algumas características e etapas do processo proposto. Dessa forma, se listam abaixo sugestões para trabalhos futuros visando a continuidade dessa pesquisa:

- * Analisar alternativas de distribuição do pó para o processo de sinterização a laser, considerando sua automação;

- * Avaliar a contemplação de sistemas de aquecimento e controle de temperatura no equipamento, bem como estratégias para a medição das temperaturas envolvidas no processo;

- * Aprimorar o sistema de controle da espessura de camada no processo de sinterização, também considerando sua automação;

- * Examinar a variação da espessura de camada em função do aquecimento da câmara e do material em pó;

- * Estudar a utilização de dupla passagem da varredura do laser com potência inferior à utilizada, a fim de minimizar o gradiente de temperatura;

- * Investigar outras estratégias de varredura, considerando o *raster* em diferentes ângulos, ou mesmo estratégias alternativas, por exemplo em *offset* do contorno;

- * Estudar a sinterização de diferentes geometrias como alternativa para a construção de amostras/peças, em especial que necessitem de suporte;

- * Examinar a influência da infiltração com cera (ou outros materiais, como o cianoacrilato) nas dimensões e no acabamento de modelos sinterizados;

- * Sondar a contração / expansão das amostras a fim de propor uma relação de aumento / redução nas dimensões do arquivo CAD para compensar esta questão.

REFERÊNCIAS

3D PRINTING INDUSTRY. **3D Printing Basics: The free beginner's guide**. Disponível em <<http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/>> acesso em 22 de janeiro de 2016 às 20h37.

3D SYSTEMS. **Material Safety Data Sheet | 2-D504 Red Dip Wax**. Disponível em <http://www.3dsystems.com/products/datafiles/lasersintering/msds/8001-20129_Red_wax_Euro-UK.pdf> acesso em 28 de novembro de 2015 às 18h28.

AJOKU, U.; HOPKINSON, N.; CAINE, M. **Experimental measurement and finite element modelling of the compressive properties of laser sintered Nylon-12**. Mater. Sci. Eng.:A, vol. 428, issues 1–2, p. 211–216, 2006.

ALENCAR, A. M. **Introdução à Óptica – Feixe Gaussiano**. Instituto de Física/USP, 2014. Disponível em <<http://fig.if.usp.br/~labm2/Disciplinas/Seminarios/Otica-2014/2014-Optica-D01-Feixe%20Gaussiano.pdf>> acesso em 01 de dezembro de 2017 às 23h50.

ALCOFORADO, M. G. **Design Interativo: O poder comunicativo dos protótipos**. In: 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design, 2008, SENAC, São Paulo, Anais Eletrônicos. 2008, SENAC, São Paulo.

ALM, LLC. Advanced Laser Materials. **PS 200 Technical Data Sheet**. Disponível em <http://alm-llc.com/Tech_Data_Sheets/PS_200.pdf> acesso em 12 de novembro de 2015 às 23h21.

AMADO, A.; SCHMID, M.; LEVY, G.; WEGENER, K. **Advances in SLS powder characterization**. In Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, p. 438-452, 2011.

ASKELAND, D.R.; WRIGHT, W.J. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 3ª edição, 2014. p. 111, 251-259, 479-489.

AUTOMATISA. **Máquinas**. Disponível em <<http://www.automatisa.com.br/>> acesso em 23 de julho de 2016 às 14h57.

BARBOSA, R. T. **Design & Prototipagem: Conhecimento e uso da Prototipagem Rápida no design brasileiro**. 2009. 198f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru/SP, 2009.

BEAMAN, J. J.; BARLOW, J. W.; BOURELL, D. L.; CRAWFORD, R. H.; MARCUS, H. L.; McALEA, K. P. **Solid Freeform Fabrication: A New Direction in Manufacturing**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1997.

BELLEHUMEUR, C. T.; BISARIA, M.; VLACHOPOULOS, J. **An experimental study and model assessment of polymer sintering**. Polym Eng. Sci., vol. 36, issue 17, 2198-2207, 1996. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10617/abstract>> acesso em 04 de dezembro de 2016 às 21h12.

BELLEHUMEUR, C. T.; KONTOPOULOU, M.; VLACHOPOULOS, J. **The role of viscoelasticity in polymer sintering**. Rheol. Acta, vol. 37, issue 3, p. 270-278, 1998. doi:10.1007/s003970050114. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007/s003970050114>> acesso em 05 de dezembro de 2016 às 09h05.

BERRETTA, J. **Investigação do processo de endurecimento de materiais via laser**. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1995. 108 p. p. 01-36. Disponível em <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Jose%20Roberto%20Berretta%20I_M.pdf> acesso em 1º de outubro de 2016 às 12h28.

BICERANO, J.; SEITZ, J. T. **Molecular origins of toughness in polymers**. Polymer Toughening (New York: Dekker), p. 1–59, 1996.

BOURELL, D.L.; WATT, T.J.; LEIGH, D.K.; FULCHER, B. **Performance limitations in polymer laser sintering**. Physics Procedia, 56, p. 147-156, 2014.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. New York: John Wiley, 4ª ed. 1999.

BRENNAN-CRADDOCK, J. P. J.; BINGHAM, G. A.; HAGUE, R. J. M.; WILDMAN, R. D. **Impact absorbent rapid manufactured structures**. In: Proceedings of the 19th Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin (TX), p. 266-277, 2008.

BURKE, J. E. A history of the development of a science of sintering. In: KINGERY, W. D. (Ed.) **Ceramics and Civilization, Ancient Technology to Modern Science**. vol 1. Amer. Ceramic Society, Columbus, OH, 1985, p. 315-322.

CALLISTER JR., W.D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. p. 585-586.

CAMPBELL, R. I.; HAGUE, R. J. M.; SENER, B.; WORMALD, P. W. **The potential for the bespoke industrial designer**. The Des J., vol. 6, p. 24-34, 2003.

