UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER DE BLENDAS DE PA12/PEAD, PA6/PA12 E PMMA/PS COM GRADIENTES FUNCIONAIS APLICÁVEIS EM COMPONENTES ANTI-FRICÇÃO

Tese submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JANAINA LISI LEITE

Florianópolis, Maio de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER DE BLENDAS DE PA12/PEAD, PA6/PA12 E PMMA/PS COM GRADIENTES FUNCIONAIS APLICÁVEIS EM COMPONENTES ANTI-FRICÇÃO

JANAINA LISI LEITE

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de

DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. – Orientador			
Prof. ^a Ana Maria Maliska, Dr. – Coordenador do Curs			
Banca Examinadora			
Prof. Alfredo T. Nunes Pires, Dr. QMC/UFSC			
Prof. Dimitrios Samios, Dr. UFRGS			
Prof. Neri Volpato, Dr. CEFET/PR			
Prof. Guilherme Mariz de Oliveira, Dr. Eng. EMC/UFSC			
Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng. EMC/UFSC			

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original" Albert Einstein

"Dedico este trabalho aos meus pais: Carmem e Milton, a minha irmã Luana e ao meu marido Phillip pelo incentivo constante e por fazerem parte da minha vida".

AGRADECIMENTOS

No decorrer deste trabalho muitas foram as pessoas que deram sua contribuição, sendo de forma direta ou indireta para o enriquecimento do mesmo. É com imensa grande gratidão que gostaria de agradecer:

Ao professor Gean Vitor Salmoria por sua orientação, estímulo e apoio prestados, que tiveram papel fundamental e enriquecedor para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), à coordenadoria do curso de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao funcionário do PGMAT: Rogério.

Ao professor Carlos Henrique Ahrens (CIMJECT - Depto. de Engenharia Mecânica).

Ao professor Alfredo Tibúrcio Nunes Pires (Depto de Química), pelas informações e sugestões dadas. À Marly Soldi pelo auxílio prestado durante as análises térmicas e aos amigos do POLIMAT, também pelo auxílio prestado e amizade.

Ao professor Ricardo Machado do LCP ((Depto de Engenharia Química), pela disponibilização do laboratório para a realização das polimerizações. À Cristiane Nunes Lopes, pelo fundamental apoio e dedicação durante as reações de polimerização.

Às empresas Multibrás e Embraco pelos ensaios de índice de fluidez e microscopia eletrônica de varredura e aos funcionários Edson Cardoso (Multibrás) e Tadeu Cristofolini (Embraco) que ajudaram na realização das mesmas.

Aos meus queridos amigos os quais tenho muito apreço, que estão e estiveram no laboratório CIMJECT no decorrer deste trabalho: Peixoto, Lafratta, Andrei, Lelo, Foggiato, Diovani, Valter, Fred, Cristiano, Mathias, Felix, Bruno, Pereira, Humberto, Clauber, Pedro, Rafael, Michel, Caio, Fraga e Anderson. Um agradecimento em especial ao Rodrigo Paggi pela disposição em me ajudar sempre que precisei e pelas discussões pertinentes ao trabalho e a Priscila Klauss também pela importante ajuda prestada e por ter se tornado uma grande e dedicada amiga.

Aos meus grandes amigos, Lorena e Antônio Pedro, pela amizade sincera a apoio sempre que precisei.

Ao meu marido Phillip, pela paciência, companheirismo e força que muito contribuiu e ainda contribui para a minha vida. À minha maravilhosa família, que sempre me apoiou, incentivou e acreditou em mim e nas minhas capacidades, como pessoa e como profissional.

À Deus por guiar meus passos, me dar força para enfrentar os contratempos da vida, e por fazer acreditar em mim mesma e na minha capacidades.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	χV
SIMBOLOGIA	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1 – INTRODUÇÂO	19
1.1 Definição do Problema	19
1.2 Justificativas	21
1.3 Objetivos da Pesquisa	23
1.4 Estrutura do Trabalho	23
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Prototipagem e Fabricação Rápida	25
2.2 Sinterização Seletiva a Laser	27
2.3 Blendas Poliméricas, Materiais com Gradiente Funcional e Materiais Anti- fricção	48
3 – PARTE EXPERIMENTAL	62
3.1 Materiais	62
3.2 Processo de Polimerização em Suspensão para a Obtenção de Partículas Poliméricas de PS e PMMA	63
3.3 Fabricação de Corpos de Prova e Peças com Gradiente Funcional	64
3.4 Determinação da Distribuição Granulométrica e Microscopia Eletrônica de Varredura	70
3.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Ressonância Nuclear Magnética (RMN), Difração de Raios-X (DRX) e Índice de Fluidez (MFI)	71
3.6 Ensaios Mecânicos, Determinação de Porosidade e Análise Dimensional	72

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 – Preparação e Caracterização da Blenda PA12/PEAD com Gradiente	
Funcional	75
4.1.1 Fabricação e caracterização de corpos de prova de PA12/PEAD4.1.2 Fabricação e caracterização de componentes com gradiente	75
funcional de PA12/PEAD	95
4.2 - Preparação e Caracterização da Blenda PA6/PA12 com Gradiente	
Funcional	100
4.2.1 Fabricação e caracterização de corpos de prova de PA6/PA12 4.2.2 Fabricação e caracterização de componentes com gradiente	100
funcional de PA6/PA12	118
4.3 - Preparação e Caracterização da Blenda PMMA/PS com Gradiente	
Funcional	123
4.3.1 Fabricação e caracterização de corpos de prova de PMMA/PS 4.3.2 Fabricação e caracterização de componentes com gradiente	123
funcional de PMMA/PS	140
4.4 - Considerações	144
5 – CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	148
5.1 Conclusão	148
5.2 Recomendações para Trabalhos Futuros	150
6 - REFERÊNCIAS	151
7 – APÊNDICES	163
8 – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	167

LISTA DE FIGURAS

camadas e (c) material com gradiente funcional [3]	19
Figura 2 – Ilustração de um componente anti-fricção convencional com gradiente de composição, microestrutura e função entre os materiais A e B (Adaptado de GG	
Bearing Technology [5]	20
Figura 3 – Seqüência básica no processo de prototipagem rápida [21]	26
Figura 4 – Processo de SLS e seus principais componentes [18]	27
Figura 5 – Esquema de um dispositivo de laser de CO ₂ mostrando o meio ativo, a	
cavidade ótica com dois espelhos e a fonte eletromagnética de energia adaptado	
de Arecchi e Hulz-Dubois (1972) [31]	30
Figura 6 – Os três modos fundamentais de vibração da molécula de CO_2 : (a)	
estiramento simétrico, (b) flexão e (c) estiramento assimétrico [32]	30
Figura 7 – Diagrama dos níveis de energia do laser de CO ₂ [33]	31
Figura 8 – Diferentes tipos de modos de propagação de um feixe de laser [28]	32
Figura 9 – Diâmetro de um feixe de laser [28]	32
Figura 10 – Absorção da radiação eletromagnética onde a intensidade da onda é	
exponencialmente absorvida sobre penetração [37]	34
Figura 11 – Ilustração da relação entre níveis energéticos vibracionais, temperatura	
e distancia entre átomos em uma ligação química [39]	35
Figura 12 – Fenômeno de interação laser/material: (a) absorção e aquecimento e	
(b) fusão [40]	36
Figura 13 – Sinterização como uma mudança de estado termodinâmico [43]	38
Figura 14 – Tensões de Laplace na região do contato entre duas partículas, onde	
a= raio da partícula, x= raio do neck e ρ =raio curvatura do neck [43]	38
Figura 15 – Etapas da sinterização no estado sólido: (a) partículas compactadas,	
(b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final da	
sinterização [46]	40
Figura 16 – Ilustração das etapas da sinterização no estado líquido para uma	
mistura de dois pós com diferentes temperaturas de fusão [45]	41
Figura 17 – Aspectos da coalescência de polímeros: (a) contato entre as partículas,	
(b) crescimento do contato e (c) equilíbrio das propriedades [48]	42
Figura 18 – Densidade de empacotamento do pó versus o aumento da rugosidade	- -
das partículas [45]	43

Figura 19 – Influência no tamanho das partículas sobre a densidade da camada do	
pó [8]	44
Figura 20 – Efeito do tamanho das particulas sobre a tempertura máxima na	
camada de pó [8]	44
Figura 21 – Esquema mostrando a influência dos principais parâmetros de	
construção via SLS, adaptado de Volpato (2001) [50]	45
Figura 22 – Superfície das amostras de policarbonato sinterizado por SLS sob	
diferentes densidade de energia: (a) 0,0036; (b) 0,007; (c) 0,094 e	
(d) 0,12 J/mm ² [51]	47
Figura 23 – Esquema ilustrativo de uma blenda polimérica imiscível, adaptado de	
Roeder (2001) [70]	49
Figura 24 – Avaliação da morfologia de uma blenda de PS/PEAD durante o	
processo de extrusão [72]	50
Figura 25 – Exemplo de Peça com gradiente funcional [3]	51
Figura 26 – Material com gradiente funcional: (a) transição contínua e (b) Transição	
discreta [73]	51
Figura 27 – Métodos de processamento de componentes com FGMs [2]	52
Figura 28 – Esquema da mudança microestrutural em FGM [3]	53
Figura 29 – Implante odontológico com gradiente funcional [76]	54
Figura 30 –(a) Compósito com gradiente funcional de poliamida/grafite(0 a 20% de	
pó de grafite), (b) e (c) Micrografias das regiões do compósito com 0% e 20% de pó	
de grafite [77]	55
Figura 31 – Peça de PEAD/HAP com gradiente funcional e suas micrografias da	
superfície nas regiões com: 5%, 10%, 20% de hidroxiapatita [9]	56
Figura 32 – Esquema representativo sobre o processo de fricção [81]	57
Figura 33 – Valores de energia de superfície e coeficiente de atrito (medidos a	
23°C, sem lubrificação e contra uma superfície metálica) [81]	58
Figura 34 – Coeficiente de fricção versus trabalho de adesão de diferentes pares	50
poliméricos [4]	59
Figura 35 – Imagem da seção de um mancal metal-polímero fabricado pela	60
empresa GG Bearings Technology [5]Figura 36 – Fórmula estrutural das unidades monoméricas dos polímeros:PEAD,	00
PS, PMMA, PA12 e PA6	62
FO, FIVIIVIA, FA 12 & FAU	63

Figura 37 – Equipamento para produção do material – Unidade experimental de cinco litros [86]
Figura 38 – Esquema ilustrativo do equipamento protótipo de SLS, mostrando em
detalhe o dispositivo de deposição de material particulado para diferentes
composições [9], (b) foto do equipamento protótipo de SLS e (c) plataforma de
construção
Figura 39 – Micrografia de uma peça de PA12 fabricada em uma máquina
comercial de SLS
Figura 40 – Figura 40 – Fluxograma geral com etapas envolvidas no
desenvolvimento do trabalho
Figura 41 – Espectro de infravermelho para PA12 e PEAD
Figura 42 – Curvas de DSC para PA12 e PEAD particulados
Figura 43 – Micrografias para: (a) PA12 e (b) PEAD particulados, (c) e (e) corpos
de prova sinterizado de PA12 com aumentos de 20x e 240x, respectivamente,
(d) e (f) corpo de prova sinterizado de PEAD com aumentos de 20x e 240x,
respectivamente
Figura 44 – Difratogramas de raios-X para corpos de prova de PA12 e PEAD
particulados (a) e amostras de PA12 e PEAD sinterizadas (b)
Figura 45 – Micrografias das superfícies dos corpos de prova de PA12/PEAD com
composições: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50, (e) e (f) 20/80, com aumentos de
20x e 120x, respectivamente
Figura 46 – Analise de EDX da fase contínua (a) e partículas (b) da amostra de
PA12/PEAD com composição de 50/50
Figura 47 – Micrografias da fratura criogênica dos corpos de prova de PA12/PEAD
com composição: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50, (e) e (f) 20/80, com aumentos
de 120x e 240x, respectivamente
Figura 48 – Difratogramas de raios-X dos corpos de prova de PA12/PEAD com
composições de 80/20, 50/50 e 20/80
Figura 49 – Curvas de tensão versus deformação dos componentes puros e das
Blendas PA12/PEAD: (■)100/0, (●) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80, (▲) 0/100
Figura 50 – Micrografias das superfícies fraturadas por ensaio de flexão da PA12:
(a) 120X e (b) 240X e PEAD: (c) 120x e (d) 240x
Figura 51 – Micrografias das superfícies fraturadas durante o ensaio de flexão dos
corpos de prova de PA12/PEAD com composição: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50,
(e) e (f) 20/80, com aumentos de 120x e 240x, respectivamente

em função da temperatura	89
Figura 53 – Tangente de perda (Tan δ) dos componentes puros (a) e das blendas PA12/PEAD (b) em função da temperatura	91
Figura 54 – Gráfico referente ao ensaio de fluência mostrando o percentual de deformação versus o tempo para os componentes puros e para as blendas	
PA12/PEAD: (■)100/0, (●) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80, (▲) 0/100	93
Figura 55 – Gráfico de ensaio de fadiga mostrando valores de tensão versus	
números de ciclos para os componentes puros e as blendas PA12/PEAD: (■)100/0, (●) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80, (▲) 0/100	94
Figura 56 – Peça de PA12/PEAD com gradiente funcional no eixo Y e suas micrografias da superfície das diferentes regiões: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 e	
0/100 de PA12/PEADFigura 57 – Modelo de componente anti-fricção (bucha circular) de PA12/PEAD com gradiente de composição no eixo z, onde as cavidades indicam cada região:	96
(A) 100/0, (b) 80/20, (C) 50/50, (D) 20/80 e (E) 0/100 de PA12/PEAD	97
composição no eixo Z	99
Figura 59 – Espectro de infravermelho para PA6 e PA12	100
Figura 60 – Curvas de DSC para PA6 e PA12 particulados	101
aumentos de 20x e 240x, respectivamente	102
Figura 62 – Difratogramas de raios-X para amostras de PA6 e PA12 particulados (a) e amostras de PA6 e PA12 sinterizadas (b)	103
Figura 63 – Micrografias das superfícies dos corpos de prova de PA6/PA12 com composições: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50, (e) e (f) 20/80, com aumentos de	100
20x e 40x, respectivamente	104
Figura 64 – Micrografias da fratura criogênica dos corpos de prova de PA6/PA12 com composição: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50, (e) e (f) 20/80, com aumentos	
de 120x e 240x, respectivamente	106
Figura 65 – Curvas de DSC das amostras de PA6/PA12 com composições de 80/20, 50/50 e 20/80	107
,	

