



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ARTHUR ALVAREZ MASCHERONI

**DESENVOLVIMENTO DE PARTICULAS DE AÇO DIN 20MnCr5 RECOBERTAS
COM PP PELO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO E SUA UTILIZA-
ÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA INDIRETA**

Florianópolis
2022

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

Arthur Alvarez Mascheroni

**DESENVOLVIMENTO DE PARTICULAS DE AÇO DIN 20MnCr5 RECOBERTAS
COM PP PELO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO E SUA UTILIZA-
ÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA INDIRETA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Mecânica.

Orientador: Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng.

Florianópolis
2022

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

Alvarez Mascheroni, Arthur

Desenvolvimento de partículas de aço DIN 20MnCr5 recobertas com PP pelo processo de dissolução-precipitação e sua utilização na manufatura aditiva indireta / Arthur Alvarez Mascheroni ; orientador, Carlos Henrique Ahrens, 2023.

96 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em , Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. . 2. Manufatura aditiva. 3. Dissolução-precipitação. 4. Fusão de leito de pó a laser. I. Ahrens, Carlos Henrique. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em . III. Título.

Arthur Alvarez Mascheroni

**DESENVOLVIMENTO DE PARTICULAS DE AÇO DIN 20MnCr5 RECOBERTAS
COM PP PELO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO E SUA UTILIZA-
ÇÃO NA MANUFATURA ADITIVA INDIRETA**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca exami-
nadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rodrigo Perito Cardoso, Ph. D
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng.
Orientador

Florianópolis, 2022.

Este trabalho é dedicado aos meu queridos pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao professor Dr. Carlos Henrique Ahrens pela oportunidade de realizar este trabalho no laboratório NIMMA, pela paciência durante estes anos e orientação, mas principalmente por auxiliar na pesquisa com sugestões e críticas, que com certeza enriqueceram o trabalho.

Agradeço aos colegas de trabalho na Alkimat, Ana e Arthur, pela amizade e momentos de descontração que contribuíram para um ótimo ambiente de trabalho e aprendizagem.

Aos colegas e professores do LabMat por disponibilizarem a infraestrutura do laboratório e pelas discussões pertinentes a assuntos voltados para área da manufatura aditiva.

Agradeço a empresa Alkimat Tecnologia Limitada por ceder o material utilizado nesta pesquisa, bem como parte de sua infraestrutura que foram de suma importância para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a todos os demais amigos, os de sempre e os novos, pelo suporte e valiosa amizade que tornaram esta longa caminhada muito mais leve. Também gostaria de agradecer a Rachel, a quem tenho sorte de ter como companheira de vida.

Por fim, faço um agradecimento especial aos meus pais, aos quais dedico este trabalho, e irmãos, que sempre estiveram comigo e que se esforçaram ao máximo para garantir um ambiente onde eu pudesse realizar este trabalho da melhor maneira possível, amo vocês.

RESUMO

A manufatura aditiva indireta de metais apresenta um potencial para a produção de grandes lotes de peças metálicas, além de usufruir de vantagens tipicamente atribuídas aos processos de moldagem de pós por injeção. Neste contexto, este trabalho consistiu em desenvolver e avaliar um *feedstock* para o processo de fusão de leito de pó a laser (FLP-L) indireto constituído de partículas de aço DIN 20MnCr5 recobertas com PP por dissolução-precipitação e utilizá-lo para a fabricação de corpos de prova à verde e posterior sinterização para obter uma peça metálica. A metodologia empregada procurou avaliar a influência do teor do polímero (20, 30 e 40 vol%) na morfologia e reologia das partículas do *feedstock* com o objetivo de indicar a composição mais adequada para a fabricação dos corpos de prova, sob aspectos de morfologia e escoabilidade do pó. Deste modo, foi possível identificar partículas mais irregulares, podendo indicar um excesso de polímero no recobrimento, para as composições com 30 e 40 vol% de PP. Já a composição com 20 vol% PP apresentou partículas esféricas e regulares, com melhor escoabilidade. Experimentos preliminares de fabricação em um equipamento de FLP-L, indicaram que os melhores corpos de prova foram obtidos utilizando uma temperatura de pré-aquecimento do pó de 70 °C, bem abaixo da janela de sinterização indicada pela análise por DSC do PP puro, de 117 a 162 °C. Este resultado pode indicar que as partículas metálicas interferiram na cristalização do PP durante a etapa de recobrimento, logo obtendo uma baixa cristalinidade. Amostras fabricadas no equipamento de FLP-L com laser fibra, obtiveram resultados satisfatórios, mostrando ser possível fundir e consolidar indiretamente o ligante polimérico através do aquecimento das partículas metálicas pela fonte de laser. As caracterizações quanto à densidade geométrica, revelaram que maiores aportes de energia na fabricação resultaram em maiores valores de densidade geométrica da amostra à verde, sendo o parâmetro com 40 W de potência do laser e 2000 mm/s de velocidade de varredura o que possibilitou obter 50% de densidade do compósito. Análises de MEV revelaram que as microestruturas dos corpos de prova foram influenciadas pelos parâmetros de fabricação, exercendo uma consequência direta na etapa posterior de sinterização. As amostras que atingiram as menores densidades geométricas após o processo de FLP-L (à verde), foram as que tiveram maior densificação após a sinterização (peça metálica), de até 42,15% e densidade relativa de 47%. No entanto, esta densificação se mostrou anisotrópica, sendo a combinação com 30 W e 3000 mm/s, a que obteve a maior anisotropia, com contração de ~6% nos eixos XY e 23,66% no eixo Z. A combinação com 40 W e 2000 mm/s apresentou uma contração mais homogênea nos eixos XYZ de aproximadamente 4%. A microestrutura das amostras sinterizadas mostrou que a granulometria do pó de 20MnCr5 (tamanho médio de ~38 µm) não é adequada para se obter uma alta densificação durante a sinterização, indicando este ter uma energia livre de superfície insuficiente para sinterizar adequadamente. Com estes resultados, é possível mostrar a viabilidade da produção de um *feedstock* compósito para FLP-L indireta, através do recobrimento de partículas metálicas com PP. No entanto, quando comparado com o processo direto (densidades relativas de 99,5%), mais pesquisas devem ser realizadas buscando otimizar os materiais utilizados com o intuito de atingir densidades mais elevadas.

Palavras-chave: Manufatura aditiva. Dissolução-precipitação. Fusão de leito de pó a laser.