CAMPOS, E.; FERNANDES, T.J.; RODRIGUES, N.A.S **O princípio de Huyghens, a óptica de Fourier e a propagação de feixes de laser**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 32, n. 3, 3303, 2010. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/rbef/v32n3/v32n3a03.pdf>> acesso em 22 de janeiro de 2018 às 19h57.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 3ª ed., 2010.

_____. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Ed. Artliber, 2003.

CIDADE, M. K. **Caracterização e padronização do processo de gravação a laser em ágata aplicado ao design de joias**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em

<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/61063/000863901.pdf?sequence=1>>
acesso em 1 de outubro de 2016 às 10h53.

CHUA, C. K.; LEONG, K. F.; LIN, C. S. **Rapid prototyping: principles and applications**. 3rd ed., 540 pp, 2010.

COCHRAN, W. G.; COX, G. M. **Experimental Design**. Wiley, New York, 2a. ed., 1992.

COHERENT, Inc. **Introduction for lasers for materials processing**. 2013. Disponível em

<<http://www.coherent.com/Applications/index.cfm?fuseaction=Forms.page&PageID=98&ParentID=250>> acesso em 30 de setembro de 2016 às 16h42.

CONCEPT LASER GmbH. **Downloads General Images**. Disponível em

<<https://newsroom.concept-laser.de/downloads.html>>
acesso em 08 de novembro de 2016 às 12h51.

CORMIER, D. R.; HARRYSSON, O. L. **Mass customisation via rapid manufacturing**. IERC 2002, Orlando, FL, 2002.

DABBAS, F. **Sinterização seletiva a laser de compósitos poliamida/hidroxiapatita e polietileno / hidroxiapatita com gradientes funcionais aplicáveis em engenharia de tecidos**. Dissertação (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Junho, 2006.

DAPPER, S.T.H.; SALCE, F.A.P.; REIS, T.H.; DUARTE, L.C.; KINDLEIN JR., W. **Sinterização seletiva a laser de pó de ágata**. In: Léo Afraneo Hartmann; Juliano Tonezer da Silva. (Org.). Mostra de pesquisas, produtos e tecnologias aplicadas ao arranjo produtivo de gemas e joias do Rio Grande do Sul. 1 ed., v. 1, p. 20-25, 2013.

DAS, S.; CRAWFORD, R. H.; BEAMAN, J.J. **Process Control System for a High Temperature Workstation performing the Selective Laser Sintering Process**. In: Solid Freeform fabrication Symposium, The University of Texas, Austin, p. 16-25, 1992. Disponível em
<<http://sffsymposium.engr.utexas.edu/archive>> acesso em 29 de outubro de 2015 às 14h36.

DECKARD, C. **Method and apparatus for producing parts by selective sintering**. U.S. Patent 4,863,538. 1989. Disponível em <<https://www.google.com/patents/US4863538>> acesso em 21 de setembro de 2016 às 16h49.

_____. **Apparatus for producing parts by selective Sintering**. U.S. Patent 5,597,589. 1997. Disponível em <<https://www.google.com/patents/US5597589>> acesso em 21 de setembro de 2016 às 16h54.

DEFI Departamento de Física. **Divergência e diâmetro de um feixe laser**. ISEP Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2009. Disponível em <https://www.dfi.isep.ipp.pt/uploads/ficheiros/4032_v0.pdf> acesso em 28 de novembro de 2017 às 16h22.

DICKENS JR., E. D.; LEE, B. L.; TAYLOR, G. A.; MAGISTRO, A. J.; NG, H.; McALEA, K.; FORDERHASE, P. F. **Sinterable semi-crystalline powder and near-fully dense article formed therewith**. US Patent 5527877A, 1996.

DINGAL, S.; PRADHAN, T. R.; SUNDAR, J. K. S.; CHOUDHURY, A. R.; ROY, S. K. **The application of Taguchi's method in the experimental investigation of the laser sintering process**. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 10, p. 1154–1165, 2007.

DORIS. **Part 1: Development and History of 3D Printing Technologies**. In: 3Printr.com, oct. 2011. Disponível em <<https://www.3printr.com/development-history-3d-printing-technologies-342079/>> acesso em 03 de novembro de 2016 às 11h32.

DOTCHEV, K.; YUSOFF, W. **Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process**. *Rapid Prototyping Journal*, vol. 15, n. 3, p. 192-203, 2009.

DRUMMER, D.; RIETZEL, D.; KÜHNLEIN, F. **Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering**. *Physics Procedia*, vol. 5, part B, Laser Assisted Net Shape Engineering 6, Proceedings of the LANE 2010, part 2, p. 533–542, 2010. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2010.08.081>> acesso em 30 de janeiro de 2017 às 22h41.

ESHELBY, J. D. Discussion. In: **Seminar on the kinetics of sintering**. A. J. Shaler, *Metals Trans*, 185, p. 806-807, 1949.

ESTRADA, D. M. E. **Propagação de Feixes Ópticos em Meios Não-Lineares**. Dissertação de mestrado. Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008. 146 p., p. 18-30. Disponível em <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadfile/395137713694/propaga%3a7%c3%a3o%20de%20feixes%20c3%93pticos%20em%20meios%20n%c3%a3o%20-%20lineares.pdf>> acesso em 17 de janeiro de 2018 às 01h35.

EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION. **Introduction to Additive Manufacturing technology: a guide for designers and engineers**. 1st. ed., Shrewsbury (UK), 2015. 44 p. Disponível em <http://www.sf2m.asso.fr/CommissionsThematiques/DocComThematiques/EPMA_Additive_Manufacturing.pdf> acesso em 07 de setembro de 2016 às 22h55.

_____. **Introduction to Powder Metallurgy – The process and its products**. 2nd. ed., Shrewsbury (UK), 2008. 36 p. Disponível em <http://www.epma.com/doc_download/247-introduction-to-powder-metallurgy> acesso em 07 de setembro de 2016 às 22h44.