Figura 66 – Difratogramas de raios-X das amostras de PA6/PA12 com composições	
de 80/20, 50/50 e 20/80	107
Figura 67 – Curvas de tensão versus deformação dos componentes puros e das	
blendas PA6/PA12: (■)100/0, (●) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80, (▲)0/100	109
Figura 68 - Figura 68 - Micrografias das superfícies fraturadas durante o ensaio de	
flexão dos corpos de prova de PA12 (a) e (b) e das blendas de PA6/PA12 com	
composição 80/20 (c) e (d), 50/50 (e) e (f) e 20/80 (g) e (h), com aumentos de	
120x e 240x, respectivamente	111
Figura 69 – Módulo E' dos componentes puros (a) e das blendas PA6/PA12 em	
função da temperatura	113
Figura 70 – Tangente de perda (Tan δ) dos componentes puros (a) e das blendas	
PA6/PA12 (b) em função da temperatura	115
Figura 71 – Gráfico referente ao ensaio de fluência mostrando o percentual de	
deformação versus o tempo para os componentes puros e para as blendas	
PA12/PEAD	117
Figura 72 – Gráfico referente ao ensaio de fadiga mostrando valores de tensão	
versus números de ciclos para os componentes puros e as blendas PA6/PA12:	
(■)100/0, (•) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80, (▲) 0/100	118
Figura 73 - Peça de PA6/PA12 com gradiente composicional no eixo Y e suas	
micrografias da superfície das diferentes regiões: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 e	
0/100 de PA6/PA12	119
Figura 74 – Modelo de componente anti-fricção (bucha circular) de PA6/PA12 com	
gradiente de composição no eixo Z, onde as cavidades indicam cada região: (A)	
0/100, (B) 20/80, (C) 50/50, (D) 80/20 e (E) 100/0 de PA6/PA12	120
Figura 75 – Curvas de tendência para a tensão máxima (a) e módulo elástico (b) do	
modelo de componente anti-fricção de PA6/PA12 com gradiente de composição	400
no eixo Z	122
Figura 76 – Espectro de RMN de C ¹³ para o PS	123 124
Figura 78 – Espectro de infravermelho para o PMMA e o PS	125
Figura 79 – Curvas de DSC para o PMMA e o PS particulados	125
Figura 80 – Micrografias para: (a) PMMA e (b) PS particulados, (c) e (e) corpo de	120
prova sinterizado de PMMA com aumentos de 20x e 240x, respectivamente, (d)	
e (f) corpo de prova sinterizado de PS com aumentos de 20x e 240x,	
respectivamente	126

Figura 81 – Micrografias das superfícies dos corpos de prova de PMMA/PS com	
composições: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50, (e) e (f) 20/80, com aumentos de	
20x e 120x, respectivamente	128
Figura 82 – Micrografias da fratura criogênica dos corpos de prova de PMMA/PS	
com composição: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50, (e) e (f) 20/80, com aumentos	
de 120x e 240x, respectivamente	129
Figura 83 – Analise de EDX da fase contínua de PMMA (a) e de domínios de PS (b)	
da amostra de PMMA/PS com composição de 80/20	130
Figura 84 – Curvas de DSC das amostras de PMMA/PS com composições de	
80/20, 50/50 e 20/80	130
Figura 85 – Curvas de tensão versus deformação dos componentes puros e das	
blendas PMMA/PS sinterizadas: (■)100/0, (●) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80,	
(▲) 0/100	132
Figura 86 – Micrografias das superfícies fraturadas durante ensaio de flexão do	
PMMA: (a) 120X e (b) 240X e PS: (c) 120x e (d) 240x	133
Figura 87 – Micrografias das superfícies fraturadas durante o ensaio de flexão dos	
corpos de prova de PMMA/PS com composição: (a) e (b) 80/20, (c) e (d) 50/50,	
(e) e (f) 20/80, com aumentos de 120x e 240x, respectivamente	135
Figura 88 – Módulo E' dos componentes puros (a) e das blendas PMMA/PS (b) em	
função da temperatura	136
Figura 89 – Tangente de perda (Tan δ) dos componentes puros e das blendas	
PMMA/PS em função da temperatura	137
Figura 90 – Gráfico referente ao ensaio de fluência mostrando o percentual de	
deformação versus o tempo para os componentes puros e as blendas PMMA/PS:	
(■)100/0, (•) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80, (△) 0/100	139
Figura 91 – Gráfico referente ao ensaio de fadiga mostrando valores de tensão	
versus números de ciclos para os componentes puros e as blendas PMMA/PS:	
(■)100/0, (●) 80/20, (+) 50/50, (★) 20/80, (△) 0/100	140
Figura 92 – Peça de PMMA/PS com gradiente funciona no eixo Y e suas	
micrografias da superfície das diferentes regiões: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 e	
0/100 de PMMA/PS	141
Figura 93 – Modelo de componente anti-fricção (bucha circular) de PMMA/PS com	
gradiente de composição no eixo z, onde as cavidades indicam cada região: (A)	
0/100, (b) 20/80, (C) 50/50, (D) 80/20 e (E) 100/0	142

Figura 94 - Curvas de tendência para a tensão máxima (a) e módulo elástico (b) do	
modelo de componente anti-fricção de PMMA/PS com gradiente de composição	
no eixo Z	144

LISTA DE TABELAS

l abela 1 – Materiais particulados comerciais para o processo de SLS (Dados	
extraídos de 3D [®] System ¹ e EOS ²)	28
Tabela 2 – Mecanismos de transporte de massa durante sinterização [43]	39
Tabela 3 – Expoente n, m para os diferentes mecanismos segundo o modelo de	
duas esferas [43,45]	40
Tabela 4 – Paramêtros de construção para a Blenda PA12/PEAD	68
Tabela 5 – Paramêtros de construção para a Blenda PA6/PA12	69
Tabela 6 – Paramêtros de construção para a Blenda PMMA/PS	70
Tabela 7 – Diferentes temperaturas para o teste de índice de fluidez	71
Tabela 8 – Diferentes tipos de densidades	73
Tabela 9 – Índice de fluidez para PA12 e PEAD a diferentes temperaturas	81
Tabela 10 – Valores de densidades para as blendas PA12/PEAD	84
Tabela 11 – Propriedades mecânicas das blendas PA12/PEAD	85
Tabela 12 – Dimensões do modelo computacional e do componente anti-fricção	
(bucha circular) de PA12/PEAD com gradiente de composição no eixo Z fabricado	
por SLS	98
Tabela 13 – Índice de fluidez para PA6 e PA12 a diferentes temperaturas	105
Tabela 14 – Valores de densidades para as blendas PA6/PA12	108
Tabela 15 – Propriedades mecânicas das blendas PA6/PA12	109
Tabela 16 – Dimensões do modelo computacional e do componente anti-fricção	
(bucha circular) de PA6/PA12 com gradiente de composição no eixo Z fabricado	
por SLS	121
Tabela 17 – Índice de fluidez para PMMA e PS a diferentes temperaturas	127
Tabela 18 – Valores de densidades para as blendas PMMA/PS	131
Tabela 19 – Propriedades mecânicas das blendas PMMA/PS	133
Tabela 20 – Dimensões do modelo computacional e do componente anti-fricção	
(bucha circular) de PMMA/PS com gradiente de composição no eixo Z fabricado	
por SLS	143

SIMBOLOGIA

μm – Micrometro

3D Printing - Impressão tridimensional

CAD – Projeto auxiliado por computador (Computer Aided Design)

CIMJECT - Laboratório de projeto e fabricação de componentes de plástico injetados.

CO₂ - Gás carbônico (dióxido de carbono)

DMA – Análise dinâmico-mecânica (*Dynamical Mechanical Analyse*)

DRX - Difração de raios-X

DSC - Calorimetria diferencial de varredura (Diferencial Scanning Calorimetr)

EOS – Sistema eletro-óptico (*Electro Optical System*)

FDM – Modelagem por fusão e deposição (Fused Deposited Modeling)

FGM – Materiais com gradiente functional (*Functionally Graded Materials*)

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)

LABMAT – Laboratório de materiais

POLIMAT – Grupo de estudos em materiais poliméricos

LCP – Laboratório de controle de processos

LOM – Manufatura de objeto laminado (*Laminated Object Manufaturing*)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI – Índice de fluidez (*Melt Flow Index*)

PA12 - Poliamida 12

PA6 - Poliamida 6

PEAD - Polietileno de alta densidade

PMMA - Polimetilmetacrilato

PS - Poliestireno

RM – Manufatura rápida (Rapid Manufacturing)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RP – Prototipagem rápida (*Rapid Prototyping*)

SL – Estereolitografia (*Stereolithography*)

SLS - Sinterização seletiva a laser (Selective Laser Sintering)

STL – Arquivo Estereolitografia (malha triangular)

T_q - Temperatura de transição vítrea

T_m - Temperatura de fusão

RESUMO

No desenvolvimento de materiais com gradiente funcional (Functionally Graded Materials – FGM), o uso do processo de sinterização seletiva a laser (SLS) oferece vantagens tais como a construção de formas livres e o controle localizado da composição e dos parâmetros de processo, em comparação aos demais processos de fabricação rápida. Estudos referentes a componentes anti-fricção (buchas, mancais, etc.) mostram que alguns destes componentes possuem melhor desempenho quando existem variações composicionais ao longo do mesmo.

Visando investigar as possibilidades de aplicação de blendas com gradiente de composição fabricados por SLS em componentes anti-fricção, foram fabricados corpos de prova e peças com gradiente funcional de poliamida 12 e polietileno de alta densidade (PA12/PEAD), poliamida 6 e poliamida 12 (PA6/PA12) e polimetilmetacrilato e poliestireno (PMMA/PS). Os corpos de prova foram caracterizados através de análises de espectroscopia de infravermelho, MEV, DSC, DRX, índice de fluidez e DMA. O processamento dos materiais poliméricos e das blendas por sinterização seletiva a laser mostrou-se dependente de alguns fatores: de características do material como a forma e o tamanho das partículas; da absorção da energia do laser pelo material; e do índice de fluidez nas condições de processamento. A influência do índice de fluidez sobre a processabilidade das blendas mostrou-se muito significativa. Tal fator teve também grande influência na formação da microestrutura e por conseqüência nas propriedades apresentadas pelas blendas, pois materiais com alto índice de fluidez tendem a formar fases co-contínuas e a facilitar a densificação da peça, diminuindo poros e defeitos e melhorando as propriedades mecânicas. Materiais mais tenazes apresentam um comportamento mecânico mais interessante para peças porosas como as fabricadas por SLS, proporcionando uma maior resistência a propagação de trincas e defeitos. Tal comportamento foi observado para o PEAD puro e para as blendas PA12/PEAD 20/80 e PMMA/PS 80/20.

A fabricação das peças com gradiente de composição utilizando a sinterização seletiva a laser de blendas poliméricas, mostrou que várias microestruturas podem ser obtidas dependendo dos parâmetros de processo e da composição das blendas, permitindo a fabricação de componentes com variadas propriedades e funções ao longo do mesmo. Dentre as três peças fabricadas (PA12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS) no formato de uma bucha de desgaste com gradiente funcional na direção Z, a peça de PA12/PEAD foi o modelo mais interessante para componentes anti-fricção, devido a sua microestrutura e suas propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In the development of functionally graded materials (FGM), the selective laser sintering process offers advantages such as the manufacture of free forms and a localized control of the composition and process parameters, compared to other rapid manufacturing process. Research on antifriction components showed that some of these components have a better performance when they have compositional variations.

In this study, the application possibilities of blends with compositional gradients manufactured by SLS, applied to antifriction components, was investigated. Specimens and parts with compositional gradients of polyamide 12 and high density polyethylene (PA12/PEAD), polyamide 6 and polyamide 12 (PA6/PA12) and polymethylmethacrylate and polystyrene (PMMA/PS) were manufactured. The specimens were characterized by infrared spectroscopy, SEM, DSC, XRD, melting flow index and DMA. The processing of polymeric materials and blends using selective laser sintering was shown to be dependent on some factors: size and shape of particles; laser energy absorption by material; and the melt flow index (MFI) under the process conditions. The influence of the MFI on the blend processing was found to be very significant. This factor also influenced the microstructure formation and consequently the blend properties. Material with a high MFI tended to form co-continuous phases and facilitated the consolidation of parts, improving the mechanical properties. Tough materials showed an interesting mechanical behaviour for the porous parts manufactured by SLS, providing a higher resistance to defects. Such behaviour was observed for the pure PEAD, 20/80 PA12/PEAD blends and 80/20 PMMA/PS blends.