ABSTRACT

Indirect additive manufacturing of metals has the potential to produce large batches of metal parts, as well as to take advantage of the benefits found in powder injection molding processes. However, being an unexplored route, it lacks research support focused on indirect laser powder bed fusion (L-PBF). Therefore, this work aimed to develop and produce a suitable feedstock for the indirect process through the coating of DIN 20MnCr5 particles with PP by dissolution-precipitation and use it to manufacture a green part and subsequent sintering it to obtain a metal part. The methodology sought to evaluate the influence of the polymer content (20, 30 and 40 vol%) on the morphology and rheology of the feedstock particles in order to indicate the most appropriate composition for the manufacture of the specimens, based on aspects of morphology and flowability of the powder. Thus, it was possible to identify a more irregular particle, which may indicate an excess of polymer in the coating, for the compositions with 30 and 40 vol% PP. The composition with 20 vol% PP presented more spherical and regular particles, with better flowability. Preliminary fabrication experiments on a L-PBF equipment indicated that the best specimens were obtained using a powder preheat temperature of 70 °C, well under the sintering window indicated by the DSC analysis of pure PP, from 117 to 162°C. This result may indicate that the metallic particles interfered in the PP crystallization during the coating step, thus obtaining a low crystallinity. Samples manufactured in the FLP-L equipment with fiber laser obtained satisfactory results, showing that it is possible to indirectly melt and consolidate the polymeric binder upon heating the metallic particles by the laser source. The characterizations regarding the geometric density revealed that higher energy input in the fabrication resulted in higher values of geometric density of the green samples, being the parameter with 40 W of laser power and 2000 mm/s of scanning speed the one that obtained 50% density of the composite. SEM analyzes revealed that the microstructures of the specimens were influenced by the manufacturing parameters, exerting a direct influence on the subsequent sintering step. The samples that had the lowest geometric density after the FLP-L process (green parts) were the ones that had the highest densification after sintering (metallic part), up to 42.15% and relative density of 47%. However, this densification proved to be anisotropic, and the combination of 30 W and 3000 mm/s obtained the highest anisotropy, with contraction of ~6% in the XY axes and 23.66% in the Z axis. The combination with 40 W and 2000 mm/s showed a more homogeneous contraction in the XYZ axes of approximately 4%. The microstructure of the sintered samples showed that the powder granulometry of 20MnCr5 (average size of ~38 µm) is not adequate to obtain a high densification during sintering process, indicating that it has insufficient surface energy. With these results, it is possible to show the feasibility of producing a composite feedstock for indirect L-PBF, through the coating of metallic particles with PP. However, when compared to the direct route (relative densities of 99.5%), more research should be carried out seeking to optimize the materials used in order to achieve higher densities.

Keywords: Additive manufacturing. Dissolution-precipitation. Laser powder bed fusion.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Crescimento da indústria de manufatura aditiva entre os anos de 1993 até 2014. | 1 |
| Figura 2 - Mercado de manufatura aditiva de metais em 2020. | 2 |
| Figura 3 - Distribuição percentual por área de aplicação da MA de metais em 2020 | 3 |
| Figura 4 - Etapas do processo de manufatura aditiva de acordo com a numeração do texto. | 8 |
| Figura 5 - Categorias de processos de MA de acordo com a norma ABNT NBT ISO/ASTM 52900:2018 | 12 |
| Figura 6 - Esquema geral de um equipamento de FLP-L. | 14 |
| Figura 7 - Exemplo da disposição do ligante no caso de a) partículas separadas, b) partículas compósitas e c) partículas recobertas. | 18 |
| Figura 8 - Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito. | 21 |
| Figura 9 - Diagrama de fases típico do processo de inversão de fases com sistemas poliméricos binários | 25 |
| Figura 10 - Descrição dos parâmetros de processo de FLP-L. | 28 |
| Figura 11 - Interconexão de diferentes propriedades poliméricas necessárias para adequar uma material ao processo de FLP-L. | 29 |
| Figura 12 Curva de DSC indicando a “janela de sinterização” do processo FLP-L evidenciando a região entre T_m e T_c . | 30 |
| Figura 13 - Propriedades ópticas de polímeros | 30 |
| Figura 14 - Absorção de luz por polímeros do espectro UV até IR e os diferentes mecanismos de excitação. | 31 |
| Figura 15 - Etapas do processo de soldagem por transmissão a laser | 32 |
| Figura 16 - Efeito de forma das partículas na densidade de empacotamento para uma distribuição monomodal. | 33 |
| Figura 17 - Modelos de empacotamento de partícula em diferentes distribuições | 34 |
| Figura 18 - Diferentes distribuições granulométricas e suas características | 35 |
| Figura 19 - Etapas do processo de extração do ligante e sinterização | 36 |
| Figura 20 - Esquema da cadeia de preparação de <i>feedstock</i> pelo método de dissolução-precipitação | 39 |
| Figura 21 - Reatores para dissolução-precipitação. (a) reator de aço inoxidável utilizado na pesquisa. (b) reator laboratorial utilizado para ilustrar as etapas do processo. | 40 |
| Figura 22 - Materiais utilizados no processo de dissolução-precipitação | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 - Etapas de separação por decantação e posterior lavagem e separação por filtração. | 41 |
| Figura 24 - Etapa de secagem após o processo dissolução-precipitação. | 42 |
| Figura 25 - Curva de temperatura do processo de dissolução-precipitação | 42 |
| Figura 26 - Pá em "U" utilizada no reator | 43 |
| Figura 27 - Descrição do Reator de dissolução-precipitação | 44 |
| Figura 28 - Área de trabalho da máquina LASERFUNDE© 200. 1) cilindro de armazenamento; 2) cilindro de fabricação; 3) cilindro de descarte; 4) espalhador; 5) lâmpadas de aquecimento. | 47 |
| Figura 29 - Espalhamento do pó em diferentes temperaturas de pré-aquecimento. (a) 70°C; (b) 90°C; (c) 110 °C; (d) 120°C. | 48 |
| Figura 30 - Disposição das amostras na base de fabricação e estratégia de varredura | 50 |
| Figura 31 - Rampa de aquecimento do processo de extração do ligante e sinterização | 51 |
| Figura 32 - Imagens obtidas por MEV do aço DIN 20MnCr5 com aumento de a) 500x e b) 1000x. | 52 |
| Figura 33 - Distribuição de tamanho de partículas do pó de 20MnCr5. | 53 |
| Figura 34 - Curva de DSC do PP produzido por dissolução-precipitação | 54 |
| Figura 35 - Imagens obtidas por MEV das partículas recobertas utilizando o sensor BSE com aumentos de: 40 vol% de PP a) 500x e b) 1000x; 30 vol% de PP c) 500x e d) 1000x; 20 vol% de PP e) 500x e f) 1000x | 55 |
| Figura 36 - Partículas parcialmente recobertas indicando o mecanismo de recobrimento por nucleação. Imagens obtidas por MEV com sensor BSE, com aumentos de a) 1000x; e com sensor de elétrons secundários, com aumentos b) 3000x e c) 4000x. | 57 |
| Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio para os pós recobertos por dissolução-precipitação em comparação com o pó precursor de 20MnCr5. | 58 |
| Figura 38 - Imagens de MEV da composição 40 vol% PP após 4 horas de tamboreamento. Em amarelo destaca-se a presença de partículas finas que se desprenderam da partícula original. Em vermelho está destacado a esferoidização das partículas por este processo | 59 |
| Figura 39 - Resultados de densidade aparente e densidade relativa ao compósito | 60 |
| Figura 40 - Densidade geométrica das amostras verde | 61 |
| Figura 41 - Microestrutura das peças verdes feitas por FLP-L. Na esquerda imagens realizadas como sensor SE e na direita com o sensor BSE. a) e b) combinação 3 (3000mm/s e 30W); c) e d) combinação 4 (2000mm/s e 35W); e) e f) combinação 7 (2000 mm/s e 40W) | 63 |