EYCHENNE, F.; NEVES, H. **FAB LAB: A vanguarda da nova revolução industrial**. São Paulo: Editorial Fab Lab Brasil, 2013.

FAN, K. M.; CHEUNG, W. L.; GIBSON, I. **Movement of powder bed material during the selective laser sintering of bisphenol-a-polycarbonate**. Rapid Prototyping J., 11/4: 188-198, 2005.

FENDRICH, M. A. **Desenvolvimento do processo de recuperação em canhões laser CO₂ de vidro selados**. 2007. 63p. Trabalho final de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2007. Disponível em <http://www.emc.ufsc.br/control/arquivos/estagio/geral/arquivo_152-Murilo_Alexandre_Fendrich.PDF> acesso em 24 de setembro de 2016 às 09h20.

FITZGERALD, S. **A pneumatic conveying powder delivery system for continuously heterogeneous material deposition in Solid Freeform Fabrication**. Master of Science in Mechanical Engineering Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996. Disponível em <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.172.1945&rep=rep1&type=pdf>> acesso em 17 de novembro de 2016 às 20h07.

FORDERHASE, P.F.; DECKARD, C.R.; KLEIN, J.M. **Apparatus and method for producing parts with multi-directional powder delivery**. United States Patent US 5252264A, 1991. Disponível em <<http://www.google.com/patents/US5252264>> acesso em 19 de junho de 2015 às 23h15.

FRENKEL, J. **Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension**. J. Phys. (U.S.S.R.), vol. 9, p. 385-391, 1945.

GANEV, R. A. **Laser-Surface interactions**. New York: Springer Science, 2014. Disponível em <<http://www.springer.com/us/book/9789400773400>> acesso em 1° de outubro de 2016 às 23h03.

GERMAN, R.M. **Powder metallurgy science**. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., 1994. p. 242-317.

_____ **Sintering: from empirical observations to scientific principles.** Waltham (MA): Butterworth-Heinemann, 2014. p. 1-126, 246-249, 513-525. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780124016828>> acesso em 7 de setembro de 2016 às 22h38.

_____ **Sintering Science: A historical perspective.** German Materials Technology, 2016.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing.** Springer, 459 p., 2010. Disponível em <<http://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4419-1120-9>> acesso em 02 de setembro de 2016 às 12h54.

GIBSON, I.; SHI, D. **Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process.** Rapid Prototyping Journal, v. 3, n. 4, p. 129-136, 1997.

GÓMEZ, S. L.; LOPES, C. S.; BERNAL-CARDENAS, A. A.; LENART, V. M.; TURCHIELLO, R. de F. **Montagem experimental de baixo custo da técnica da lâmina para a caracterização de um feixe laser do tipo Gaussiano.** Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada, v.3, n.1, p. 18, junho de 2016. Disponível em <<https://periodicos.utfpr.edu.br/rbfta/article/download/3846/2619>> acesso em 22 de janeiro de 2018 às 22h13.

GOODRIDGE, R. D.; HAGUE, R. J. M.; TUCK, C. **An empirical study into laser sintering of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE).** J Mater Process Technol, v. 210, nº 1, p. 72–80, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.08.016>> acesso em 10 de março de 2017 à 1h57.

GOODRIDGE, R.D.; TUCK, C.J.; HAGUE, R.J.M. **Laser sintering of polyamides and other polymers.** Progress in Material Science, vol. 57, no. 2, p. 229-267, 2012.

GOODRIDGE, R.; ZIEGELMEIER, S. Powder bed fusion of polymers. In: **Laser Additive Manufacturing: Materials, Design, Technologies and Applications.** Woodhead Publishing, 1st ed., editor Milan Brandt, 2016. p. 181-204. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780081004333>> acesso em 1º de outubro de 2016 às 23h24.

GUAN, S.; CAO, L.; AYELLO, F.; TAYLOR, C. **Additive Manufacturing - A materials perspective.** DNV GL Materials Program Strategic Research & innovation, position paper 7-2014, publ. mar 2015. Høvik, Norway. Disponível em <https://issuu.com/dnvgl/docs/dnv_gl_pospaper__7-2014_additive_ma> acesso em 14 de setembro de 2016 às 21h55.

GUSAROV, A.V. **Mechanisms of selective laser sintering and heat transfer in Ti powder.** Rapid Prototyping J., 9/5: 314-326, 2003.

GUTTMAN, J. L.; McCAULEY, J. **Image of laser from Rayleigh scattering directly correlated to beam waist measurements of high-power lasers.** Ophir-Spiricon, LLC., The International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (ICALEO®), 2015. Disponível em <<http://www.ophiropt.com/laser--measurement/knowledge-center/article/9042>> acesso em 24 de junho de 2017 às 01h07.

HAGUE, R. J. M. **The rapid manufacturing of protective sports garments for injury protection.** In: 2nd International Conference on Rapid Manufacturing, Loughborough University, 2007.

HAGUE, R. J. M.; CAMPBELL, R. I.; DICKENS, P. M. **Implications on design of rapid manufacturing.** Proc Inst Mech Eng Part C: J Mech Eng Sci., 217, p. 25-30, 2003.

HAGUE, R.; MANSOUR, S.; SALEH, N. **Material and design considerations for rapid manufacturing.** Int J Prod Res, vol. 42, n. 22, p. 4691-4708, 2004.

HAJEK, M. **Waist parameter determination from measured spot sizes.** Appl. Opt. ed. 28, p. 5285-5287, 1989. Disponível em <https://doi.org/10.1364/AO.28.005285> acesso em 02 de dezembro de 2017 às 9h53.

HALLDIN, G. W.; KAMEL, I. L. **Powder processing of ultra-high molecular weight polyethylene I. Powder characterization and compaction.** Polym. Eng. Sci., vol. 17, n. 1, p. 21-26, 1977. DOI: 10.1002/pen.760170104. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760170104/full>> acesso em 02 de março de 2017 às 14h51.