The use of SLS to manufacture parts with composition gradients using the polymeric blends showed that microstructures can be obtained as a function of the process parameters and blend composition, allowing the manufacture of components with different properties and functions within them. The PA12/PEAD part with a compositional gradient in the Z direction showed the most interesting characteristics (microstructure and mechanical properties) for application in antifriction components, compared to the other parts (PA6/PA12 and PMMA/PS).

1. INTRODUÇÃO

1.1 Definição do Problema

Visando atender as necessidades de um mercado cada vez mais globalizado, a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias na área de materiais e de processos de fabricação tem sido objeto de muitos trabalhos científicos que buscam inovações tecnológicas.

Os materiais com gradiente funcional (*Functionally Graded Materials* – FGM) são materiais onde há variações na composição ou microestrutura ao longo de uma peça ou componente, resultando em variações graduais nas propriedades térmicas, elétricas, ópticas, bioquímicas e mecânicas, o que não ocorre em compósitos ou em materiais em camadas (Figura 1) [1-3]. Componentes com gradientes funcionais são fabricados por diferentes métodos e aplicáveis em vários setores.

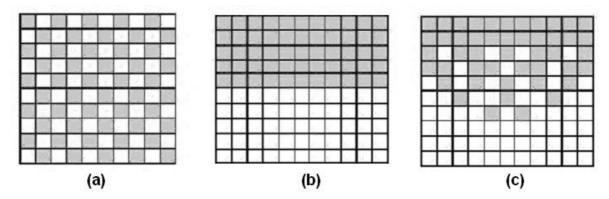


Figura 1 – Ilustração da estrutura de: (a) material compósito (b) material em camadas e (c) material com gradiente funcional [3].

Na área de componentes anti-fricção muitos materiais e misturas destes são utilizados na forma de blendas e compósitos. Alguns componentes anti-fricção como mancais e arruelas, possuem uma composição que varia ao longo do componente. Mancais metal-polímero são revestidos de um lado com um material de alto módulo elástico e tenacidade (material suporte) que é unido a misturas graduais de materiais (A e B) com menores módulos elásticos e coeficientes de atrito, como ilustrado na Figura 2.

Componentes anti-fricção disponíveis comercialmente são compostos por partes de metais, de cerâmica, de compósitos e de blendas poliméricas [4,5]. Estes componentes são fabricados pela combinação de diferentes processos como fundição, usinagem, sinterização, moldagem por injeção, moldagem por compressão e outros.

Na fabricação de componentes com gradientes de função, existem processos que podem ser aplicados com maior facilidade. Dentre as técnicas de fabricação rápida, a sinterização seletiva a laser (*Selective Laser Sintering* - SLS), a impressão tridimensional (3D-*Printing*), e a modelagem por fusão e deposição (*Fused Deposition Modeling* - FDM) permitem a fabricação de componentes com gradiente funcional [6,7].



Figura 2 - Ilustração de um componente anti-fricção convencional com gradiente de composição, microestrutura e função entre os materiais A e B (Adaptado de GG Bearing Technology [5].

O processo de SLS apresenta ainda algumas facilidades para a fabricação de componentes com gradientes de composição, microestrutura e função, tais como: o controle localizado da composição e dos parâmetros de processo, bem como uma grande liberdade na construção de "geometrias complexas". A sinterização seletiva a laser baseia-se na sinterização de materiais particulados, através do calor fornecido por um feixe de laser infravermelho, para formar um objeto sólido pela deposição de camadas. Esta técnica vem se destacando no cenário tecnológico para produção rápida de alto e baixo volume, fazendo componentes e protótipos visuais e funcionais [8].

A substituição de materiais metálicos e cerâmicos por materiais poliméricos é uma tendência quando se procura aliar processabilidade e desempenho. Em muitas aplicações industriais os polímeros substituem com vantagem os materiais metálicos e cerâmicos, especialmente quando são requeridas elevadas resistências à corrosão, baixas condutividades térmica e elétrica, baixa massa específica e baixas temperaturas de processamento. Contudo, a variedade de polímeros comercialmente disponíveis para a utilização em SLS é ainda restrita.

A dependência de tecnologias importadas e de elevado custo tanto nos equipamentos quanto nos materiais utilizados nas técnicas de fabricação rápida justificou a busca por desenvolvimentos nacionais nesta área. O Laboratório de Projeto e Fabricação de

Componentes de Plástico Injetados (CIMJECT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC vem desde 1999 desenvolvendo pesquisas na área de fabricação rápida de componentes e ferramentas a base de materiaisl poliméricos em colaboração com outros laboratórios da mesma universidade. Este fato vem gerando tecnologia tanto na preparação de materiais como compositos e polímeros particulados, quanto no desenvolvimento de equipamentos de fabricação rápida como a máquina protótipo de sinterização seletiva a laser desenvolvida em parceria com o Laboratorio de Materiais [9].

Desta maneira, este trabalho investiga o uso de diferentes polímeros e misturas destes (blendas) na fabricação por SLS de componentes com gradiente de composição, microestrutura e função, buscando desenvolver aplicações desta tecnologia na área de componentes anti-fricção com gradientes de função.

1.2 Justificativas

Hoje em dia a disponibilidade comercial do material polimérico particulado utilizado no processo de sinterização seletiva a laser é um pouco restrita. Geralmente são utilizados polímeros particulados como a Poliamida 2200 (EOS), Poliamida Duraform (3D System), Policarbonato LPC-3000 (3D System) e Poliestireno (3D System e EOS) fornecidos pelos próprios fabricantes da máquina de SLS. Observa-se desta forma, que para o desenvolvimento de novas aplicações utilizando a SLS de materiais poliméricos cada vez mais é necessária a diversificação de materiais poliméricos particulados, bem como o estudo do processamento e das propriedades destes novos materiais e das misturas destes na forma de blendas e compósitos.

O uso de uma gama maior de polímeros e misturas destes, com características adequadas para serem utilizados no processo de SLS abre novas perspectivas para o desenvolvimento de FGMs. Estudos sobre o processamento de blendas poliméricas por sinterização seletiva a laser não foram encontrados até a presente data.

A combinação de poliamidas e poliolefinas (PEBD, PEAD, PP e outras) podem conduzir a blendas com propriedades típicas. O baixo custo, a fácil disponibilidade, a processabilidade, o baixo coeficiente de atrito e a baixa energia de superfície do PEAD, são complementares às propriedades das poliamidas; tais como, a rigidez, a estabilidade térmica, a barreira ao oxigênio e aos solventes, a alta absorção de água e a insuficiente resistência ao impacto a baixas temperaturas. Devido a estas propriedades complementares, as blendas de poliolefinas e poliamidas podem apresentar um sistema com alta resistência ao impacto, excelente estabilidade térmica, resistência mecânica e

propriedades tribológicas específicas [10-13]. Palabiyik e Bahaur (2000) estudaram as propriedades tribológicas da PA6, PEAD e blendas de PA6/PEAD em diferentes composições. Eles constataram que as blendas apresentaram menor coeficiente de fricção e maior resistência ao desgaste do que os polímeros puros, sendo desta forma excelentes materiais para ser utilizado em condições de desgaste por deslizamento (*sliding*) [13]. Devido às propriedades citadas, a utilização do sistema PA12/PEAD para o desenvolvimento de blendas com gradiente composicional utilizando o processo de sinterização seletiva laser mostra-se bastante interessante para modelos de componentes anti-fricção.

Kurokawa *et al.* (2003), avaliaram o desempenho de engrenagens feitas de poliamidas PA12 e PA6 com fibras de carbono. Através deste estudo foi observado que os compósitos usando PA12 e PA6 apresentaram maior resistência ao desgaste, comparada as outras poliamidas utilizadas (PA66 e PA46), indicando um excelente desempenho nestas engrenagens [14]. O uso dos dois tipos de poliamidas alifáticas, a PA6 e a PA12, para o desenvolvimento de blendas com gradiente composicional utilizando o processo de sinterização seletiva a laser, também se mostra bastante interessante para modelos de componentes anti-fricção. Neste caso, contrariamente a blenda PA12/PEAD, busca-se um sistema que possa ser miscível, pelo fato de serem dois polímeros polares, sendo que a PA12 possui polaridade menor que a PA6 devido a maior proporção de grupos CH₂.

O poliestireno é largamente empregado devido ao seu baixo custo, alta rigidez, facilidade de processamento, alto índice de refração e boas propriedades mecânicas. Dentro da classe dos polímeros acrílicos, o polimetilmetacrilato é o principal deles, apresentando excelentes propriedades óticas, alta resistência às intempéries, boa resistência a abrasão, estabilidade dimensional, baixa contração, alto brilho, boas propriedades térmicas [15-17]. Dentro da área tribológica, diversos estudos e aplicações utilizando o PMMA e o PS, têm sido desenvolvidos com o propósito de melhorar cada vez a resistência ao desgaste destes polímeros. O desenvolvimento de blendas com gradiente composicional de PMMA e PS utilizando o processo de sinterização seletiva é bastante interessante devido ao fato destes polímeros possuírem polaridades próximas e serem de simples obtenção através de polimerização em suspensão.

Dentro deste contexto foram escolhidos para o desenvolvimento de blendas com gradientes funcionais sinterizadas por SLS aplicáveis em componentes antifricção, os polímeros PA12, PEAD, PA6, PMMA e PS.

1.3 Objetivos da Pesquisa

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de blendas poliméricas com gradiente funcional pelo processo de sinterizações seletivas a laser, aplicáveis como modelos de componentes anti-fricção.

Objetivos específicos:

- Investigar a processabilidade por SLS de PEAD e PA6, utilizados em rotomoldagem, na fabricação por SLS de corpos de prova com os polímeros puros e blendas com a poliamida PA12 utilizada convencionalmente em SLS.
- Investigar a processabilidade de PMMA e PS por SLS, preparados através de moagem e/ou através de polimerização em suspensão, na fabricação por SLS de corpos de prova com os polímeros puros e com blendas destes polímeros.
- Compreender a relação entre as propriedades dos polímeros puros, a composição das blendas e a microestrutura formada no processo SLS.
- Investigar a relação entre a composição, a microestrutura e as propriedades mecânicas das blendas fabricadas por SLS.
- Identificar quais as propriedades mais importantes para a otimização e o controle do processo, da microestrutura e das propriedades de polímeros e blendas processados por SLS.
- Fabricar e caracterizar microestruturalmente peças com gradientes funcionais utilizando os polímeros e blendas anteriormente investigados.

1.4 Estrutura do Trabalho

A presente tese está estruturada em partes que introduzem e abordam diferentes aspectos relacionados como o desenvolvimento de blendas poliméricas com gradiente funcional aplicáveis em componentes anti-fricção, utilizando o processo de sinterização seletiva a laser (SLS).

Inicialmente, na primeira parte, serão mostradas as motivações e justificativas deste estudo envolvendo o processo de sinterização seletiva a laser no desenvolvimento de blendas poliméricas com gradiente funcional aplicáveis em componentes anti-fricção.

Na segunda parte será mostrada a revisão bibliográfica sobre prototipagem e fabricação rápida, sinterização seletiva a laser, blendas poliméricas, componentes com gradiente funcional e materiais anti-fricção.

Na terceira parte será descrito a seção experimental do trabalho envolvendo os materiais a serem utilizados, o processo de polimerização em suspensão para a obtenção de partículas poliméricas de PS, a moagem do PMMA, a fabricação de corpos de prova e peças com gradiente funcional de acordo com cada blenda e a caracterização tanto microestrutural como mecânica destes.

Na quarta parte, resultados e discussão serão apresentadas e avaliadas as investigações sobre a fabricação e caracterização de corpos de prova dos polímeros puros e das diferentes blendas e a fabricação e caracterização de componentes das diferentes blendas com gradientes funcionais.

Finalmente, na última parte serão apresentadas as conclusões dos estudos realizados, considerando vantagens e desvantagens no desenvolvimento de blendas de PA12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS com gradientes funcionais aplicáveis em componentes anti-fricção, utilizando o processo de sinterização seletiva a laser. Neste capítulo são, ainda, apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Prototipagem e Fabricação Rápida

O termo Prototipagem Rápida (*RP – Rapid Prototyping*) se refere a um número de processos de fabricação relativamente recentes na área de manufatura auxiliada por computador (CAM *-Computer Aided Manufacturing*), que produzem protótipos ou modelos com geometrias bastante complexas com auxílio de um sistema computacional chamado CAD (*Computer Aided Design*) [18,19]. O uso dos processos de prototipagem rápida para a fabricação de componentes ou produtos definitivos gerou o termo Fabricação Rápida (*RM – Rapid Manufacturing*) [20].

A maioria dos processos de prototipagem rápida tende a fabricar modelos usando o princípio da adição sucessiva de camadas, não necessitando a remoção de material até que a peça tenha a geometria desejada. Nestes processos, tem-se a possibilidade de produzir protótipos em diferentes tipos de materiais, tais como metais, cerâmicas, polímeros, ceras, e combinações destes [18,19].

Os processos de prototipagem rápida começam primeiramente com a obtenção de um modelo tridimensional gerado no sistema CAD. Na fase seguinte, o modelo CAD é convertido para o formato STL, o qual representa o modelo em 3D através de uma malha triangular, onde todas as informações são representadas pelos vértices e pelo vetor normal à superfície de cada triângulo. Após ser gerado o arquivo STL, este é aberto em um programa CAM, onde o modelo representado pela malha STL será fatiado em planos paralelos com espessura de camada podendo variar de 0,01 a 0,7mm. Cada plano corresponderá a uma etapa de construção do modelo na máquina de prototipagem rápida [18].