| | |
|---|----|
| Figura 42 - Densidade geométrica das amostras sinterizadas | 64 |
| Figura 43 - Densificação das amostras sinterizadas | 65 |
| Figura 44 - MEV das amostras sinterizadas. Combinação 1: aumento de a) 500x e b) 1000x; Combinação 9: aumento de c) 500x d) 1000x | 66 |
| Figura 45 - Contração nos eixos X, Y e Z das amostras com 30 W de potência | 67 |
| Figura 46 - Contração nos eixos X, Y e Z das amostras com 35 W de potência | 67 |
| Figura 47 - Contração nos eixos X, Y e Z das amostras com 40 W de potência | 68 |
| Figura 48 - Imagens obtidas por MEV das partículas recobertas utilizando o sensor BSE com aumentos de 1000x: a) Combinação 3 (3000 mm/s e 30 W); b) Combinação 1 (2000 mm/s e 30 W); c) Combinação 6 (3000 mm/s e 35 W); d) Combinação 9 (3000 mm/s e 40 W); e) Combinação 4 (2000 mm/s e 35 W); f) Combinação 7 (2000 mm/s e 40 W) | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Propriedades físicas do polipropileno | 22 |
| Tabela 2 - Composição nominal do aço DIN 20MnCr5 | 23 |
| Tabela 3 - Detalhes das composições de recobrimento | 45 |
| Tabela 4 - parâmetros de máquina que serão estudados. | 49 |
| Tabela 5 - Combinações a serem exploradas no processo de FLP-L | 49 |
| Tabela 6 - Tabela de distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio do pó de 20MnCr5 | 53 |
| Tabela 7 - Tabela de distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio das composições feitas por dissolução-precipitação | 58 |
| Tabela 8 - Composição e densidade dos compósitos | 61 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BSE – *Backscattered electrons* – Elétrons retroespalhados

CAD – *Computer aided design*

CAE – *Computer aided engineering*

CO₂ – Gás de dióxido de carbono

DIN – *Deutsches Institut für Normung* - Instituto Alemão para Normatização

DOE – *Design of experiment* – Design de experimentos

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FLP – Fusão de leito de pó

FLP-L – Fusão de leito de pó a laser

HIP – *Hot isostatic pressing* – Prensagem isostática a quente

IR – *Infrared* - Infravermelho

Laser – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*

L-L – Região líquido-líquido

MA – Manufatura Aditiva

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIM – *Metal injection moulding* – Moldagem de pós-metálicos por injeção

N₂ – Gás de nitrogênio

Nd-Fe-B – Neodímio-Ferro-Boro

Nd:YAG – Granada de ítrio alumínio neodímio

PA12 – Poliamida-12

PADS – *Plasma assisted debinding and sintering* – Extração assistida a plasma e sinterização

PP – Polipropileno

a-PP – Polipropileno atático

i-PP – Polipropileno isotático

PSD – *Particle Size Distribution* - Distribuição do tamanho de partícula

S-S – Região sólido-líquido

SE – *Secondary electrons* - Elétrons secundários

STL – *Stereolithography* (arquivo digital)

TIPS – *Thermal induced phase separation* – Separação de fases induzida termicamente

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto latino:

| | | |
|--------------------------------|---|-------------------|
| D10 | Diâmetro no qual 10% das partículas possuem tamanho menor | [μm] |
| D50 | Diâmetro no qual 50% das partículas possuem tamanho menor | [μm] |
| D90 | Diâmetro no qual 90% das partículas possuem tamanho menor | [μm] |
| T _c | Temperatura de pico de Cristalização | [C°] |
| T _{c_{onset}} | Temperatura inicial de cristalização | [C°] |
| T _m | Temperatura de pico de fusão | [C°] |
| T _{m_{onset}} | Temperatura inicial de fusão | [C°] |
| M _w | Peso molecular médio | [g/mol] |

Alfabeto grego:

| | | |
|-----------|-----------------------|----------------------|
| ρ | Densidade volumétrica | [g/cm ³] |
| λ | Comprimento de onda | [nm] |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | OBJETIVOS..... | 4 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 2.1 | Manufatura aditiva..... | 6 |
| 2.1.1 | Vantagens e limitações dos processos de MA..... | 9 |
| 2.1.2 | Processos de MA | 11 |
| 2.2 | Fusão de Leito de Pó a Laser de metais..... | 12 |
| 2.3 | Fusão de Leito de Pó a Laser Indireta de metais | 14 |
| 2.3.1 | Tipos de partículas para composição de pós na FLP-L indireta..... | 15 |
| 2.3.1.1 | Partículas separadas..... | 15 |
| 2.3.1.2 | Partículas compósitas | 16 |
| 2.3.1.3 | Partículas recobertas..... | 17 |
| 2.3.2 | Materiais para FLP-L indireto | 20 |
| 2.3.2.1 | Polipropileno..... | 20 |
| 2.3.2.2 | Aço DIN 20MnCr5 | 22 |
| 2.4 | Obtenção de materiais compósitos para FLP-L indireto | 23 |
| 2.4.1 | Dissolução-precipitação | 24 |
| 2.4.2 | Recobrimento de partículas metálicas por dissolução-precipitação..... | 26 |
| 2.5 | Principais parâmetros de processo empregados na FLP-L..... | 26 |
| 2.6 | Propriedades dos materiais para FLP-L..... | 28 |
| 2.6.1.1 | Propriedades Térmicas | 29 |
| 2.6.1.2 | Propriedades ópticas | 30 |
| 2.6.1.3 | Propriedades reológicas..... | 32 |
| 2.6.1.4 | Propriedades da partícula | 33 |
| 2.6.1.5 | Propriedades do pó | 34 |
| 2.7 | Extração do ligante e sinterização | 35 |
| 2.7.1 | Sistema ligante..... | 36 |
| 3 | METODOLOGIA..... | 38 |