HEJMADI, U.; McALEA, K. **Selective laser sintering of metal molds: the RapidTool™ Process.** Solid Freeform Fabrication Symposium, Texas, p. 97-104, 1996. Disponível em <<http://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/1996/1996-13-Hejmadi.pdf>> acesso em 28 de novembro de 2016 às 14h19.

HO, H. C. H.; CHEUNG, W. L.; GIBSON, L. **Effects of graphite powder on the laser sintering behaviour of polycarbonate.** Rapid Prototyping Journal, vol. 8, n. 4, p. 233-242, 2002. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1108/13552540210441148>> acesso em 05 de fevereiro de 2017 às 16h03.

HOLLISTER, S. J. **Porous scaffold design for tissue engineering.** Nat Mater, vol. 4, p.518-524, 2005.

HOPKINSON, N.; DICKENS, P. **Rapid prototyping for direct manufacture.** Rapid Prototyp J., vol. 7, n. 4, p. 197-202, 2001.

HOPKINSON, N.; HAGUE, R.; DICKENS, P. **Rapid manufacturing: an industrial revolution for a digital age.** Berlin: Wiley-Blackwell, 2005.

HORNSBY, P.R.; MAXWELL, A.S. **Mechanism of sintering between polypropylene beads**. Journal of Materials Science, vol. 27, issue 9, p. 2525–2533, 1992. doi:10.1007/BF01105065. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF01105065>> acesso em 16 de novembro às 19h36.

IOWA STATE UNIVERSITY – MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING DEPARTMENT (ISU-MSE). **FTIR**. 2011. Disponível em <<https://sites.google.com/site/isumate453lab3group8/data/polystyrene-ps>> acesso em 15 de maio de 2017.

ISO 3252:1999. **Powder metallurgy**. 1999. Disponível em <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:3252:ed-4:v1:en>> acesso em 13 de setembro de 2016 às 21h54.

ISO/ASTM 52900:2015. **Additive Manufacturing**. Dez. 2015. Disponível em <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:en>> acesso em 14 de setembro às 22h08.

KANDIS, M.; BERGMAN, T. L. **A simulation-based correlation of the density and thermal conductivity of objects produced by laser sintering of polymer powders**. J. Manuf. Sci. and Eng.,122/3: 439-444, 2000.

KINUGASA, S.; TANABE, K.; TAMURA, T. **Spectral Database for Organic Compounds, SDBS**. 2017. Disponível em <http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi> acesso em 15 de maio de 2017.

KONTOPOULOU, M.; TAKÁCS, E.; VLACHOPOULOS, J. **An investigation of the bubble formation mechanism in rotational molding**. Rotation, vol. 9, n. 1, p. 28-33, 2000.

KRUTH, J.-P.; LEVY, G.; KLOCKE, F.; CHILDS, T.H.C. **Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing**. CIRP Annals - Manuf. Technol., 56(2), p. 730–759, 2007. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007850607001540>> acesso em 17 de outubro de 2016 às 16h03.

KRUTH J.-P.; MERCELIS P.; VAN VAERENBERGH, J. **Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting**. Rapid Prototyping Journal, 11(1):26–36, 2005.

KRUTH, J.-P.; WANG, X.; LAOUI, T.; FROYEN, L. **Lasers and materials in selective laser sintering**. Assembly Automation, v. 23, n. 4, p.357–371, 2003. Disponível em <<http://cmapspublic3.ihmc.us/rid=1P89GLFW3-95686Y-18D6/Selective%20Laser%20Sintering%202.pdf>> acesso em 21 de setembro de 2016 às 12h45.

KU, C. W.; GIBSON, I.; CHEUNG, W. L. **Selective laser sintered cast form polystyrene with controlled porosity and its infiltration characteristics by red wax.** In: Proceedings of the 13th Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas, p. 107–114, 2002. Disponível em <<https://sffsymposium.engr.utexas.edu/Manuscripts/2002/2002-13-Gibson.pdf>> acesso em 03 de março de 2017 às 00h59.

KUCZYNSKI, G. C.; NEUVILLE, B.; TONER, H. P. **Study of sintering of poly(methyl methacrylate).** J. Appl. Polym. Sci., 14, p. 2069-2077, 1970.

KULMAN, C. **Desenvolvimento de sistema-protótipo de sinterização seletiva a laser, visando a obtenção de componentes com gradientes funcionais.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Florianópolis, 2006.

KUMAR, S. **Selective laser sintering: A qualitative and objective approach.** JOM october 2003, vol. 55, issue 10, p. 43–47. 2003. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11837-003-0175-y>> acesso em 27 de setembro de 2016 às 19h35.

LAKSHMINARAYAN, U. **Selective laser sintering of ceramic materials.** PhD Dissertation, University of Texas at Austin, TX, 1992.

LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation.** Amsterdam: Elsevier, 2011. eBook Collection (EBSCOhost), EBSCOhost (acesso 24 de junho de 2017). ISBN: 9780123869845.

LASERTO. **Laser safety knowledge.** 2016. Disponível em <<http://www.laserto.com/laser-safety-knowledge/>> acesso em 23 de novembro de 2016 às 10h36.

LASKIN, A.; LASKIN, V.; ŠIAULYS, N.; ŠLEKYS, G. **Beam-shaping unit for micromachining.** SPIE Newsroom, DOI: 10.1117/2.1201311.005038. Nov. 2013. Disponível em <<http://spie.org/newsroom/5038-beam-shaping-unit-for-micromachining>> acesso em 03 de fevereiro de 2018 às 13h07.

LEITE, J.L. **Sinterização seletiva a laser de blendas de PA12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS com gradientes funcionais aplicáveis em componentes anti-fricção.** Tese de Doutorado. Curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Brasil, 2007.

LIANG, C. Y.; KRIMM, S. **Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene.** J. Polym. Sci., v. 27, nº 115, p. 241–254, 1958. doi:10.1002/pol.1958.1202711520. Acesso em 29 de maio às 8h55.