O método de fabricação do modelo dependerá do processo de prototipagem escolhido, pois cada qual tem sua técnica de fabricação, onde as informações de cada camada gerada no programa CAM serão reconhecidas pelo equipamento que irá fabricar o modelo, camada por camada. Após a fabricação do modelo, este é retirado do equipamento para posterior acabamento ou pós-processamento, variando de acordo com o processo de prototipagem utilizado [9]. A Figura 3 representa a seqüência básica no processo de fabricação através da prototipagem rápida.

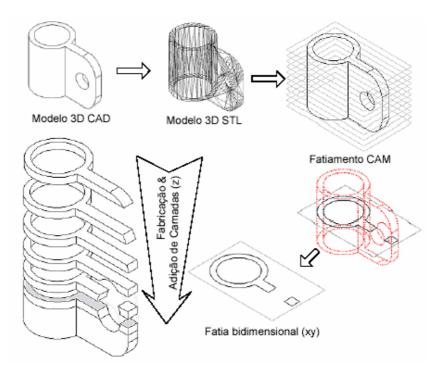


Figura 3 - Sequência básica no processo de prototipagem rápida [21].

Existem atualmente, várias tecnologias de prototipagem rápida comercialmente disponível no mercado, podendo-se citar os seguintes como os mais utilizados [18, 22,23]:

- Estereolitografia (SL Stereolithography) constrói modelos tridimensionais a partir de resinas termofixas sensíveis à luz, que se solidificam quando expostas a um feixe de laser ultravioleta.
- Sinterização seletiva a laser (*SLS Selective Laser Sintering*) utiliza o feixe de laser infravermelho para fundir, de forma seletiva, materiais particulados.
- Modelagem por fusão e deposição (FDM Fused Deposition Modeling) utiliza filamentos de termoplásticos aquecidos que são extrudados por um cabeçote ou matriz em forma de ponta que se move no plano X-Y.
- Manufatura de objetos laminados (LOM Laminated Objet Manufacturing) –
 aplica camadas de material na forma de lâminas revestidas de adesivo que são
 grudadas umas nas outras e cortadas afim de formar o protótipo.
- Impressão tridimensional (3DP 3D Printing) constrói modelos sobre uma plataforma, onde um cabeçote de impressão por jato de tinta "imprime" o material nas áreas desejadas camada por camada.

2.2 Sinterização Seletiva a Laser

O processo de sinterização seletiva a laser foi inventado e patenteado por Ross House-holder em 1979. A primeira máquina a ser comercializada foi em 1992 pela empresa DTM Corporation (atual 3D System). Em 1994 a EOS GmbH desenvolveu máquinas SLS para a sinterização "indireta" de metais (EOSINT) [2].

Na fabricação por SLS, primeiramente o modelo virtual é criado e preparado nos sistemas CAD e CAM, como a maioria dos processos RP. Os dados são transferidos para a máquina de SLS. Cada fatia da peça é criada pelo sistema de laser infravermelho que seletivamente sinteriza a camada de material particulado correspondente a parte sólida da seção transversal da peça em execução. Quando o laser termina o processo de varredura da camada, o cilindro móvel contendo a camada de pó é deslocado para baixo suavemente, e outra camada de pó é aplicada e sinterizada. A energia transferida ao pó pelo laser é suficiente para sinterização do material, promovendo a aderência entre as camadas. Este processo se repete até que a última camada da peça seja construída [19].

As fases posteriores à construção das peças ou protótipos no equipamento são basicamente as remoções do material não processado, remoção da peça, limpeza das peças e acabamento ou pós-processamento (se necessitar). A Figura 4 apresenta um esquema do processo SLS com seus principais componentes.

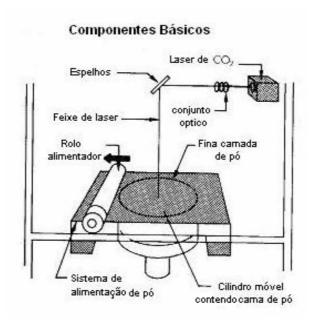


Figura 4 – Processo de SLS e seus principais componentes [18].

A sinterização seletiva a laser pode ser dividida em dois diferentes métodos, que são: método direto e indireto. No processo de sinterização seletiva pelo método direto a energia do feixe de laser sinteriza diretamente o material particulado na máquina de

prototipagem, sem a necessidade de pré ou pós-processamento. No processo de sinterização seletiva pelo método indireto o material particulado (metal ou cerâmica) é recoberto com um termoplástico, onde este polímero irá fazer a junção das partículas durante a sinterização, até formar a geometria da peça desejada. Essa peça será submetida a um pós-tratamento térmico para a retirada do polímero e sinterização do material particulado [24]. A Tabela 1 apresenta alguns dos materiais comercialmente disponíveis para a fabricação de modelos.

Tabela 1 - Materiais particulados comerciais para o processo de SLS (Dados extraídos de 3D[®] System¹ e EOS²)

	FABRICANTE	
MATERIAL	3D System	EOS
Metal	Laserform ST- 200: aço inox com recobrimento polimérico para insertos rápidos.	DirectMetal 50 & 20:Mistura de níquel, bronze e fosfato de cobre.
		DirectSteel 50 & 20
Cerâmica	Sandform:cerâmica recoberta com um ligante polimérico	LaserCron:areia especial para fabricar cascas para fundição
	Duraform:Poliamida	PA2200: poliamida
Polímero	Duraform GF: Poliamida com fibra de vidro	PA 3200 GF: poliamida com fibra de vidro
	Castform: Poliestireno para modelos de fundição	Primecast: poliestireno para modelos de fundição

As vantagens do processo de SLS estão relacionadas à capacidade de fabricar objetos usando uma grande variedade de materiais (polímeros, metais, cerâmica e compósitos) com boa exatidão e precisão dimensional, permitindo peças com pequenos detalhes e tornando o processo de SLS bastante viável na produção de peças e protótipos [22].

No processo de SLS, os tipos de lasers mais comuns empregados são [25]:

- Laser de CO₂ com potência geralmente de até 50W e comprimento de onda de 10,6 μm.
- Laser de Nd:YAG com potência de até 500W e comprimento de onda na faixa de 1,06 μm.

¹³D® Systems – www.3dsystems.com.

²EOS e-manufacturing solutions – <u>www.eos.info/.</u>

A potência do laser necessária para sinterização varia consideravelmente com o material a ser processado, além disso, a densidade da potência do laser e o tamanho do comprimento de onda influenciam na eficiência da sinterização. Dependendo do tipo de material a ser processado este irá interagir diferentemente com o laser, devido ao comprimento de onda que cada laser apresenta.

O laser de CO_2 é mais recomendado para sinterizar materiais orgânicos, tais como polímeros e ceras, pelo fato destes materiais absorverem melhor a radiação do laser no comprimento de onda 10,6 μ m. O laser de Nd:YAG é mais usado para sinterizar materiais inorgânicos, tais como materiais metálicos e cerâmicos, também pelo fato destes materiais absorverem melhor a radiação do laser em 1,06 μ m [26].

Para a otimização e um melhor controle de processos eletrotérmicos como a sinterização seletiva a laser é fundamental a boa compreensão sobre princípios da geração de ondas eletromagnéticas com características desejadas (neste caso feixes de laser infravermelho com comprimento de onda de 10,6 µm) e sobre propagação e interação destas ondas eletromagnéticas com os materiais a serem processados [27].

Em 1954, através do aprofundamento dos estudos sobre processos estimulados de emissão de radiação propostos por Albert Einstein em 1917, Charles Townes e Arthur Schalow inventaram o MASER (*Microwave Amplification Stimulated Emission of Radiation*) que consistia em um amplificador de microondas. Em 1958, Townes e Schalow sugeriram que o principio do MASER poderia ser estendido para as freqüências de infravermelho e óticas do espectro eletromagnético, o que estimulou o desenvolvimento do LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) [28, 29].

Princípios físicos na geração do laser de CO₂

Os princípios físicos fundamentais na geração do laser se baseiam na interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. Esta interação se dá na forma de absorção e emissão de pacotes de energia luminosa (fótons).

A luz produzida pelo laser é uma radiação eletromagnética com uma freqüência e uma fase bem definidas, sendo que esta radiação possui comprimento de onda que pode variar entre radiação infravermelha e ultravioleta visível. A luz emitida (radiação) pelo laser pode ser altamente monocromática (composta de apenas um comprimento de onda), onde o feixe propaga-se na mesma direção, havendo um mínimo de dispersão e de forma coerente (em fase). Por causa destas propriedades há um grande interesse na utilização de lasers como um vetor de informação e ou transporte de energia [30].

O laser de CO_2 é um dos mais importantes tipos de laser moleculares e um dos mais eficientes (15 a 20% de eficiência) [29,31]. O dispositivo de geração de laser de CO_2 consiste em três partes principais: o **meio ativo** (espécie química que determina o comprimento de onda radiação emitida), o **ressonador** (ou cavidade ótica com dois espelhos de diferente grau de reflexão) e uma **fonte eletromagnética** que fornece energia para excitação do meio ativo (Figura 5).

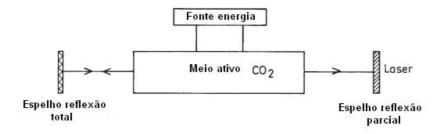


Figura 5 - Esquema de um dispositivo de laser de CO₂ mostrando o meio ativo, a cavidade ótica com dois espelhos e a fonte eletromagnética de energia, adaptado de Arecchi e Hulz-Dubois (1972) [31].

Este tipo de laser utiliza uma mistura de gases de dióxido de carbono, nitrogênio e hélio, onde o nitrogênio facilita o processo de excitação das moléculas de CO₂. A geração do laser de CO₂ envolve a excitação eletrônica da molécula de nitrogênio por colisão dentro de uma descarga gasosa, seguido por transferência de energia ressonante para um nível vibracional da molécula de dióxido de carbono [31]. O hélio tem a função de esvaziar os níveis de energia mais baixos do laser para manter o processo de inversão de população e também de estabilizar a descarga elétrica dissipando calor da zona de geração do laser [30].

A molécula de CO₂ é triatômica e linear apresentando três principais modos vibracionais (Figura 6):

- Estiramento simétrico, onde cada átomo de oxigênio pode vibrar em oposição ao outro ao longo de uma linha reta;
- Flexão, onde os átomos de oxigênio podem oscilar em dois planos;
- Estiramento assimétrico, na qual átomos de oxigênio se movem na mesma direção.

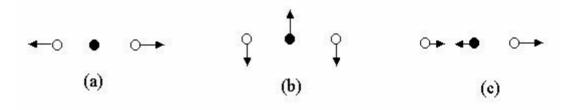


Figura 6 – Os três modos fundamentais de vibração da molécula de CO₂: (a) estiramento simétrico, (b) flexão e (c) estiramento assimétrico [32].

Em um laser de CO_2 as transições são produzidas quando a molécula parte de um nível de energia mais alto, que é o modo de estiramento assimétrico até os outros modos, como ilustrado na Figura 7. A transição do modo de estiramento assimétrico para o modo estiramento simétrico corresponde a emissão de um fóton com λ =10,6 μ m e a transição do modo de estiramento assimétrico para o modo de flexão corresponde a um fóton com λ = 9,6 μ m [33].

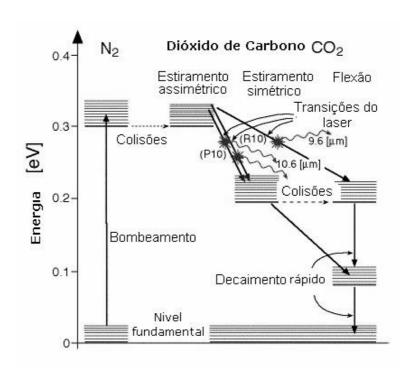


Figura 7 – Diagrama dos níveis de energia do laser de CO₂ [33].

Os fótons que se movem ao longo da linha central ótica são refletidos pelos espelhos do ressonador e interagem com um grande número de moléculas e átomos excitados e gerando mais fótons por este processo de amplificação. Uma porcentagem destes fótons passa através do espelho semitransparente, na forma de um feixe de laser intenso (Figura 5). Finalmente o feixe de laser é então alinhado na saída do aparelho através de componentes óticos (espelhos e lentes), para que se tenham feixes finíssimos de luz [34].

A energia vinda de um laser é na forma de um feixe de radiação eletromagnética (onda eletromagnética), a qual se propaga no interior da cavidade ressonante de diversos modos, sendo estes o modo axial e o longitudinal. As ondas se propagando no modo axial circulam exatamente ao longo do eixo dos espelhos e as ondas que se propagam nos transversais giram circularmente a este eixo, refletindo indiretamente entre os espelhos.

Os modos transversais são designados por TEM_{mn} (modo transverso eletromagnético) e a identificação dos dois digitos "m" e "n" são referentes a como essa

energia se distribui. A Figura 8 apresenta os diferentes tipos de modos de propagação de um feixe de laser. O modo fundamental (TEM_{00}) é o mais utilizado, possuindo uma seção transversal gaussiana e apresenta divergência mínima, além disso, a fase do campo elétrico não possui descontinuidades, como acontece com os outros modos [28].