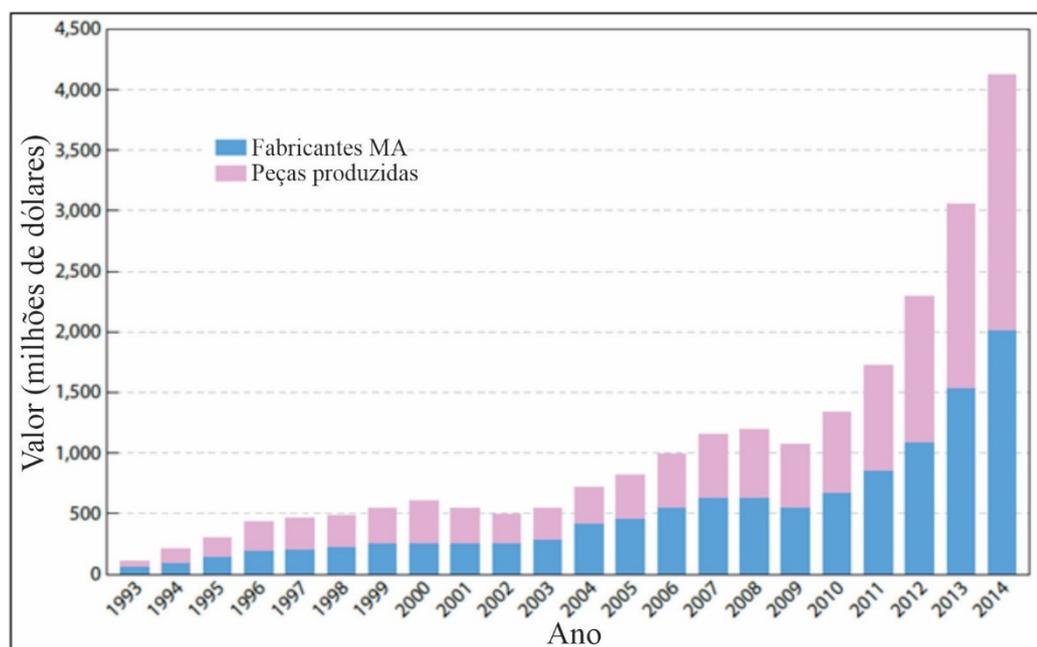
| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.1 | Materiais para recobrimento por dissolução precipitação | 38 |
| 3.1.1 | Caracterização do material estrutural – DIN 20MnCr5..... | 38 |
| 3.1.2 | Caracterização do ligante – PP | 38 |
| 3.2 | Preparação do feedstock por dissolução-precipitação | 39 |
| 3.2.1 | Reator para dissolução-precipitação | 43 |
| 3.2.2 | Composições para recobrimento de 20MnCr5 + PP | 44 |
| 3.2.3 | Caracterização das composições de feedstock | 45 |
| 3.3 | Investigação do desempenho do feedstock em FLP-L | 46 |
| 3.3.1 | Equipamento de FLP-L | 46 |
| 3.3.2 | Parâmetros de processo | 47 |
| 3.3.3 | Geometria de fabricação e estratégia de preenchimento | 49 |
| 3.3.4 | Caracterização das amostras fabricados FLP-L (peças à verde) | 50 |
| 3.4 | Caracterização das amostras após extração do ligante polimérico e sinterização | 50 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 52 |
| 4.1 | Caracterização dos materiais para dissolução-precipitação..... | 52 |
| 4.1.1 | Aço DIN 20MnCr5 | 52 |
| 4.1.2 | Caracterização do PP por DSC | 53 |
| 4.2 | Recobrimento das partículas de 20MnCr5 com PP por dissolução-precipitação | 54 |
| 4.2.1 | Análise por MEV das composições de recobrimento do 20MnCr5 + PP | 54 |
| 4.2.2 | Caracterização do feedstock compósito | 57 |
| 4.3 | Análise de desempenho na Fusão de leito de pó a laser – 20MnCr5 + 20 vol% PP ... | 61 |
| 4.4 | Análise das amostras após extração do ligante polimérico e sinterização | 64 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 71 |
| 5.1 | Sugestões para trabalhos futuros | 73 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 74 |

1 INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva (MA), também conhecida por Impressão 3D, é um conjunto de processos de fabricação, cujo primeiro equipamento surgiu no mercado no final da década de 80 (BOURELL, 2016). A tecnologia de MA consiste basicamente na confecção de objetos que são impressos pela adição sucessiva de camada sobre camada a partir de um modelo 3D digital do objeto. Esta característica única permite a fabricação de geometrias complexas que seriam impossíveis ou muito difíceis de fabricar usando métodos convencionais (GIBSON et al., 2021).

A partir do ano de 2009, devido principalmente à quebra de patentes, a comercialização de equipamentos e serviços de manufatura aditiva experimentam um crescimento exponencial (Figura 1). Por consequência, houve um número cada vez maior de fornecedores de equipamentos e materiais, que desde então tem motivado pesquisas visando a diversificação de materiais e novas aplicações (GOODRIDGE; TUCK; HAGUE, 2012; WOHLERS; GORNET, 2016).

Figura 1 - Crescimento da indústria de manufatura aditiva entre os anos de 1993 até 2014.



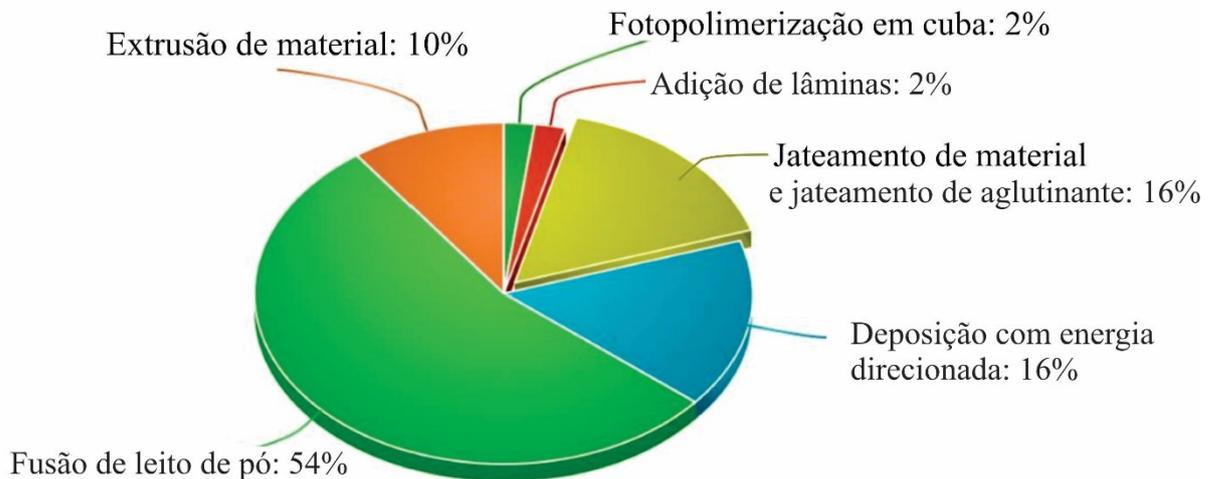
Fonte: (WOHLERS; GORNET, 2016)

As tecnologias de MA permitem o uso de diferentes materiais, incluindo polímeros, cerâmicas e metais. Os metais em particular, vêm ganhando cada vez mais interesse de

pesquisadores e indústrias, já que a MA permite aos projetistas criar peças complexas em uma única etapa, sem limitações convencionais de fabricação, como alto desperdício de material, restrições de geometrias e a necessidade de ferramentas especializadas (VAFADAR et al., 2021). Além disso, a quantidade de peças em único produto pode ser reduzida e, conseqüentemente, o tempo e o custo de montagem são reduzidos ou eliminados (YANG; TANG; ZHAO, 2015).