LIEBISCH, A.; MERKEL, M. **On the numerical simulation of the thermal behavior during the selective laser melting process**. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., v. 47: issue 5-6, p. 521–529. doi: 10.1002/mawe.201600528, 2016.. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/wol1/doi/10.1002/mawe.201600528/references>> acesso em 26 de janeiro às 16h37.

LIPSON, H.; KURMAN, M. **Fabricated: the new world of 3D printing**. Indianapolis, Indiana: John Wiley & Sons, 2013.

LINDSTROM, A. **Selective laser sintering, Birth of an industry**. The University of Texas, December 07, 2012. Disponível em <<http://www.me.utexas.edu/news/news/selective-laser-sintering-birth-of-an-industry>> acesso em 21 de setembro de 2016 às 16h34.

LONTZ, J. F. **Sintering of polymer materials**. Proceedings of the First Symposium on Fundamental Phenomena in the Materials Sciences, Bonis LJ, Hausner HH (eds), Plenum Press, New York, vol. 1, p. 25-47, 1964. DOI: 10.1007/978-1-4899-6367-3_3. Disponível em <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-6367-3_3> acesso em 06 de fevereiro de 2017 às 8h13.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Quím. Nova [online]. 2004, vol.27, n.4, pp.670-673. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000400025>. Acesso em 19 de maio de 2017 às 22h16.

LORENZ, K. A.; JONES, J.B.; WIMPENNY, D.I.; JACKSON, M.R. A review of hybrid manufacturing. In: **Solid Freeform fabrication Symposium**, The University of Texas, Austin, p. 96-109, 2015. Disponível em <<http://sffsymposium.engr.utexas.edu/sites/default/files/2015/2015-8-Lorenz.pdf>> acesso em 11 de novembro às 10h56.

MACEDO, Z. S. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂**. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-31012006-173801/>> acesso em 20 de junho de 2015 às 01h23.

MACKEN INSTRUMENTS, INC. **Analog power probes P100C**. Disponível em <<https://www.macken.com/collections/analog-power-probes/products/p100c>> acesso em 29 de novembro de 2016 às 15h37.

MAJUMDAR, J.D.; MANNA, I. **Laser processing of materials**. Sādhanā, vol. 28, issue 3, p. 495-562, 2003. doi:10.1007/BF02706446. acesso em 20 de novembro de 2016 às 10h32.

MATWEB. **Material property data**. 2016. Disponível em <<http://www.matweb.com/search/QuickText.aspx?SearchText=PS%20200>> acesso em 12 de novembro de 2015 às 23h45.

McALEA, K. P.; FORDERHASE, P. F.; BOOTH, R. B. **Selective laser sintering of polymer powder of controlled particle size distribution.** US Patent 5817206; 1998.

McWILLIAMS, J.; HYSINGER, C.; BEAMAN, J.J. **Design of a high temperature process chamber for the selective laser sintering process.** In: Solid Freeform Fabrication Symposium, The University of Texas, Austin, p. 110-117, 1992. Disponível em <<http://sffsymposium.engr.utexas.edu/archive>> acesso em 19 de junho de 2016 às 23h02.

MERCELIS, P.; KRUTH, J.P. **Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting.** Rapid Prototyping Journal, v. 12, issue 5, p. 254-265, 2006. Disponível em <<https://doi.org/10.1108/13552540610707013>> acesso em 14 de dezembro de 2017 às 12h32.

MESCHEDE, D. **Optics, Light and Lasers - The practical approach to modern aspects of photonics and laser physics.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007. ISBN 978-3-527-40628-9. Disponível em <<http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/411/optics%20light%20and%20lasers.pdf>> acesso em 07 de outubro de 2017 às 23h40.

MIELICKI, C.; WEGNER, A.; GRONHOFF, B.; WORTBERG, J.; WITT, G. **Prediction of PA12 melt viscosity in laser sintering by a time and temperature dependent rheological model.** Ausgabe, vol. 9, 2012.

MILLER, D.; DECKARD, C. R.; WILLIAM, J. **Variable beam size SLS workstation and enhanced SLS model.** Rapid Prototyping Journal, vol. 3, n. 1, p. 4–11, 1997.

MONTGOMMERY, J. T.; VAUGHAN, M. R.; CRAWFORD, R. H. **Design of an actively actuated prosthetic socket.** Rapid Prototyp J., vol. 16, n. 3, p.194–201, 2010.

NARKIS, M. **Sintering behavior of poly(methyl methacrylate) particles.** Polym. Eng. Sci., 19, 889-892, 1979.

NEMOTO, S. **Determination of waist parameters of a Gaussian beam.** Appl. Opt., ed. 25, p. 3859-3863, 1986. Disponível em <https://doi.org/10.1364/AO.25.003859> acesso em 02 de dezembro de 2017 às 9h03.

NEHUEN, A. **3D printed mechanics.** 2015, Disponível em <<https://www.sculpteo.com/blog/2015/11/02/3d-printed-mechanics/>> acesso em 04 de maio de 2016 às 08h37.

NELSON, J.C. **Selective laser sintering: a definition of the process and an empirical sintering model.** PhD Dissertation, University of Texas, Austin, TX, 1993.

PAGGI, R. A. **Sinterização seletiva a laser de compósitos com gradiente funcional entre poliamida 12 e nanotubos de carbono aplicáveis no setor aeroespacial**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2008.

POKLUDA, O.; BELLEHUMEUR, C. T.; VLACHOPOULOS, J. **Modification of Frenkel's model for sintering**. *AIChE J.*, 43 (12), 3253-3256, 1997. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690431213/full>> acesso em 05 de dezembro de 2016 às 08h55

RAHAMAN, M. N. **Sintering theory and fundamentals**. *Powder Metallurgy*, vol. 7, ASM Handbook, ASM International, p. 205–236, 2015. Disponível em <<http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp>> acesso em 14 de fevereiro de 2017 às 22h56.