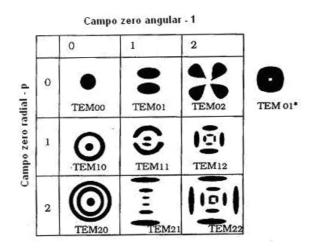


Figura 8 – Diferentes tipos de modos de propagação de um feixe de laser [28].

O conhecimento sobre as características e o modo de propagação do feixe do laser a ser utilizado é necessário para a determinação do diâmetro do feixe de laser no ponto a ser aplicado (d). O diâmetro do feixe de laser no ponto focal para feixes de laser com diferentes modos de propagação (multímodos) serão maiores. A relação entre o diâmetro do feixe antes do foco (D) e o diâmetro do feixe no foco é dada pela seguinte equação:

$$d = 2,44(f\lambda/D) \tag{1}$$

onde, f é a distância focal da lente, λ comprimento de onda e D é o diâmetro do feixe antes do foco (Figura 9).

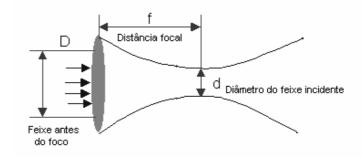


Figura 9 - Diâmetro de um feixe de laser [28].

O diâmetro do feixe no ponto focal determina a densidade da energia que pode ser transferida para o material a ser processado por um equipamento com determinada potência [28,35]. Se o diâmetro do feixe for mínimo (no foco), a densidade de energia transferida pelo laser para o material (E_p) será máxima, dada pela equação:

$$E_p = P/d.v \tag{2}$$

onde, P é a potencia do laser e v a velocidade de varredura do feixe de laser no caso de processamentos dinâmicos (em que o material ou o feixe de laser se move) [36].

Interação entre a radiação do laser e os materiais

A propagação média do feixe de laser através do material pode ser descrita através das equações de Maxwell, onde se tem como exemplo a solução para uma equação de onda para o campo de força elétrico E (z,t), no caso de um plano de onda propagando ao longo do eixo z [37]:

$$E_{(Z,t)} = E_0 \ e^{-(\frac{w}{c})kZ} \ e^{i(\frac{w}{c})nZ} \ e^{iwt}$$
 (3)

onde, E_0 é a amplitude do campo, n índice de refração, κ coeficiente de extinção, ω é a freqüência angular da onda eletromagnética e c é a velocidade da luz no meio. A primeira exponencial no lado direito descreve a atenuação da onda e as duas últimas exponenciais representam as características de propagação livre.

O índice de refração n e o coeficiente de extinção κ são constantes óticas que podem ser calculadas a partir da parte real (ϵ_1) e dissipativa (ϵ_2) da permissividade dielétrica usando as seguintes equações:

$$n^{2} = \left(\varepsilon_{1} + \sqrt{\varepsilon_{1}^{2}} + \sqrt{\varepsilon_{2}^{2}} \right) / 2 \tag{4}$$

$$k^2 = \left(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2} + \sqrt{\varepsilon_2^2} \right) / 2$$
 (5)

Quando um feixe de laser incide sobre a superfície de um material, parte da energia incidente é refletida, ou seja, não é absorvida pelo material. Uma outra parte é absorvida e uma terceira parte é transmitida, passando diretamente pelo material sem interagir [37,38].

Como a intensidade de uma onda eletromagnética (I_o) é proporcional a sua amplitude ao quadrado, a intensidade (I) diminuirá sobre a distância quando a onda estiver passando através de um meio absorvente (Figura 10) [38]. De acordo com Lambert-Beer:

$$I_{(z)} = I_0 e^{-\alpha z} \tag{6}$$

onde α é o coeficiente de absorção do material definido por:

$$\alpha = 4\pi nk / \lambda_0 \tag{7}$$

sendo, λ₀ o comprimento de onda no vácuo.

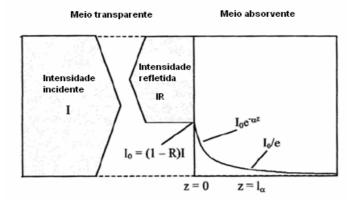


Figura 10 - Absorção da radiação eletromagnética onde a intensidade da onda é exponencialmente absorvida sobre penetração [37].

Esta lei descreve como se comporta o decréscimo da intensidade luminosa I(z) em um material devido a absorção pelo meio. Quanto maior o coeficiente de absorção α mais rapidamente a radiação diminui a intensidade ao penetrar no material [37,38]. A profundidade de penetração (Dp) da radiação representa a distância em que a intensidade é reduzida a um fator de 1/e pela absorção. Esta medida é definida considerando Dp =1/ α ,

A absorbância (A) de radiação eletromagnética por uma substância relaciona-se com o coeficiente de absorção da substância (α), com o caminho óptico (I) e com a concentração (C) através da Lei de Lambert-Beer:

$$A = \log I_0 / I = \alpha . I.C \tag{8}$$

As radiações eletromagnéticas nas freqüências de infravermelho interagem com movimentos vibracionais das ligações atômicas [39]. A absorção de elevadas intensidades

de energia de radiações nas freqüências de infravermelho (como no processamento por laser) pode gerar transições nos movimentos vibracionais para níveis mais elevados (Figura 11), aumentando a temperatura e provocando a ocorrência de processos físico-químicos e dissipação de calor.

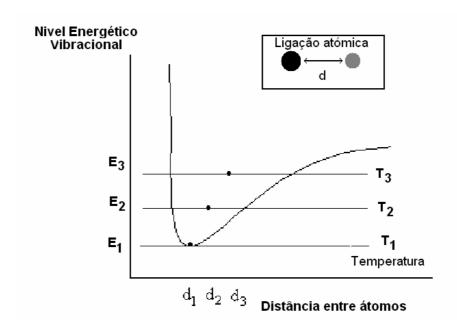


Figura 11 – Ilustração da relação entre níveis energéticos vibracionais, temperatura e distância entre átomos em uma ligação química [39].

Normalmente, nas freqüências de infravermelho, o coeficiente de absorção de ligações entre átomos de diferentes polaridades como ligações C=O, C=N, C-O e C-N é maior que o coeficiente de absorção de ligações entre átomos com semelhante polaridade como C-H, C-C e C=C [39].

A potência dissipada no interior do material é dada por:

$$P(z) = P_0 e^{-\alpha z} \tag{9}$$

O fenômeno mais comum na interação entre laser de infravermelho e material é o aumento na temperatura da região onde incide o feixe de laser. Estes efeitos de aquecimento devido a absorção do feixe de laser podem ocorrer rapidamente levando a fusão do material (Figura 12). A energia depositada pelo laser não fica somente concentrada no ponto de incidência, pois ocorrem vários fenômenos de transmissão de calor por difusão, radiação, transmissão e eventualmente por convecção, os quais distribuem esta energia pelo resto do corpo irradiado [40].

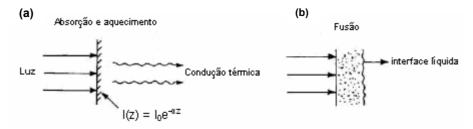


Figura 12 – Fenômeno de interação laser/material: (a) absorção e aquecimento e (b) fusão [40].

A caracterização dos materiais quanto ao seu comportamento frente as modificações térmicas é feita através de um conjunto de propriedades térmicas, onde as mais importantes para o processo de aquecimento localizado são:

- K = Condutividade térmica (W/cm ⁰C)
- c_p = Calor específico (J/kg ⁰C)
- ρ = Densidade do material (g/cm³)
- k = Coeficiente de difusividade térmica (cm²/s)

O coeficiente de difusividade térmica dada pela equação:

$$k = K / \rho c_n \tag{10}$$

Na verdade o coeficiente de difusividade térmica é o mais importante dentre os coeficientes, pois está relacionado com a velocidade com que a energia depositada na superfície do material se difunde para dentro do material. A profundidade de penetração de calor d_c (distância que a frente de calor se propaga durante o tempo t), pode ser expressa através da equação [40, 41]:

$$d_c = (4Kt)^{1/2} (11)$$

A análise da distribuição temporal e espacial da temperatura em um corpo irradiado por um feixe de laser é feita através de modelos matemáticos complexos que simulam a evolução da temperatura de um corpo sob a ação de um feixe de laser. Geralmente estes modelos se baseiam em equações diferenciais não-lineares para resolver problemas de transferência de calor no processamento de materiais utilizando laser [40]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + Q \tag{12}$$

onde, ρ é a densidade, c é o calor específico, k é a condutividade térmica, T é a temperatura do material, t é o tempo e Q é a taxa de transferência de calor por tempo unitário por volume unitário [40-42].

Numerosos tipos de processamento com laser têm sido extensivamente estudados, onde modelos matemáticos têm sido desenvolvidos. Verhoeven *et.al* (2003) estudou o modelo da fusão induzida por laser utilizando a equação de transferência de calor (Eq. 11) [41]; Tontowi e Childs (2001), abordaram a predição da densidade em peças de policarbonato sinterizado, utilizando várias temperaturas na plataforma de pó, onde foi utilizado um modelo numérico também baseado na equação 12 [42]; Jiang *et.al* (2004), estudaram a modelagem de processo de fabricação de insertos para moldes com gradiente funcional utilizando laser, onde também utilizaram a mesma equação alterando as condições de contorno [7].

Sinterização a laser de materiais poliméricos

De acordo com Thümmler e Oberacker (1996), sinterização é o transporte de matéria ativado termicamente em uma massa de pós (compacto poroso), resultando na redução de volume e diminuição da superfície específica livre devido ao crescimento dos contatos entre as partículas e a alteração da geometria dos poros [43].

A sinterização ou a coalescência de partículas compreende três principais estágios: formação de pescoço (neck), densificação (aumento do contato e diminuição da porosidade) e eliminação de poros [44]. Sob o ponto de vista físico-químico, a sinterização pode ser vista como uma transformação de um estado termodinâmico mais estável e irreversível, onde a força motriz é a diminuição da área superficial proporcionando um ΔG < 0 (energia livre de Gibbs) para o processo (Figura 13).



Figura 13 - Sinterização como uma mudança de estado termodinâmico [43].

A força motriz pode ser definida considerando a situação termodinâmica entre duas partículas em contato na sinterização, onde a extremidade côncava do contato externo

da partícula é sujeita a tensões que são decorrentes da tensão superficial (Figura 14), dadas pela equação de Laplace (Equação 13):

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \text{ para x/a <<1 e p< (13)$$

onde, σ é a tensão na região de contato, γ é a tensão de superfície, x é o raio do pescoço e a é o raio da partícula.

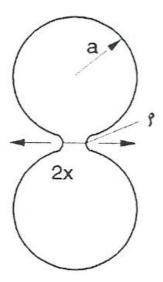


Figura 14 - Tensões de Laplace na região do contato entre duas partículas, onde a= raio da partícula, x= raio do neck e ρ=raio curvatura do neck [43].

Sobre as partículas atuam ainda tensões de compressão que tendem a tornar esféricas partículas irregulares, buscando um estado de menor energia livre. Os mecanismos nas quais as partículas podem se unir e coalescer durante a sinterização variam de acordo com o tipo de material e com as condições de sinterização [44]. A Tabela 2 mostra os possíveis mecanismos de transporte durante a sinterização.

Movimento de átomos ou moléculas individuais	Movimento coletivo	
Difusão superficial	Fluxo viscoso	
Difusão volumétrica via vacâncias	Escorregamento de contorno de grão	
Difusão volumétrica via interstícios	Rotação de partícula	
Vaporização e recondensação		

Tabela 2 - Mecanismos de transporte de massa durante sinterização [43]:

A difusão superficial e a vaporização e recondensação envolvem o transporte de superfície, onde há o crescimento dos pontos de contato entre as partículas (*necks*) sem mudar o espaçamento entre as mesmas, ou seja, não há contração ou densificação devido ao fluxo de massa originar e terminar na superfície das partículas.

Os mecanismos de transporte que compreendem a difusão volumétrica (via vacâncias e interstícios) e fluxo viscoso envolvem o transporte significativo de massa. Nestes casos a massa deposita-se nos pontos de contato entre as partículas (*necks*), ocorrendo uma maior densificação [45].

Para tentar determinar os mecanismos de transportes durante o processo de sinterização, foram utilizados modelos simples no estudo cinético da sinterização, isto é sua dependência do tempo e da temperatura. O modelo de duas esferas é usado para os estágios iniciais no processo de sinterização, onde o crescimento dos pontos de contatos entre as partículas é medido microscopicamente. Alguns autores mostraram que diferentes mecanismos de transporte são encontrados para as cinéticas de crescimento de *necks* em função da temperatura, que pode ser acompanhado pelas mudanças na razão entre o raio do ponto de contato e o raio da partícula [43]:

$$x^n / a^m = f(T)t_s \tag{14}$$

onde:

x = raio do pescoço

a = raio da partícula

f(T) = função numérica, dependendo da geometria do modelo

t_s = tempo de sinterização

n, m =expoentes para os diferentes mecanismos (Tabela)

Tabela 3 - Expoente n, m para os diferentes mecanismos	s segundo o modelo de duas
esferas [43,45].	