A Figura 2 mostra a participação de materiais metálicos em função de cada tipo de tecnologia de MA no ano de 2020. É possível observar que esta classe de materiais está presente nas diferentes tecnologias atualmente disponíveis.

Figura 2 – Mercado de manufatura aditiva de metais em 2020.

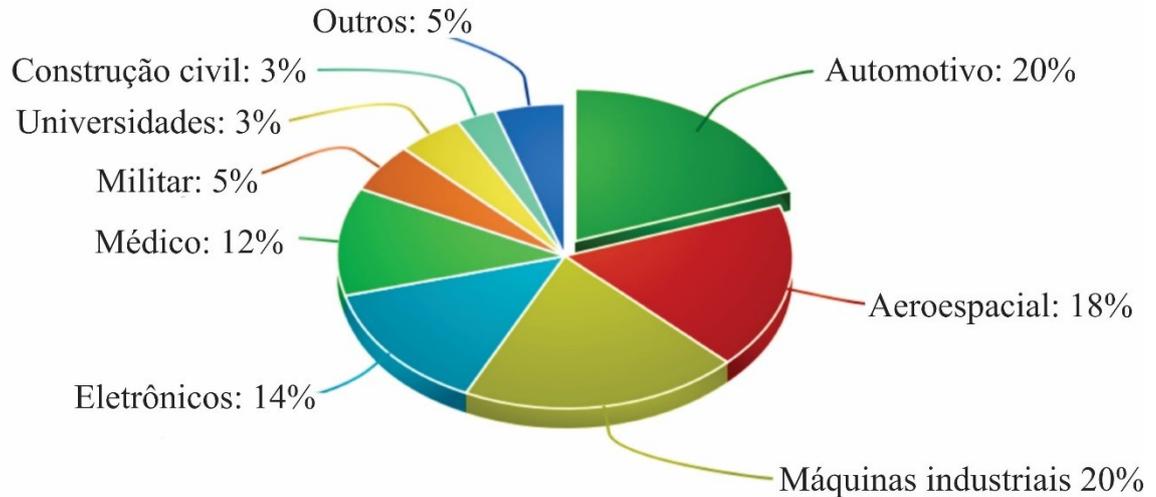


Fonte: traduzido de VAFADAR et al., 2021

Assim, a tecnologia com maior participação de mercado entre os metais é a de fusão de leito de pó (FLP). Entre as tecnologias de FLP, a fusão de leito de pó a laser (FLP-L), é uma das mais antigas e que apresenta maior maturidade tecnológica, o que explica sua maior utilização na indústria (GIBSON et al., 2021).

De acordo com Vafadar et al. (2021) e Leal et al. (2017), a indústria automobilística é uma das que mais investe em aplicações da MA (Figura 3), sendo uma das áreas mais competitivas e promissoras para a MA de materiais metálicos, onde a diminuição do *time-to-market* desempenha um papel importante. À medida que a MA se torna uma prática padrão no desenvolvimento e produção de veículos, Ghobadian et al. (2020) esperam que os fabricantes automotivos usem principalmente a MA na produção de componentes de motores e transmissão.

Figura 3 - Distribuição percentual por área de aplicação da MA de metais em 2020



Fonte: traduzido de VAFADAR et al., 2021

No entanto, em contraste com as indústrias que possuem produtos de alto valor agregado, como a aeroespacial e médica, a MA não está bem estabelecida na indústria automotiva, somente em automóveis de luxo. De acordo com Elliot e Cramer (2020), isto se deve principalmente aos altos custos dos processos de MA, que são uma consequência direta da baixa produtividade, e a falta de estabilidade dos processos relacionados aos materiais utilizados.

A FLP-L de metais se concentra predominantemente em um pequeno número de ligas, como aços resistentes à corrosão (por exemplo, aço maraging, 316L ou 17-4PH), ligas de titânio (Ti-6Al-4V) e ligas à base de níquel (por exemplo, IN718 e IN625) (OLIVEIRA; LALONDE; MA, 2020). Entretanto, um grupo de materiais comumente usados na indústria automotiva são os aços endurecidos, muito utilizados em elementos de transmissão, como engrenagens, os quais possuem uma alta resistência ao desgaste e um elevado limite de tensão à fadiga (SCHMITT et al., 2018). De acordo com Schmitt et al. (2020b), estudos realizados com esses materiais mostram um uso potencial para a fabricação direta de engrenagens por FLP-L, no entanto ressaltam consequências do processo que podem comprometer as propriedades mecânicas e gerar altas tensões residuais na peça, fazendo-se necessários o uso de tratamento térmicos.

Embora essa abordagem permita a produção de peças de alta complexidade, a velocidade de fabricação atualmente é limitada, o que por sua vez, aumenta o custo do processo. Esta é uma barreira significativa para a adoção generalizada da tecnologia. Portanto, houve um aumento no número de abordagens alternativas à FLP-L para a produção de peças metálicas complexas, focadas em obter uma maior produtividade (KOWEN, 2021).

Segundo a norma ABNT NBR ISO 17296-2:2019 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2019), os processos de manufatura aditiva podem ser divididos em duas categorias: (a) os de única etapa (processo direto) e (b) os de múltiplas. Onde, os processos de múltiplas etapas são fortemente inspirados na moldagem de pós-metálicos por injeção (MIM, na sigla em inglês) (GIBSON et al., 2021). Comum a esses processos é o uso de um material ligante de sacrifício para unir temporariamente as partículas metálicas, dando forma as peças, antes de serem submetidas a um processo de sinterização para atingir a densidade final. De acordo com Elliott e Cramer (2020), a dissociação da etapa de conformação da etapa de sinterização oferece o potencial para uma produtividade maior.

Neste contexto se enquadra o processo de FLP-L indireto (LU et al., 2008; SHAHZAD et al., 2014), onde uma máquina de FLP-L é usada para imprimir seletivamente peças compósitas com partículas metálica e uma matriz de ligante polimérico. Para isto pode-se se usar diferentes abordagens na disposição entre os dois materiais de maneira a otimizar o processo, que segundo Kruth et al. (2005), podem ser combinados de três maneiras diferentes: como partículas separadas, partículas compósitas ou partículas recobertas.

Elliott e Cramer (2020), ressaltam que as vantagens destes processos incluem: a capacidade de processar uma gama muito maior de materiais metálicos (ligas utilizadas em MIM); alcançar propriedades isotrópicas na peça, pois durante a sinterização a microestrutura se desenvolve uniformemente; aumentar a produtividade, uma vez que as peças são impressas e sinterizadas em grandes lotes.