RENISHAW. **Manufatura aditiva metálica (impressão 3D)**. 2017. Disponível em <<http://www.renishaw.com.br/pt/manufatura-aditiva-metalica-impressao-3d--15240>> acesso em 13 de março de 2017 às 21h52.

RIBEIRO, S. C. S., CARDOSO, E. L. **Estudo do acoplamento termo-mecânico no processo de fusão seletiva a laser**. SMNE/UFPR Simpósio de Métodos Numéricos em Engenharia. 2017. Disponível em <<http://eventos.ufpr.br/smne/SMNE2017/paper/viewFile/628/196>> acesso em 23 de janeiro de 2018 às 09h17.

RIBOLLA, A. **Estudo de emissão de respingos e particulado em componente de proteção utilizado em equipamento de aplicação de solda a laser em processos de solda de carroceria automotiva**. 2006. 103p. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Automotiva – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2006. p. 20 – 22 e 26-36. Disponível em <http://www.automotiva-poliusp.org.br/wp-content/uploads/2013/02/ribolla_adriano.pdf> acesso em 29 de setembro de 2016 às 15h52.

RIMELL, J. T.; MARQUIS, P. M. **Selective laser sintering of ultra high molecular weight polyethylene for clinical applications**. *J Biomed Mater Res*, vol. 53, n. 4, p. 414–420, 2000. DOI: 10.1002/1097-4636(2000)53:4<414::AID-JBM16>3.0.CO;2-M. Disponível em <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4636\(2000\)53:4%3C414::AID-JBM16%3E3.0.CO;2-M/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-4636(2000)53:4%3C414::AID-JBM16%3E3.0.CO;2-M/full)> acesso em 10 de março de 2017 à 1h33.

ROGERS, B.; STEPHENS, S.; GITTER, A.; BOSKER, G.; CRAWFORD, R. **Double-wall, transtibial prosthetic socket fabricated using selective laser sintering: a case study**. *J Prosthet Orthot*, vol. 12, n. 3, p.97-100, 2000.

ROSENZWEIG, N.; NARKIS, M. **Coalescence phenomenology of spherical polymeric particles by sintering**. *Polymer*, vol. 21, issue 9, p. 988-989, 1980. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386180900269>> acesso em 19 de novembro de 2016 às 21h26.

_____ **Sintering rheology of amorphous polymers.** Polymer Engineering and Science, vol. 21, no. 17, p. 1167-1170, 1981a. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760211709/pdf>> acesso em 18 de novembro de 2016 às 22h24.

_____ **Dimensional variations of two spherical polymeric particles during sintering.** Polymer Engineering and Science, vol. 21, no. 10, p. 582-585, 1981b. DOI: 10.1002/pen.760211003 Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760211003/pdf>> acesso em 18 de novembro de 2016 às 22h51.

_____ **Observation and analysis technique for studying sintering of polymeric particles.** J. Appl, Polym. Sci, vol. 26, issue 8, p. 2787-2789, 1981c. DOI: 10.1002/app.1981.070260828. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1981.070260828/full>> acesso em 19 de novembro de 2016 às 21h54.

ROSS, R. J. **Taguchi Methods and QFD: How and Whys for Management.** ASI Press, Dearborn, Michigan, 1988.

ROSS, S. **Introduction to probability and statistics for engineers and scientists.** [S.l.]: Elsevier, p. 32-33, 2004.

ROY, R. K. **Design of Experiments Using the Taguchi Approach.** John Wiley & Sons, New York, 2001.

SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. Beam Optics in: **Fundamentals of Photonics.** John Wiley & Sons, , cap. 3, p. 80-107, 10.1002/0471213748, 2001. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471213748>> acesso em 12 de janeiro de 2018 às 22h17.

SANTOS, F.C. dos. **Desenvolvimento de software para equipamento de prototipagem rápida por sinterização seletiva a laser (SLS).** 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2009. Disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92656/274795.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> acesso em 20 de junho de 2015 às 15h33.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. **Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 20, n. 1, p. 6-13, 2010. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000002>> acesso em 16 de dezembro de 2016 às 22h46.

SCHMID, M.; AMADO, A.; WEGENER, K. **Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering.** Journal of Materials Research, vol. 29, n. 17, p. 1824-1832, 2014. DOI: 10.1557/jmr.2014.138. Disponível em <<https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/materials-perspective-of-polymers-for-additive-manufacturing-with-selective-laser-sintering/OAA13E824C55A9D251D04CDA42E65BED#>> acesso em 26 de janeiro de 2017 às 13h23.

SCHMIDT, M.; POHLE, D.; RECHTENWALD, T. **Selective laser sintering of PEEK.** CIRP Annals - Manufacturing Technology, vol. 56, issue 1, p. 205–208, 2007. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2007.05.097>> acesso em 05 de fevereiro de 2017 às 13h26.

SENTHILKUMARAN, K.; PANDEY, P. M.; RAO, P. V. M. **Influence of building strategies on the accuracy of parts in selective laser sintering.** Mater Des, vol. 30, p. 2946–2954, 2009.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros.** Tradução: Daniel Vieira. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6ª edição. 2008. p. 242-246, 380–382.

SHAHZAD, K.; DECKERS, J.; ZHANG, Z.; KRUTH, J-P.; VLEUGELS, J. **Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering.** Journal of the European Ceramic Society ECERS, v. 34, issue 1, p. 81–89, 2014. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221913003531>> acesso em 19 de agosto de 2016 às 16h19

SHELLABEAR, M.; NYRHILÄ, O. **DMLS – Development history and state of the art.** Presented at LANE 2004 conference, Erlangen, Germany, Sept. 21-24, 2004. Disponível em <https://laseroflove.files.wordpress.com/2009/10/dmls_history.pdf> acesso em 20 de junho de 2015 às 00h18.