Mecanismo	n	m
Fluxo viscoso	2	1
Evaporação e recondensação	3	1
Difusão volumétrica	4-5	2
Difusão superficial	6-7	3

De maneira geral, divide-se o processo de sinterização em: sinterização no estado sólido (quando T<Tm) e sinterização no estado líquido (quando T>Tm). Os estágios da sinterização no estado sólido compreendem [46]:

- Sinterização inicial: rearranjo das partículas e formação de pescoço nos pontos de contato entre partículas; nesta etapa a densidade relativa aumenta aproximadamente 10%.
- Sinterização intermediária: tamanho dos contatos aumenta, porosidade diminui substancialmente e as partículas se aproximam levando à contração da peça. Os contornos de grão são formados e crescem lentamente e a densidade relativa pode chegar aproximadamente a 90%. Este estágio termina quando os poros estão isolados.
- Sinterização final: Os poros isolados se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação. O tamanho de grão aumenta. A Figura 15 ilustra as etapas do processo de sinterização no estado sólido.

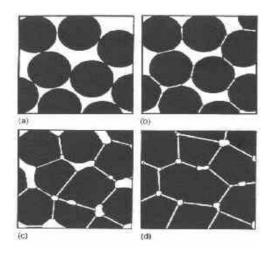


Figura 15 - Etapas da sinterização no estado sólido: (a) partículas compactadas, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final da sinterização [46].

A sinterização no estado líquido compreende a sinterização através da fusão ou fluidificação do material ou de um dos materiais em caso de mistura. Neste processo as partículas coalescem por mecanismos de difusão volumétrica e fluxo viscoso, e o material se solidifica em função da diminuição da temperatura durante o resfriamento. Este processo ocorre para a maioria dos polímeros, pois estes possuem baixa pressão de vapor [43,46].

A principal vantagem na sinterização com fase líquida é o forte aumento na taxa de sinterização, podendo alcançar uma alta densificação em tempos de sinterização mais curtos. As etapas que envolvem a sinterização no estado líquido são [45]:

- Rearranjo de partículas e formação de fluxo viscoso em regiões das partículas.
- Transferência de massa por fluxo viscoso e aumento dos pontos de contato.
- Difusão volumétrica entre as partículas.
- Coalescência e crescimento do grão de modo a formar um esqueleto sólido de partículas. A densidade relativa pode chegar aproximadamente 90%
- Os poros isolados se fecham e são eliminados.

A Figura16 apresenta um esquema com as etapas da sinterização com fase líquida.

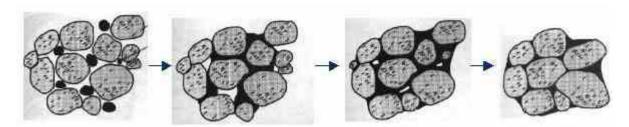


Figura 16 – Ilustração das etapas da sinterização no estado líquido para uma mistura de dois pós com diferentes temperaturas de fusão [45].

O processo de sinterização, tradicionalmente estudado para materiais metálicos e cerâmicos, quanto a sua aplicação no processamento de polímeros tem despertado um grande interesse em indústrias e pesquisadores. Alguns processos industriais hoje em dia já utilizam da sinterização de polímeros, tais como rotomoldagem, moldagem por compressão a frio, sinterização seletiva a laser entre outros.

A temperatura do processo de sinterização varia de acordo com o tipo de polímero utilizado, ou seja, se o polímero for amorfo a temperatura de processamento é acima da Tg (temperatura de transição vítrea) e se for semicristalino a temperatura de processamento é acima da Tm (temperatura de fusão) [44, 47].

O fenômeno de coalescência, durante o processo de sinterização, possui dois aspectos diferentes: o crescimento dos pontos de contato entre as partículas (fluxo viscoso)

e o equilíbrio das propriedades dentro destes pontos de contato (difusão volumétrica). Estes dois aspectos são apresentados na Figura 17 [48, 49].

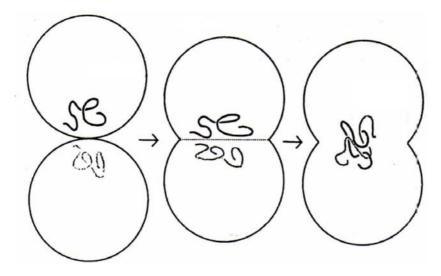


Figura 17. Aspectos da coalescência de polímeros: (a) contato entre as partículas, (b) crescimento do contato e (c) equilíbrio das propriedades [48].

O movimento por fluxo viscoso esta relacionado com a viscosidade, que é uma característica dos materiais no estado de fluidos. A viscosidade é dependente da taxa de cisalhamento e da temperatura, diminuindo ou aumentando de acordo com esta última. Uma baixa viscosidade é geralmente desejável nos processos de fabricação rápida (RM), tais como SLS e FDM, desde que a coalescência do material particulado seja crítica para o sucesso do processo [2].

De acordo com Bellehumeur e Vlachopoulos (1998), o primeiro modelo descrevendo a razão de coalescência através do fluxo viscoso newtoniano foi apresentado por Frenkel, e tem sido usado para vários tipos de polímeros (Equação15) [47].

O modelo sugere que propriedades como viscosidade e tensão superficial influenciam na sinterização de polímeros (Figura 17):

$$\frac{x^2}{a} = \frac{3\gamma}{2\eta}t\tag{15}$$

Onde: x é o raio do pescoço, a é o raio da partícula, γ é a tensão superficial, η é a viscosidade (polímero fundido) e t é o tempo de sinterização.

Hoje em dia diversos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos tratando da coalescência e sinterização de polímeros. Hornsby e Maxwell (1992) estudaram o mecanismo de sinterização do polipropileno e observaram que o tamanho inicial das

partículas pode ser considerado um parâmetro crítico na sinterização de polímeros. Utilizando partículas menores aumenta-se a razão de sinterização [44].

Características do material particulado

Dentro do processo de SLS às características do material particulado a ser processado, tais como o tamanho, a forma e a distribuição do pó, são de grande importância. Uma importante influência destas características é na densidade de empacotamento da camada de pó, pois dependendo do tipo de material a ser utilizado, irá afetar a densidade e contração final. Se a camada de pó tiver uma baixa densidade, poderá causar distorção nas peças onde é necessário pós-processamento [45, 50].

Partículas que possuem forma irregular não empacotam tão eficientemente como partículas de forma esférica (regular). Quanto mais irregular for a forma da partícula, maior rugosidade na superfície e menor densidade de empacotamento [45]. A Figura 18 apresenta a influência da forma das partículas em relação à densidade de empacotamento. Através de estudos feitos por Ho *et al.* (2002), observou-se que o tamanho das partículas afeta a densidade e a temperatura da camada de pó durante o processamento [8].

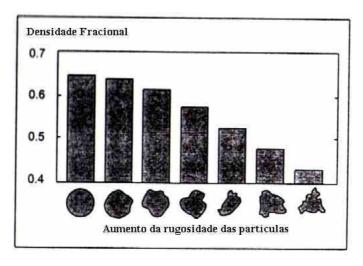


Figura 18 - Densidade de empacotamento do pó versus o aumento da rugosidade das partículas [45].

De acordo com o gráfico mostrado na Figura 19, a densidade da camada de pó aumentou com a diminuição do tamanho das partículas, devido ao melhor empacotamento das mesmas. A Figura 20 mostra o efeito do tamanho das partículas sobre a temperatura na camada de pó. A temperatura da camada de pó aumenta com a diminuição do tamanho das

partículas, pois com tamanhos de partículas menores uma maior área superficial por unidade de volume é esperada ter um contato direto maior com o feixe de laser.

Outra forma de aumentar a densidade de empacotamento da camada de pó é a mistura de diferentes tamanhos de partículas, mudando o tamanho da distribuição. A densidade aparente do pó aumenta devido ao fato de partículas menores se acomodarem nos interstícios entre as partículas maiores [45].

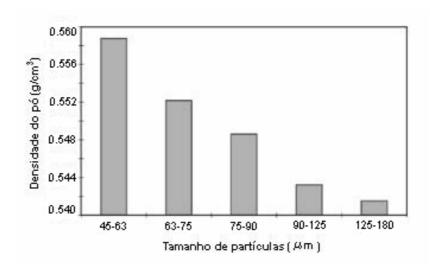


Figura 19 – Influência no tamanho das partículas sobre a densidade da camada do pó [8].

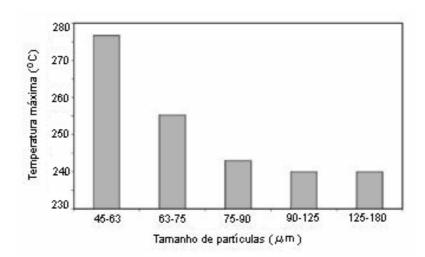


Figura 20 - Efeito do tamanho das particulas sobre a tempertura máxima na camada de pó [8].

Principais parâmetros do processo de SLS

Os principais parâmetros de processo para a sinterização por laser de peças ou protótipos são: a potência do laser, a velocidade de varredura do feixe do laser, o espaçamento entre as passadas do feixe de laser e as temperaturas da câmara de processamento e da plataforma com o pó. Geralmente, para materiais poliméricos a potência do laser de CO_2 é de até 50 W [22].

A velocidade de deslocamento do feixe de laser influencia na sinterização conjuntamente com a potência do laser. O uso de uma velocidade reduzida pode causar um excessivo aquecimento do pó, devido ao fornecimento de uma maior quantidade de energia ao material, o que acarretaria problemas na peça tais como: empenamento, aumento da densidade e até degradação do material. Entretanto, o uso de uma velocidade alta possivelmente impossibilitará a sinterização e consequentemente a aderência do pó à camada inferior.

A sobreposição entre cada passada do feixe de laser é outro parâmetro que afeta a sinterização do material, onde a correta sobreposição das passadas auxilia na fusão do material proporcionando uma união homogênea (Figura 21).

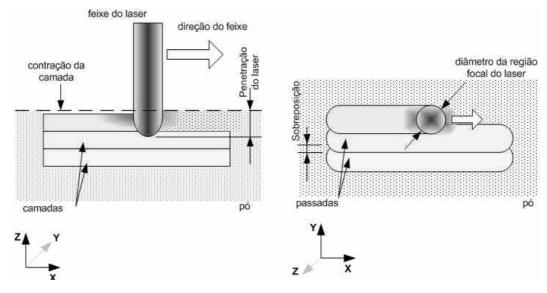


Figura 21 - Esquema mostrando a influência dos principais parâmetros de construção via SLS, adaptado de Volpato (2001) [50].

A temperatura na câmara de construção também influencia no processo de sinterização, pois automaticamente irá aquecer a cama ou plataforma de pó (bed powder) tornando a quantidade de energia a ser fornecida pelo laser menor para a sinterização do material. A temperatura da plataforma de pó irá depender do tipo do polímero utilizado, sendo que, para polímeros amorfos a temperatura da plataforma de pó deve ser acima da

Tg, e para polímeros semicristalinos a temperatura da plataforma de pó dever ser acima da Tm [50].

Através dos estudos dos parâmetros utilizando um modelo numérico para SLS, Nelson *et al.*³ citados por Volpato (2001), observaram que os parâmetros, tais como, potência do laser, velocidade de deslocamento do feixe e a sobreposição entre as passadas do feixe do laser, possuem grande influência na profundidade de sinterização, sendo desta forma considerados fatores chaves no processo de SLS [50].

De maneira geral, o processo de densificação depende não só da compactação do material, mas principalmente da densidade de energia do laser (Eq. 2) e do coeficiente de absorção do material.

Ho *et al.* (1999), estudaram os efeitos da densidade de energia do laser na morfologia e nas propriedades do policarbonato sinterizado via SLS [51]. A densidade da energia foi variada de 0,036 a 0,12 J/mm², mantendo-se os outros parâmetros constantes. Através das micrografias apresentadas na Figura 22 pode-se observar a superfície das amostras de policarbonato sinterizada com diferentes densidades de energia.

Em geral, uma alta densidade de energia de um feixe de laser resulta numa melhor fusão das partículas poliméricas, sendo capazes de construir estruturas mais compacta, mas quando essa densidade de energia é excessivamente alta, pode ocasionar a degradação do material polimérico, diminuindo a densidade da peça finalPelo fato do processo de SLS ser um método de prototipagem rápida com a vantagem de produzir protótipos em uma grande variedade de materiais, muitos trabalhos sobre a investigação deste processo utilizando materiais poliméricos têm sido descritos.

Gibson e Shi (1997) estudaram as propriedades e os parâmetros de fabricação de objetos com policarbonato e PA12 utilizando o processo de SLS [52]. Childs *et al.* (1998), relacionaram a simulação com os experimentos de um polímero amorfo (policarbonato) sinterizado via SLS [53]. Childs e Tontowi (2001) avaliaram a densidade de uma peça de poliamida 12 sinterizada via SLS, variando a temperatura da plataforma de pó durante o processamento [42].

³NELSON, C.; MCALEA, K.; GRAY, D. "Immprovements in SLS part accuracy". **Solid Freeform Fabrication Proceedings**. The University of Texas, Austin, Texas, p. 159-169,1995.

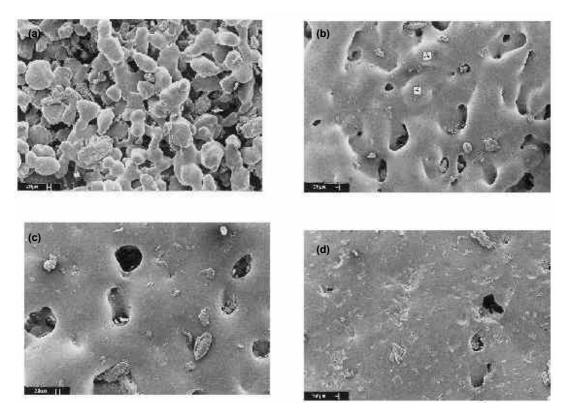


Figura 22 - Superfície das amostras de policarbonato sinterizado por SLS sob diferentes densidade de energia do laser: (a) 0,0036; (b) 0,007; (c) 0,094 e (d) 0,12 J/mm² [51].