No entanto, apesar destas vantagens mencionadas, a aplicação dos processos de MA, como o de FLP-L indireto, requer um conhecimento mais aprofundado da etapa de preparação da matéria prima (*feedstock*), em especial a de partículas metálicas recobertas com polímeros, bem como das etapas de extração do ligante polimérico e de sinterização, ainda pouco exploradas no contexto da manufatura aditiva indireta.

1.1 OBJETIVOS

Com base no tema descrito, o presente trabalho tem como objetivo investigar produção de um *feedstock* compósito metal/polímero de partículas de DIN 20MnCr5 recobertas com polipropileno (PP), através do método de dissolução-precipitação. Busca-se determinar as influências de variáveis de processamento nas propriedades físico-químicas e nas características reológicas do *feedstock*. Por fim investigar o uso do *feedstock* na MA e posterior extração e

sinterização para produção de peças metálicas. A partir desta proposta inicial, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Projetar e produzir um *feedstock* composto através do método de dissolução-precipitação de aço DIN 20MnCr5 recoberto com polipropileno visando avaliar a influência do teor de polímero na morfologia, escoabilidade, distribuição de tamanho de partículas e densidade aparente do *feedstock*;
- Entender o comportamento do *feedstock* quando aplicado na manufatura aditiva, utilizando um equipamento de FLP-L através da análise da densidade geométrica, contração e caracterizações por calorimetria de varredura diferencial de amostras fabricadas no equipamento;
- Investigar a extração do ligante polimérico e a sinterização das amostras fabricadas, mediante análises de microscopia e quantificação da contração durante a sinterização

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A estrutura deste trabalho está organizada de modo que, o capítulo 2 fornece a revisão da literatura e os fundamentos teóricos para a adoção da Manufatura Aditiva indireta e para a produção de *feedstocks* compósitos através do método de dissolução-precipitação. O capítulo 3 explica a metodologia da pesquisa para viabilizar a produção do *feedstock*, seu uso em um equipamento de FLP-L e as etapas posteriores de extração e sinterização, seguida pela apresentação e discussão dos resultados no capítulo 4. Finalmente, o trabalho conclui com a capítulo 5, discutindo as conclusões da pesquisa e desenvolvimentos futuros.

2.1 Manufatura aditiva

De acordo com Gibson et al (2021), Manufatura Aditiva é o termo formalizado para o conjunto de técnicas de fabricação que possuem em comum a adição de material em camadas, onde cada camada é uma seção transversal do objeto em fabricação, derivado de um modelo digital. Pode-se fazer uma ligação com o que antes costumava ser chamado de Prototipagem Rápida e o que é popularmente chamado de Impressão 3D.

O termo prototipagem rápida deixou de ser usado, pois este se tornou inadequado para descrever os diversos usos mais recentes da tecnologia, onde a evolução dos equipamentos de fabricação permitiu muitas vezes uma ligação mais direta com o produto do que com um eventual protótipo (VOLPATO, 2017). Assim os órgãos regulatórios, como a ASTM e ABNT, adotam “Manufatura Aditiva” (MA) como termo padrão (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018). Segundo Volpato (2018), o termo “Impressão 3D” herda a ideia da Prototipagem Rápida em dar ênfase em criar algo rapidamente ou “no momento”, porém muitas vezes é utilizado para se referir a equipamentos de MA de menor complexidade e, portanto, um termo mais popular.

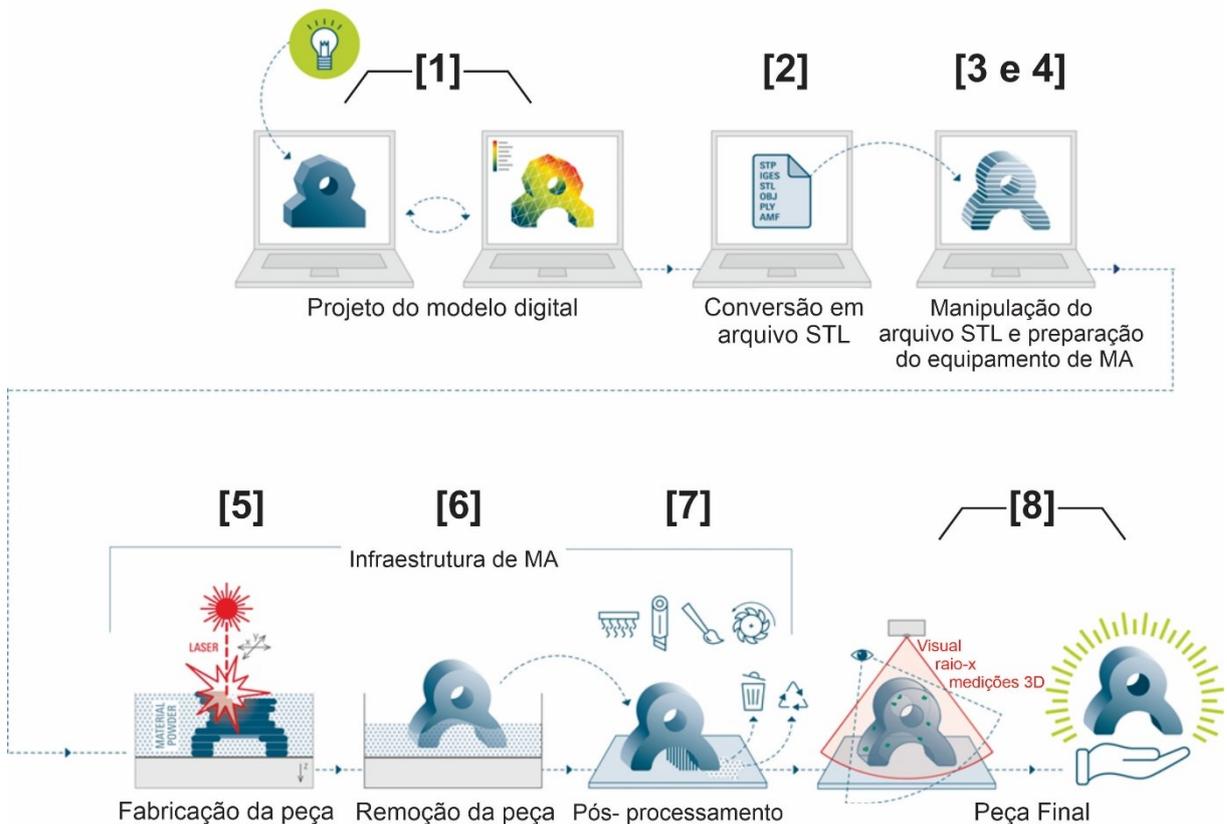
Quando comparada com técnicas de manufatura convencionais, que utilizam processo de moldagem, conformação e subtração, as técnicas de manufatura aditiva podem ser executadas diretamente, sem a necessidade de um amplo planejamento de processo. Embora não seja tão simples, as tecnologias MA simplificam significativamente o processo de produção de objetos complexos a partir de um arquivo CAD (do inglês, *Computer Aided Design*) (GIBSON et al., 2021). Ou seja, a vantagem da velocidade não é apenas em termos de tempo que leva para construir a peça, mas também da aceleração do processo de desenvolvimento de produto.