SHER, D. **AMBIT turns any CNC into a metal 3D printing system.** 3DPrinting Industry. 2015. Disponível em <<https://3dprintingindustry.com/news/hybrid-manufacturing-technologies-ambic-turns-every-cnc-capable-system-59312/>> acesso em 11 de outubro de 2015 às 12h31.

SHI, Y. S.; LI, Z. C. **Effect of the properties of polymer materials on the quality of selective laser sintering parts.** Proc. IMechE Part L, J. Materials Design and Applications, 218/L3: 247-252, 2004.

SHIRAZI, S. F. S.; GHAREHKHANI, S.; MEHRALI, M.; YARMAND, H.; METSELAAR, H. S. C.; KADRI, N. A.; OSMAN, N. A. A. **A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing.** Science and Technology of Advanced Materials, 16:3, 033502, 2015. DOI: 10.1088/1468-6996/16/3/033502. Disponível em <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/16/3/033502/meta;jsessionid=A52302312B77A3ADA0AF9D53ABD54648.c3.iopscience.cld.iop.org>> acesso em 19 de agosto de 2016 às 10h53.

SHULER, A. J. **Seminar on the Kinetics of sintering** (with discussion). Metals Transactions, vol. 185, n. 11, p. 796–813, 1949.

SIEGMAN, A. **Lasers**. University Science Books, Stanford, 1986.

SIEGMANN, A.; RAITER, I.; NARKIS, M.; EYERER, P. **Effect of powder particle morphology on the sintering behavior of polymers**. J Mater Sci. vol. 21, p. 1180, 1986. DOI: 10.1007/BF00553250. Disponível em <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF00553250>> acesso em 06 de fevereiro de 2017 às 9h46.

SILVA, F. P. da **O uso da digitalização tridimensional a laser no desenvolvimento e caracterização de texturas aplicadas ao design de produtos**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M/UFRGS), Porto Alegre, 2006. 179 p. p. 47-48. Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/10388>> acesso em 13 de outubro de 2017 às 12h24.-

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, 7ª ed., 2005. Disponível em <<http://www.dcne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica4/Silverstein%20-%20Spectrometric%20Identification%20of%20Organic%20Compounds%207th%20ed.pdf>> acesso em 26 de maio de 2017 às 16h54.

SPECIAL OPTICS. **SO Product Catalog – Resources**. 2017. Disponível em <<http://specialoptics.com/support/resources/>> acesso em 22 de novembro de 2016 às 19h11.

SUN, M.M. **Physical modeling of the selective laser sintering process**. PhD Dissertation, University of Texas, Austin, TX, 1991.

SVELTO, O. **Principles of Lasers**. (Springer, New York, 2004), 4th ed.

SYNRAD. **Firestar series lasers**. 2011a. Disponível em <<http://www.synrad.com/tseries/t60.htm>> acesso em 25 de agosto de 2016 às 18h25.

_____. **Manuals firestar t-series CO₂ lasers**. 2011b. Disponível em <<http://www.synrad.com/tseries/tseries.pdf>> acesso em 25 de agosto de 2016 às 18h43.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. Wiley, New York, 1979.

THE FREE LIBRARY. **Buyers' guide to thermoplastics**. Gardner Publications, Inc., 2006. Disponível em <<https://www.thefreelibrary.com/Buyers%27+guide+to+thermoplastics.-a0153912234>> acesso em 06 de fevereiro de 2018 às 12h20

THRONE, J. L. **Plastics Process Engineering**. Marcel Dekker, New York, p. 597-605, 1979.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, The University Press, Cambridge, UK, 1993.

THÜMMLER, F.; THOMMA, W. **The sintering process**. Metall. Rev., vol. 12, p. 69-108, 1967.

TIAN, X.; GÜNSTER, J.; MELCHER, J.; LI, D.; HEINRICH, J. G. **Process parameters analysis of direct laser sintering and post treatment of porcelain components using Taguchi's method**. Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, p. 1903–1915, 2009. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.12.002. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908006146>> acesso em 17 de outubro de 2016 às 18h50.

TOBOLSKY, A.V. **Properties and structure of polymers**. John Wiley & Sons, New York, NY, 1967.

TOLOCHKO, N.K.; KHLOPLOV, Y.V.; MOZZHAROV, S.E.; IGNATIEV, M.B.; LAOUI, T.; TITOV, V.I. **Absorptance of powder materials suitable for laser sintering**. Rapid Prototyping Journal, vol. 6, nº 3, p. 155-161, 2000. Disponível em <<http://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/13552540010337029>> acesso em 17 de novembro de 2016 às 18h19.

TOOMBS, E. **Gaussian beam w 40mm lambda 30mm**. Disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Gaussian_beam_w40mm_lambda30mm.png> acesso em 26 de janeiro de 2018 às 22h35.

TRUMPF GmbH. **Technical Information - Laser marking**. ed. 10/2006. Disponível em <http://www.trumpf-laser.com/fileadmin/DAM/trumpf-laser.com/Technische_Infos/TI_Laser_Marking.pdf> acesso em 1 de outubro de 2016 às 8h54.

_____. **The laser as a tool: From the beam source to the workpiece**. 2007a. Disponível em <<http://www.trumpf.com/en/innovation/media-center/books/the-laser-as-a-tool/samplers.html>> acesso em 1 de outubro de 2016 às 9h49.

_____. **The laser as a tool: A world of possibilities - The processes**. 2007b. Disponível em <<http://www.trumpf.com/en/innovation/media-center/books/the-laser-as-a-tool/samplers.html>> acesso em 1 de outubro de 2016 às 10h12.

TRUSS, R. W.; HAN, K. S.; WALLACE, J. F.; GEIL, P. H. **Cold compaction molding and sintering of ultra-high molecular weight polyethylene**. Polym. Eng. Sci., vol. 20, n. 11, p. 747-755, 1980. DOI: 10.1002/pen.760201109. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760201109/abstract>> acesso em 02 de março de 2017 às 14h44.