Ho *et al.* (2002), estudaram os efeitos do pó de grafite nas peças de policarbonato sinterizadas via SLS [8]. Wagner *et al.* (2004), avaliaram a sinterização seletiva a laser dos polímeros polietercetona (PEK) e polietertercetona (PEEK) com adição de negro de fumo [54]. Kim e Creasy (2004) desenvolveram nanocompósitos sinterizados via SLS utilizando argila como nanoreforço e PA6 como matriz [55]. Fan *et al.* (2005), estudaram a influência do sistema de posição e condicionamento de pó durante o processamento do policarbonato por sinterização seletiva a laser [56]. Zheng *et al.*(2006), analisaram o comportamento e as propriedades de um nanocompósito Al₂O₃/PS preparado por SLS [57]. Zarringhalam *et al.* (2006), estudaram os efeitos dos parâmetros de processamento sobre a microestrutura e propriedades da poliamida 12 na sinterização seletiva a laser [58]. Caulfield *et al.* (2007), avaliaram a os efeitos da variação da densidade de energia sobre as propriedades físicas e mecânicas de peças feitas de poliamida por SLS [59].

Trabalhos relacionados com a área médica também têm sido desenvolvidos com o processo de SLS. Berry et al. (1997) que utilizou o processo de SLS em experimentos desenvolvendo protótipos com aplicações na área médica [60]. Das et al. (2003) desenvolveram um estudo de caso sobre a fabricação de um scaffold (arcabouço para tecido ósseo) de poliamida 6 via SLS [61]. Tan et al. (2003), estudaram o desenvolvimento

de tecido ósseo (scaffold) usando um biocompósito de PEEK e hidróxiapatita pelo processo de SLS [62]. Chua et al. (2004), desenvolveram um scaffold para defeitos craniofaciais e de articulação utilizando um biocompósito de polivinilálcool e hidroxiapatita por SLS [63]. Williams et al. (2005), desenvolveram via sinterização seletiva a laser scaffolds usando o biopolímero policaprolactona [64].

2.3 Blendas Poliméricas, Componentes com Gradiente Funcional e Materiais Antifricção

Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas consistem na mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros, resultando em um material com propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas específicas e diferentes dos polímeros puros [65,66]. A obtenção de blendas poliméricas é uma alternativa que têm se tornado muito interessante, pois partindo de dois polímeros com propriedades diferenciadas, pode—se obter um novo material polimérico com propriedades desejadas e propiciando muitas vezes a redução de custos o que torna a aplicação de blendas poliméricas uma interessante alternativa para a área de materiais antifricção.

Existem diversos métodos de preparação de blendas poliméricas, tais como a mistura mecânica de polímeros em equipamentos como extrusoras, misturadores de rolo, injetoras e outros, ou ainda, a mistura de polímeros em solução usando um solvente comum seguido do vazamento e da evaporação (casting). Os métodos de preparação usando mistura mecânica são predominantes industrialmente por serem mais viáveis economicamente [67].

Dependendo dos componentes poliméricos, a mistura pode se apresentar de forma heterogênea ou homogênea dependendo da interação entre as cadeias poliméricas, sendo classificada como blenda imiscível ou miscível respectivamente. Blendas poliméricas miscíveis apresentam uma única fase e variação da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) menor que zero. De acordo com a Equação 16 a energia livre de Gibbs é função da entalpia e da entropia do sistema.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{16}$$

Geralmente a variação de entalpia da mistura (ΔH_m) é o termo responsável para que a miscibilidade ocorra, uma vez que para macromoléculas com massa molar elevada a variação de entropia é geralmente muito baixa [68].

A maioria das blendas é imiscível e apresenta separação de fases, resultando normalmente em domínios grandes dispersos em uma matriz. Blendas com estas características apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre a matriz e os domínios (fase dispersa). Estas blendas combinam características de ambos os polímeros constituintes de modo que isto está intimamente relacionado com a morfologia da blenda, ou seja, o tamanho e a forma dos domínios da fase dispersa [66,69]. A Figura 23 apresenta um esquema ilustrativo de uma blenda imiscível onde podem ser observadas duas fases distintas.

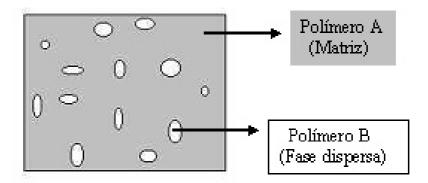


Figura 23 - Esquema ilustrativo de uma blenda polimérica imiscível, adaptado de Roeder (2001) [70].

Geralmente em uma blenda imiscível dois tipos de fases podem ocorrer: como fase co-continua e a fase dispersa, sendo que estas fases podem ter várias formas, como esférica, lamelar, fibrilar, entre outras [69]. De acordo com He *et al.* (1997), a fase co-continua é um caso especial de morfologia onde ambas as fases mantém sua inteira continuidade, tendo significante efeito nas propriedades físicas e mecânicas das blendas poliméricas [71].

Estudos feitos por Lee e Han (2000), avaliaram a morfologia das blendas durante o processo de extrusão. Foi observado que a morfologia da blenda durante o processo pode ser afetada pelas propriedades reológicas dos constituintes da blenda, pela composição da blenda e pelas variáveis de processamento [72].

A Figura 24 mostra a evolução da morfologia da blenda de PS/PEAD (50/50) durante o processo de extrusão, onde, inicialmente houve a formação de uma fase de PS dispersa em uma fase contínua de PEAD (A e B). A uma temperatura de 200°C observa-se a formação de uma fase co-contínua com uma estrutura interconectada de PS e PEAD (C, D

e E) e no final do processo observou-se uma inversão de fases onde o PEAD tornou-se a fase dispersa na fase contínua de PS (F,G,E H) [72].

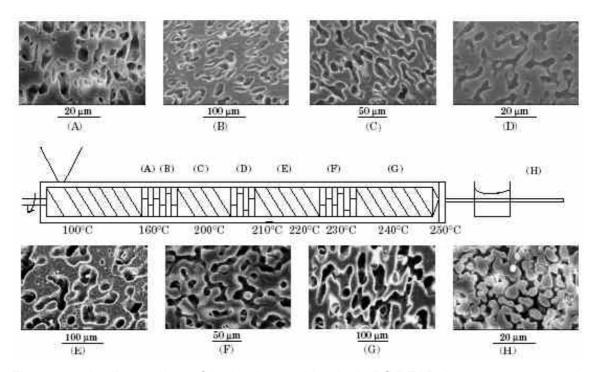


Figura 24 - Avaliação da morfologia de uma blenda de PS/PEAD durante o processo de extrusão [72].

Desta forma, a estrutura e as propriedades finais de uma blenda dependem da estrutura, da afinidade química (miscibilidade) e da proporção dos polímeros que a compõem, bem como de características do processo de mistura como, por exemplo, capacidade de mistura, pressão e temperatura.

Materiais com Gradiente Funcional

Materiais com gradiente funcional (*Functionally Graded Materials* - FGM) são materiais onde há variações na composição ou microestrutura ao longo de uma peça, ou protótipo, resultando em variações nas propriedades térmicas, elétricas, ópticas, bioquímicas e mecânicas. De acordo com Shishkovsky (2001), os materiais com gradiente funcional seriam uma geração de materiais compostos caracterizados pela variação contínua de propriedades devido a mudanças de composição e microestrutura [6].

O gradiente pode ser formado para satisfazer necessidades ou funções específicas na utilização de um componente. O desenvolvimento de componentes com gradientes de propriedades é de grande interesse para aplicações tecnológicas em várias

áreas, tais como elétrica, mecânica, aeroespacial, automobilística, médica, entre outras [1,3]. Segundo Su (2002), há numerosas aplicações destes materiais, onde se pode citar como exemplo as brocas de perfuração de petróleo, na qual se requer extrema dureza para manter uma extremidade de corte afiada e ao mesmo tempo ser resistente a fraturas frágeis. Tais exigências funcionais podem ser encontradas, como por exemplo, na mistura WC/Co onde o carbeto de tungstênio fornece a dureza requerida e o cobalto fornece a ductibilidade e resistência a fratura. A Figura 25 mostra um exemplo de diferentes exigências de propriedades de materiais em posições diferentes dentro de uma peça [3].

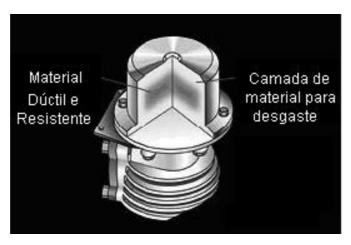


Figura 25 - Exemplo de uma peça com gradiente funcional [3].

A junção de dois materiais diferentes pode causar tensões devido à interface direta destes dois constituintes, onde estas tensões podem ocorrer na estrutura interna ou na interface do material quando uma força externa é aplicada. Os materiais com gradiente funcional podem minimizar estas tensões devido a gradual transição entre os dois materiais. As transições para os FGM podem se apresentar de forma contínua, onde as propriedades mudam continuamente ao longo da peça, e de forma discreta, onde o gradiente é formado por regiões distintas [73]. A Figura 26 mostra exemplos de FGM com diferentes transições.

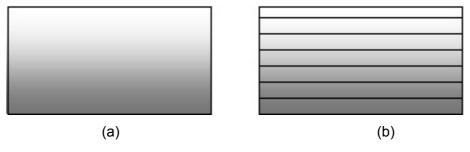


Figura 26 - Material com gradiente funcional: (a) transição contínua e (b) Transição discreta [73].

A vantagem de se usar componentes com gradiente funcional foi reconhecida pela primeira vez através de artigos feitos por Bever e Duwez, e Shen e Bever em 1972. Entretanto, o trabalho deles tornou-se limitado devido à falta, naquela época, de processos de fabricação adequados para estes materiais. Levaram-se cerca de 15 anos até que pesquisas sobre os métodos de processamento dos materiais com gradiente funcional fossem realizadas, sendo estas realizadas em um programa de pesquisa nacional sobre FGMs, no Japão. Desde então, um grande número de pesquisadores tem se dedicado ao estudo do processamento deste tipo de material [2,74].

Atualmente, componentes com FGM podem ser manufaturados através de vários métodos, como mostrado na Figura 27. Tecnologias interessantes para processar os FGMs, são as de fabricação rápida por adição de camadas, apresentando grandes vantagens sobre outros métodos de processamento, devido a versatilidade na produção de formas livres e complexas, auxiliado pelos sistemas computacionais CAD/CAM [6].

O processo de fabricação rápida SLS, mostra algumas facilidades para processar FGM como aliar o controle localizado da composição e a construção de formas livres. Este processo requer que o material particulado seja misturado nas proporções definidas para cada área que constituirá a peça final em algum momento da fabricação da camada de pó.

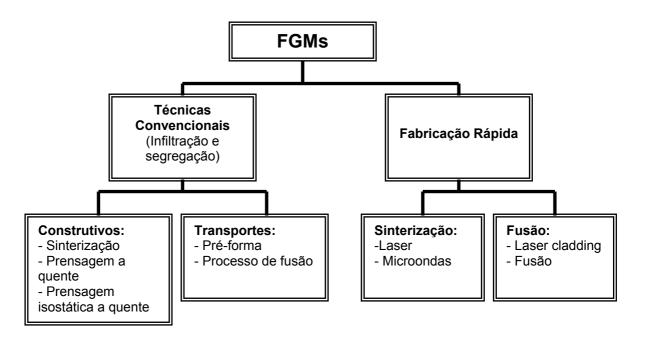


Figura 27 - Métodos de processamento de componentes com FGMs [2].

A possibilidade de controlar a composição de cada camada permite uma precisa regularidade do material com gradiente funcional durante o processo. O desenvolvimento deste processo deve levar em considerações certos fatores, tais como, a miscibilidade entre os diferentes materiais e as propriedades dos mesmos [75].

Segundo Su (2002), quando a mistura de partículas tem propriedades diferentes, a interação entre elas torna-se importante. Em materiais homogêneos distintos, as propriedades dos FGMs não só variam com a composição, mas também é dependente da conectividade da estrutura agregada [3]. A Figura 28 mostra uma representação esquemática de uma microestrutura que acontece em um material com gradiente funcional com aumento gradual da segunda fase.

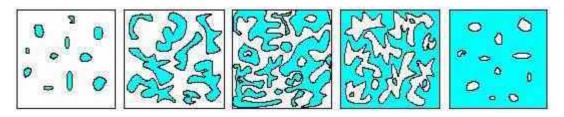


Figura 28 - Esquema da mudança microestrutural em FGM [3].

Em um primeiro momento, devido as baixas frações de volume da segunda fase, as partículas estão dispersas dentro de uma matriz e isoladas. Com o aumento do conteúdo da segundo fase, estas partículas começam a ter contato entre si e a formar um aglomerado de agrupamentos. A medida que o conteúdo da segundo fase vai aumentando uma transição microestrutural crítica acontece, onde a segunda fase já não está mais dispersa mas torna-se bastante interconectada [3].

A transição de fases tem um efeito profundo nas propriedades dos materiais, por exemplo, na condutividade térmica ou elétrica e uma mudança pequena na composição resultará em uma distinta variação em propriedades [3].

A Figura 29 apresenta um esquema de um pino para implante odontológico com variação composicional ao longo do mesmo, onde o material "A" é responsável pela resistência mecânica e o material "B" é responsável pela bioatividade com o tecido ósseo. As propriedades mecânicas e biocompatíveis podem ser controladas através variação composicional ao longo do pino, dependendo da necessidade de cada parte do implante, sem uma brupta mudança devido a formação de uma discreta fronteira entre os tipos de materiais [76].