Assim, a maioria das técnicas de manufatura aditiva partem de um modelo digital, que pode ser fatiado em “n” camadas contendo informações de fabricação e seguem uma série de etapas até gerar uma peça física final, podendo ser resumida em 8 etapas conforme ilustrado na Figura 4 (GIBSON et al., 2021; VOLPATO, 2017):

1. Projeto do modelo digital: Todas as peças de MA devem começar a partir de um modelo digital 3D que descreva a geometria externa. Isso pode envolver o uso de softwares de modelagem de sólidos CAD e de simulação CAE para otimização do projeto.
2. Conversão em arquivo STL: Após a finalização do modelo 3D digital este deve ser convertido em um arquivo STL, os quais representam as superfícies externas do modelo através de uma malha de triângulos, podendo conter informações de fabricação e são utilizados como base para fatiar a peça em camadas.
3. Manipulação do arquivo STL: Planejamento do processo de fabricação por camada, definindo quantidade de camadas (fatiamento), estruturas de suporte e estratégias de preenchimento. Além de posicionamento e orientação da peça na área de fabricação.
4. Preparação do equipamento de MA: Antes do início da fabricação a configuração da máquina de MA precisa ser feita. Aqui será determinada a temperatura de processo e de pré-aquecimento do material (se necessário), avaliar nível e disponibilidade do material que será utilizado e outros parâmetros de construção a depender da técnica utilizada.
5. Fabricação da peça: Durante esta etapa, por se tratar de um processo automatizado, é necessária pouca supervisão. Somente se atentando para eventuais falhas no processo que possam danificar o equipamento.
6. Remoção da peça: Ao término da fabricação a peça deve ser removida, isto pode exigir diferentes interações com o equipamento, a depender das técnicas de MA e materiais utilizados.

7. Pós-processamento: Depois de removidas da máquina, as peças podem exigir uma limpeza adicional antes de estarem prontas para uso, operações de acabamento, como por exemplo remoção dos suportes, usinagem e tratamento térmico, bem como processos de cura para resinas poliméricas e pintura.
8. Peça final: As peças agora estão prontas para uso. Isso pode exigir que elas sejam montadas junto a outros componentes mecânicos e/ou eletrônicos e passassem por uma inspeção de qualidade.

Figura 4 – Etapas do processo de manufatura aditiva de acordo com a numeração do texto.



Fonte: adaptado de FORMNEXT, 2021

A manufatura aditiva visa produzir peças com características próximas da forma final, no entanto em todos os processos é necessário algum nível de manipulação e pós-processamento antes de estarem prontas para uso e geralmente há uma quantidade significativa de trabalho manual nesta fase (VOLPATO, 2017). Esta etapa inicia com a remoção da peça da base

de fabricação e/ou limpeza do excesso de material, variando a complexidade dessas interações dependendo da técnica de MA utilizada. No caso de peças metálicas pode ser necessário equipamentos de corte, como serras e eletroerosão a fio, para separar a peça da base, muito diferente de peças poliméricas onde a remoção da peça é feita manualmente sem a necessidade de equipamentos de corte.

Já o pós-processamento refere-se aos estágios de acabamentos, tanto estético e dimensionais, das peças para fins de aplicação, podendo envolver lixamento e polimento para suavizar as texturas deixadas pelo processo de camadas ou aplicação de revestimentos. Segundo Gibson et al. (2021), os pós-processamentos estão relacionados também a tratamentos químicos (cura de resina com radiação ultravioleta no processo de estereolitografia) ou térmicos (alívio de tensões em materiais metálicos) para atingir as propriedades mecânicas finais da peça.

2.1.1 Vantagens e limitações dos processos de MA

Visto que a manufatura aditiva é considerada como uma nova tecnologia disruptiva nos métodos de fabricação, convém salientar as principais vantagens atribuídas aos processos de MA (THOMPSON et al., 2016; VOLPATO, 2017):

- Alta liberdade geométrica: possibilita produzir estruturas com *designs* complexos que seriam impossíveis por técnicas de manufatura tradicionais. Uma peça pode ser otimizada topologicamente e estruturalmente para alcançar uma redução de peso ou aumento de performance. Otimização esta que pode ser obtida através do uso de geometrias específicas formadas por estruturas internas celulares (por exemplo, treliças e favo de mel) bem como canais de resfriamento em moldes de injeção, constituídos de seções não circulares e seguindo leiautes em conformidade com a superfície da cavidade do molde (*conformal cooling*) (MARIN et al., 2021).

- Simplificação das etapas de fabricação: as peças são fabricadas em um único equipamento, logo, não é necessária a troca de ferramentas durante a fabricação e não são necessários cálculos complexos das trajetórias de ferramentas, pois os cálculos se restringem a trajetórias em um plano 2D. Não requer dispositivos de fixação, já que as peças são fixadas na base de construção por deposição de material pela própria tecnologia (suportes).

- Rapidez na obtenção de lotes de baixa quantidade: o custo das peças de MA é independente do volume de produção. O que significa que os custos de ferramental não precisam ser amortizados sobre o volume de produção das peças, como nos processos de moldagem,

fundição, estampagem e outros processos convencionais de fabricação. Além de facilitar alterações de *design* e projeto sem penalidades de tempo ou custo.

- Produção de sistemas completos: permite a possibilidade de produzir sistemas ou subsistemas completos, ao incorporar peças que antes seriam fabricadas separadamente em uma única peça. Essa prática de redesenho é conhecida como “consolidação de peças” (*part consolidation*) (YANG; TANG; ZHAO, 2015). O que resulta na redução do número de peças e fabricação de mecanismo de trabalho sem montagem. Além de reduzir o tempo de montagem, a complexidade do chão de fábrica, o estoque de peças de reposição e o número de ferramentas necessárias.

- Materiais com gradientes funcionais: viabilidade de produzir peças que possuam propriedades heterogêneas (resistência, dureza, porosidade, flexibilidade etc.) em diferentes regiões. Exemplos seriam peças com gradiente de densidade.

No entanto, é importante ressaltar que por mais inovadores que os processos de MA sejam, estes também apresentam limitações (ATTARAN, 2017; THOMPSON et al., 2016; VOLPATO, 2017), e relação a, por exemplo:

- Acabamento superficial e precisão: A qualidade superficial das peças de manufatura aditiva está relacionada à fabricação camada a camada, que pode deixar um efeito de “degraus de escada” indesejado, que se acentua principalmente em superfícies inclinadas. Assim, para atingir a precisão e o acabamento superficial desejados pode ser necessário efetuar usinagem ou outras operações de pós-processamento. Somado a isto é comum a utilização de suportes que auxiliam na fabricação e que devem ser removidos também.