UNIVERSAL LASER SYSTEMS, Inc. **The fundamentals of laser technology**. 2016a. Disponível em <<https://www.ulsinc.com/learn>> acesso em 30 de setembro de 2016 às 19h31.

_____. **The value of laser material processing technology in higher education**. Technical White Papers and Articles, 2016b. Disponível em <https://cdn.ulsinc.com/assets/pdf/56d9dee1d64791fe7c8b456d/the_value_of_laser_material_processing_technology_in_higher_education.pdf> acesso em 1 de outubro de 2016 às 8h03.

UPADHYAYA, A.; UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy: Science, Technology and Materials**. Hyderabad (India): Universities Press, 2011. p. 166-270.

VAN DER SCHUEREN, B. **Basic contributions to the development of the selective metal powder sintering process**. PhD thesis, K.U. Leuven, Eng. Faculty, Belgium, 1996.

VASQUEZ, M.; HAWORTH, B.; HOPKINSON, N. **Methods for quantifying the stable sintering region in laser sintered polyamide-12**. Polym. Eng. Sci., vol. 53, n. 6, 1230-1240, 2013.

VASQUEZ, G. M.; MAJEWSKI, C. E.; HAWORTH, B.; HOPKINSON, N. **A targeted material selection process for polymers in laser sintering**. Additive Manufacturing, vol. 1, n. 4 (Inaugural Issue), p. 127–138, 2014. DOI: 10.1016/j.addma.2014.09.003. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221486041400013X?np=y>> acesso em 23 de janeiro de 2017 às 11h23.

VERBELEN, L.; DADBAKSH, S.; VAN DEN EYNDE, M.; KRUTH, J-P.; GODERIS, B.; VAN PUYVELDE, P. **Characterization of polyamide powders for determination of laser sintering processability**. European Polymer Journal, vol. 75, p. 163-174, 2016. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.12.014. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715300938>> acesso em 30 de janeiro de 2017 às 22h54.

VLACHOPOULOS, M.; KONTOPOULOU. **Melting and densification of thermoplastics powder**. Polymer Engineering and Science, vol. 41, n. 2, 2001. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10718/epdf>> acesso em 18 de novembro às 18h55.

VOLPATO, N., FERREIRA, C. V., SANTOS, J. R. L. dos. Integração da prototipagem rápida com o processo de desenvolvimento de produto. In: **Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações**. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

VRANCKEN, B. **Study of Residual Stresses in Selective Laser Melting**. Tese de Doutorado, Arenberg Doctoral School, Faculty of Engineering Science - Department of Materials Engineering - Advanced Ceramics and Powder metallurgy, SIEM - KU Leuven, 2016. Disponível em <https://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/542751/1/thesis+Bey+Vrancken+v01-06-2016+FINAL_compressed.pdf> acesso em 15 de dezembro de 2017 às 10h56.

WEISER, M. W.; FONG, K. B. **Experimental design for improved ceramic processing, emphasizing the Taguchi method.** *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. **72**, p. 87-92, 1993.

WILLIAMS, J. M.; ADEWUNMI, A.; SCHEK, R. M.; FLANAGAN, C. L.; KREBSBACH, P. H.; FEINBERG, S. E.; HOLLISTER, S. J.; DAS, S. **Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering.** *Biomaterials*, vol. 26, p. 4817–4827, 2005.

WILLIAMS, J.D.; DECKARD, C.R. **Advances in modeling the effects of selected parameters on the SLS process.** *Rapid Prototyping Journal*, vol. 4, issue 2, p.90–100, 1998. Disponível em <<http://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/13552549810210257>> acesso em 17 de novembro de 2016 às 18h33.

WISANRAKIT, G.; GILLHAM, J. **The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high-T_g amine/epoxy system: chemical and diffusion controlled reaction kinetics.** *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, p. 2885–2929, 1990.

WOHLERS REPORT 2014. **3D Printing and additive manufacturing state of the industry annual worldwide progress report.** Wohler's Associates Inc., 2014.

ZARRINGHALAM, H.; HOPKINSON, N.; KAMPERMAN, N. F.; DE VLIENER, J. J. **Effects of processing on microstructure and properties of SLS nylon 12.** *Materials Science and Engineering A*, vol. 435-436, p. 182-180, 2006.

ZEMAX LLC. **How to convert FWHM measurements to 1/e-squared halfwidths.** 2016. Disponível em <<http://zemax.com/os/resources/learn/knowledgebase/how-to-convert-fwhm-measurements-to-1-e-squared-ha>> acesso em 14 de março de 2017 às 19h05.



APÊNDICE A

Valores das seções transversais das marcações

valores normalizados	z	w	
mm	mm	μm	
40	-42	591,38	Zona acima do foco
35	-47	642,93	
30	-52	751,94	
25	-57	626,22	
21	-61	626,51	
20	-62	589,52	
19	-63	684,50	
18	-64	608,49	
17	-65	594,84	
16	-66	544,10	
15	-67	571,25	
14	-68	534,21	
13	-69	482,03	
12	-70	455,51	
11	-71	617,28	Zona de ablação
10	-72	498,71	
9	-73	387,38	
8	-74	375,73	
7	-75	329,60	
6	-76	299,74	
5	-77	302,02	
4	-78	256,13	
3	-79	259,26	
2	-80	240,39	
1	-81	248,06	
(foco) 0	-82	210,92	
-1	-83	228,05	
-2	-84	283,74	
-3	-85	262,39	
-4	-86	311,55	
-5	-87	322,09	
-6	-88	346,92	
-7	-89	434,29	
-8	-90	448,65	
-9	-91	476,51	
-10	-92	456,93	
-11	-93	457,60	
-12	-94	438,70	
-13	-95	434,96	
-14	-96	469,42	Zona abaixo do foco
-15	-97	438,32	
-16	-98	438,66	
-17	-99	453,84	
-18	-100	441,40	
-19	-101	478,59	
-20	-102	515,71	
-21	-103	432,29	
-25	-107	369,33	
-30	-112	347,27	