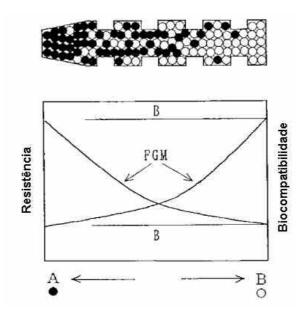


Figura 29 - Implante odontológico com gradiente funcional [76].

Dependendo do perfil composicional e da técnica de processamento, a fabricação de FGM pode tornar-se complexa e necessita de parâmetros específicos como no caso de SLS, onde dependendo da concentração e absorção de energia do laser por parte dos materiais, os parâmetros de processo podem variar ao longo do componente do FGM.

O desenvolvimento de materiais com gradiente funcional por SLS é uma tecnologia recente, mas que já desperta grandes interessantes por partes dos pesquisadores. No Laboratório de Projeto e Fabricação de Componentes de Plástico Injetado (CIMJECT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC foi desenvolvido um compósito com gradiente funcional de poliamida/grafite através de sinterização seletiva a laser, na qual a quantidade de grafite em pó foi variada de 0 a 20%, resultando em um gradiente de propriedades elétricas e térmicas ao longo da peça (Figura 30) [77]; Beal (2005) realizou estudos sobre a fabricação de gradientes funcionais entre aço ferramenta e cobre por fusão seletiva a laser usando um feixe de laser pulsado Nd:YAG de alta potência para aplicações em moldes de injeção [73].

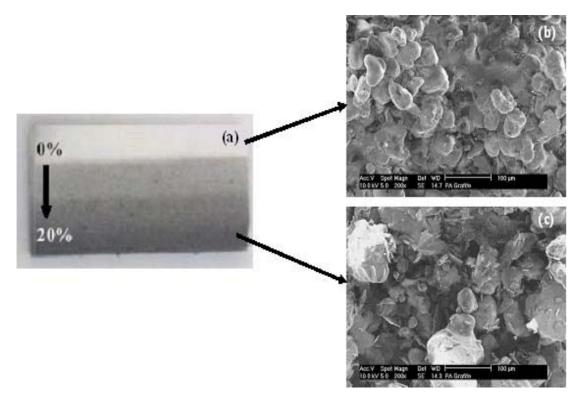


Figura 30 - (a) Compóstio com gradiente funcional de poliamida/grafite(0 a 20% de pó de grafite), (b) e (c) Micrografias das regiões do compósito com 0% e 20% de pó de grafite [77].

Ainda no Laboratório CIMJECT, Dabbas (2006) estudou sobre a sinterização seletiva a laser de compósitos poliamida/hidroxiapatita e polietileno/hidroxiapatita com gradientes funcionais aplicáveis em engenharia de tecidos, onde foi possível a fabricação de estruturas scaffolds com composição, porosidade e microestruturas controladas (Figura 31) [9];

Estudos feitos por Yang e Evans (2004), abordaram sobre o desenvolvimento de sistemas de deposição de pós multicomponentes para a fabricação de gradientes funcionais tridimensionais por SLS [78]; Trabalho de Jiang et al. (2004), tratou sobre modelagem do processo, análise estrutural e avaliação do desempenho em insertos para moldes com gradiente funcional fabricados via sinterização a laser [7].

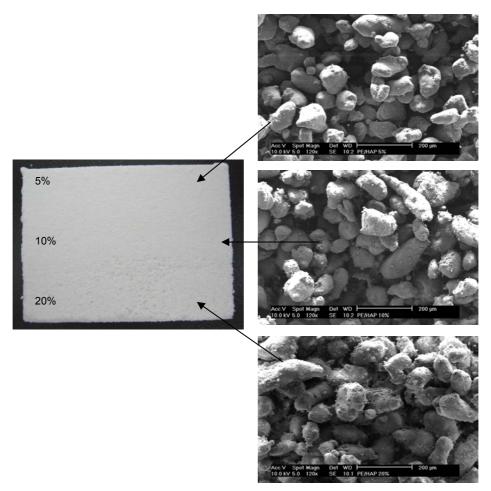


Figura 31 – Peça de PEAD/HAP com gradiente funcional e suas micrografias da superfície nas regiões com: 5%, 10%, 20% de hidroxiapatita [9].

Componentes Anti-Fricção Poliméricos

Os materiais termoplásticos têm sido amplamente utilizados em elementos de máquinas tais como engrenagens e rolamentos, devido a excelente resistência ao desgaste e características de lubrificação intrínseca que os mesmos apresentam [79,80].

A fricção é a resistência ao movimento e surgi da interação de um sólido com uma área de contato. Desgaste é definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido a uma ação mecânica de atrito [4]. A resistência a fricção é uma propriedade importante para os materiais. A força de fricção se opõe à força de deslizamento e depende do acabamento da superfície do material.

De acordo com as normas ASTM D 1894 e D 3028, a força de fricção F_f é definida pela interação entre duas superfícies. Usualmente, a força de fricção é uma função da pressão, da velocidade de desgaste, da temperatura, do tempo de contato e de outros parâmetros de fricção externos. A Figura 32 apresenta um esquema ilustrativo do processo

de fricção, onde F é a aplicação de uma força horizontal, F_n é a aplicação de uma força normal e F_f é a força de fricção [80,81].

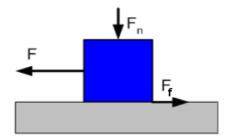


Figura 32 – Esquema representativo sobre o processo de fricção [81].

A força de fricção está relacionada com a força normal aplicada (F_n):

$$F_f = \mu \times F_n \tag{17}$$

Onde µ é o coeficiente de fricção, que é a razão da força de fricção pela força normal aplicada à superfície de duas placas superpostas entre as quais se desenvolve o atrito.

Quando duas superfícies escorregaram uma sobre a outra, elas não estão somente sofrendo o fenômeno de fricção, mas também o fenômeno de desgaste, na qual há perda de material das duas superfícies [4,81]. O desgaste pode ocorrer com a perda de material ou através de danos a superfície do material decorrentes do impacto da fricção.

Os mecanismos de desgaste se dividem em quatro [80]:

- Adesão: formação e quebra de ligações por adesão interfacial.
- Abrasão: remoção de material devido ao arracamento e risco.
- Fadiga: fadiga e formação de trincas na região superficial devido ao carregamento cíclico que resulta na separação do material.
- Reação química: formação de produtos de reação química como um resultado da interação química entre os materiais, iniciado pela ação tribológica.

O uso de polímeros e compósitos poliméricos é muito comum em situações onde requerem uma combinação de boas propriedades mecânicas e tribológicas. Blendas poliméricas são alternativas interessantes, pois através da mistura de dois ou mais polímeros tem-se a possibilidade da obtenção de um novo material com novas propriedades. No campo da tribologia polimérica, além da adição de lubrificantes (grafite,

PTFE e silicones) e cargas anti-desgaste (materiais inorgânicos e fibras), as blendas poliméricas são também uma interessante alternativa [82].

A facilidade e economia de fabricação de peças complexas através de diversos processos (como a moldagem por injeção, termoformagem, entre outras), a excelente razão resistência-peso e propriedades ajustáveis de acordo com a aplicação, fazem com que os termoplásticos e os compósitos termoplásticos tenham seu reconhecimento. Devido à inércia da matriz polimérica, estes materiais encontram aplicações onde ambientes agressivos, tais com aquosos, corrosivos e químicos, prevalecem [79].

A fricção (ou atrito) é capaz de induzir o fenômeno de desgaste, especialmente em materiais de baixo módulo elástico como os polímeros. A visível conseqüência é o desgaste (perda de massa), com também a possibilidade de danificar a superfície (baixa resistência a risco).

A compreensão sobre os fenômenos que regem os mecanismos de fricção e desgaste ainda é parcial devido a complexidade destes fenômenos que envolvem as propriedades químicas, mecânicas, reológicas e também o acoplamento interfacial [83].

A Figura 33 apresenta valores de energia de superfície e coeficiente de atrito (medidos a 23°C, sem lubrificação e contra uma superfície metálica) para diferentes polímeros. A maioria dos polímeros possuem coeficiente de fricção entre 0,2 a 0,6, a não ser o PTFE que possuem coeficiente de fricção mais baixo [81,84].

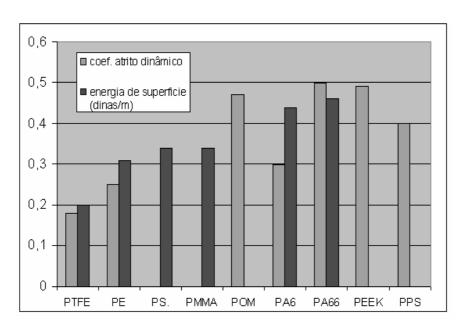


Figura 33 – Valores de energia de superfície e coeficiente de atrito (medidos a 23^oC, sem lubrificação e contra uma superfície metálica) [81].

Um grande número de modelos tentando relacionar a resistência ao desgaste abrasivo dos polímeros com as propriedades mecânicas, tem sido descritos. De acordo com citações feitas por Shipway e Ngao (2003), a correlação de Ratner-Lancaster, comumente conhecida, prediz que a razão de desgaste para os polímeros, W, é dada por [85]:

$$W = k\mu / H\sigma_b \varepsilon_b \tag{18}$$

Onde, μ é o coeficiente de fricção, H a dureza e σ_b e ϵ_b são a tensão e a deformação na ruptura. Além disso, foi demonstrado experimentalmente que a razão de desgaste para uma faixa de polímeros é inversamente proporcional ao produto de σ_b e ϵ_b .

A Figura 34 apresenta um gráfico relacionando o coeficiente de fricção com a energia de superfície entre diferentes polímeros, onde foi calculado o trabalho de adesão para os diferentes pares poliméricos. O coeficiente de fricção aumenta exponencialmente com o trabalho de adesão dos pares poliméricos [4].

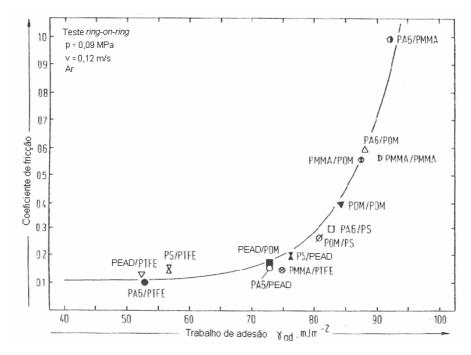


Figura 34 – Coeficiente de fricção versus trabalho de adesão de diferentes pares poliméricos [4].

De acordo com citações feitas por Bartenev e Lavrentev (1981), para a seleção de materiais resistente ao desgaste, deve-se empregar dois princípios: a presença de um gradiente de propriedades mecânicas positivas e uma mínima interpenetração na interação entre as superfícies. A presença de um gradiente de propriedades mecânicas positivas inibe a profundidade de impressão e conduz a redução da intensidade de desgaste. Uma mínima

interpenetração da interação entre as superfícies contribui para a redução do desgaste abrasivo [80].

Devido ao aparecimento e crescimento de novas tecnologias no campo de materiais e seus processamentos, os componentes com gradientes funcionais também aparecem no campo da tribologia para satisfazer os requisitos levantados na etapa de projeto dos componentes anti-fricção. Na área de componentes anti-fricção muitos materiais poliméricos e misturas destes são utilizados na forma de blendas e compósitos.

Alguns componentes anti-fricção, como por exemplo, mancais e arruelas, possuem uma composição que varia ao longo do componente, ou seja, mancais revestidos de um lado com um material de alto módulo elástico e tenacidade (material suporte) que é unido a misturas graduais de materiais com menores módulos elásticos e coeficientes de atrito.

Os mancais de metal-polímero fabricados pela empresa GG Bearings Technology, por exemplo, possuem uma estrutura que consiste de um suporte em aço, sobre o qual é aplicada uma camada intermediária porosa de bronze sinterizado (Figura 35). Esta camada de bronze sinterizado é impregnada e recoberta por uma camada deslizante de polímeros de baixo coeficiente de atrito, tais como o PTFE (coeficiente de atrito 0,01-0,25, boa resistência à fadiga e ao desgaste até 280 °C), PE (coeficiente de atrito 0,05-0,30, até 120°C), POM (coeficiente de atrito 0,12-0,30, boa performance para cargas altas e velocidades reduzidas com ou sem fluido lubrificante, até 130°C) e a PA6 (coeficiente de atrito 0,15-0,30, uso sem fluido lubrificante) [5].

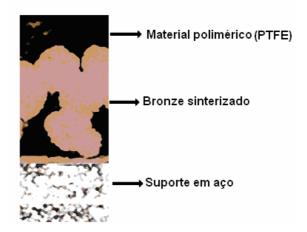


Figura 35 - Imagem da seção de um mancal metal-polímero fabricado pela empresa GG Bearings Technology [5].

Esta construção garante a estabilidade dimensional e aumenta a condutividade térmica. Mancais geralmente são projetados para operar com lubrificação parcial, geralmente são dotados de poros ou furos distribuídos sobre a superfície deslizante, que

funcionam como reservatórios de fluidos lubrificantes. As camadas deslizantes destes mancais multi-materiais (metal-polímero) apresentam um coeficiente de atrito baixo, por serem constituídas por polímeros e muitas vezes dispensam o uso de fluidos lubrificantes.