- Propriedades anisotrópicas: Em geral, as propriedades dos materiais obtidos por MA não apresentam as mesmas propriedades microestruturais e mecânicas de materiais fabricados por métodos convencionas. Isso decorre do fato de a fabricação ser por adição de camadas, conferindo ao material propriedades anisotrópicas. Isso pode implicar em algumas limitações na aplicação das peças produzidas por MA.

- Materiais limitados: a maior parte das tecnologias possui limitações quanto aos materiais utilizados, em alguns casos somente estão disponíveis materiais proprietários onde adaptações são necessárias para viabilizar o uso na manufatura aditiva.

- Processabilidade: Uma vez que as peças são formadas por um processo de união localizado, é comum que a peça final possa ter defeitos, como sobreposição insuficiente entre camadas, tensões residuais e trincas. Portanto, é necessário um entendimento fundamental do

mecanismo de união para permitir a repetibilidade e a reprodutibilidade na produção de peças por MA.

- Tempo de fabricação e custo: Levando em consideração a fabricação de lotes grandes de peças idênticas, a MA ainda possui um tempo de produção mais lento e um custo elevado, que está relacionado a aquisição de equipamentos de escala industrial, dos materiais e insumos de processo. Logo, a MA é geralmente mais indicada para aplicações altamente customizadas ou de baixa produção e alto valor agregado.

2.1.2 Processos de MA

De acordo com a norma ABNT NBT ISO/ASTM 52900:2018 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018), denominada “Manufatura Aditiva – Princípios Gerais – Terminologia”, os processos de MA estão divididos em 7 categorias (Figura 5). O objetivo desta norma é fornecer uma estrutura ampla para agrupar tecnologias de MA atuais e futuras com base essencialmente em como a matéria-prima é processada durante a etapa de fabricação:

- Fotopolímerização em cuba: “processo de manufatura aditiva no qual o fotopolímero líquido em uma cuba é curado seletivamente por polimerização ativada por luz.”

- Jateamento de material: “processo de manufatura aditiva no qual gotículas de material de fabricação são depositadas seletivamente.”

- Jateamento de aglutinante: “processo de manufatura aditiva no qual um agente ligante é depositado seletivamente para unir materiais em pó.”

- Extrusão de material: “processo de manufatura aditiva no qual o material é depositado seletivamente por meio de um bico extrusor ou orifício.”

- Fusão de leito de pó: “processo de manufatura aditiva no qual a energia térmica funde seletivamente as regiões de um leito de pó.”

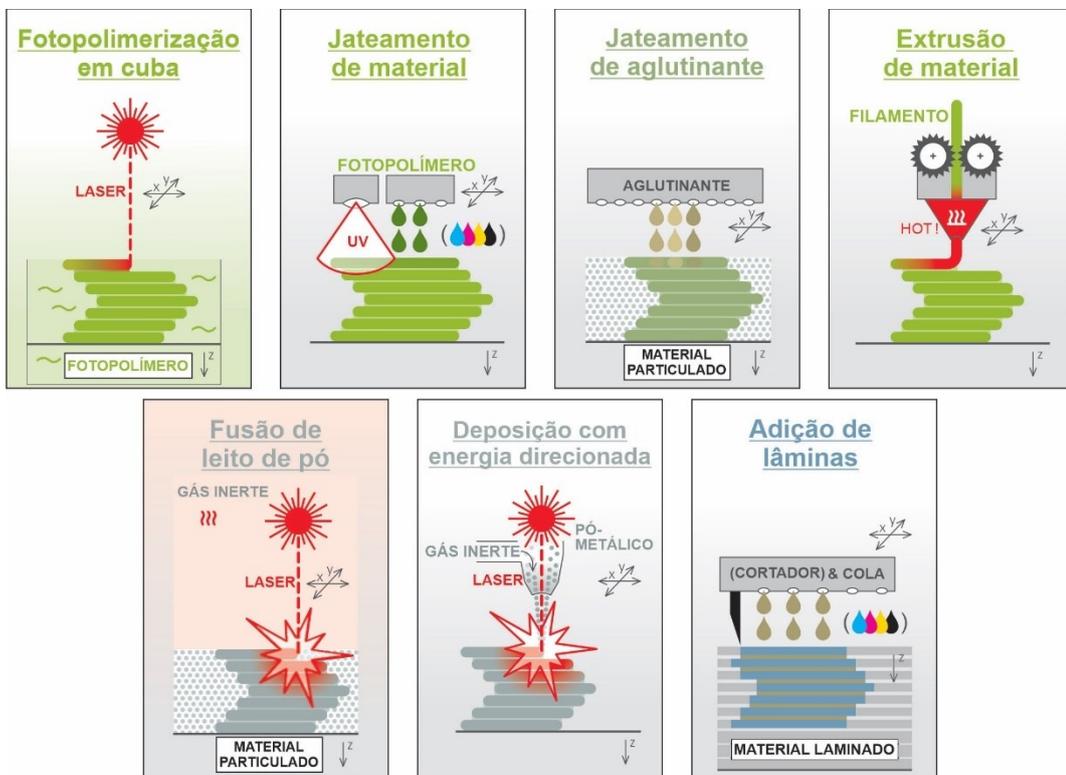
- Deposição com energia direcionada: “processo de manufatura aditiva no qual a energia térmica concentrada é utilizada para fundir materiais à medida que estão sendo depositados.”

- Adição de lâminas: “processo de manufatura aditiva no qual as lâminas de material são ligadas para formar um objeto.”

Também de acordo com a norma ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018), os processos de manufatura aditiva podem ser divididos em duas

categorias: (a) os de única etapa (processo direto) e (b) os de múltiplas etapas (processo indireto). Nos processos de única etapa as peças fabricadas já possuem a geometria e as propriedades finais desejadas obtidas diretamente após o processo de fabricação no equipamento de MA. Já nos de múltiplas etapas, as técnicas de MA são utilizadas para fabricar uma peça que possua uma geometria próxima da final e uma resistência mecânica mínima para manuseio (peça à verde). Em uma segunda etapa, por meio de outros processos, o ligante é extraído e são obtidas as propriedades finais do material.

Figura 5 – Categorias de processos de MA de acordo com a norma ABNT NBT ISO/ASTM 52900:2018



Fonte: Adaptado de FORMNEXT, 2021

2.2 Fusão de Leito de Pó a Laser de metais

O processo de Fusão de Leito de Pó a Laser (FLP-L) é uma técnica de manufatura aditiva, e como o próprio nome indica, está classificado junto as técnicas de fusão de leito de pó (FLP). Neste processo, camadas sucessivas de um leito de pó são seletivamente fundidas e aderidas uma as outras utilizando um laser como fonte de calor, de acordo as informações de um modelo digital (GIBSON et al., 2021). A FLP foi uma das primeiras técnicas de MA, sendo descrita pela primeira vez em 1986 na Universidade de Texas em Austin, Estados Unidos. No

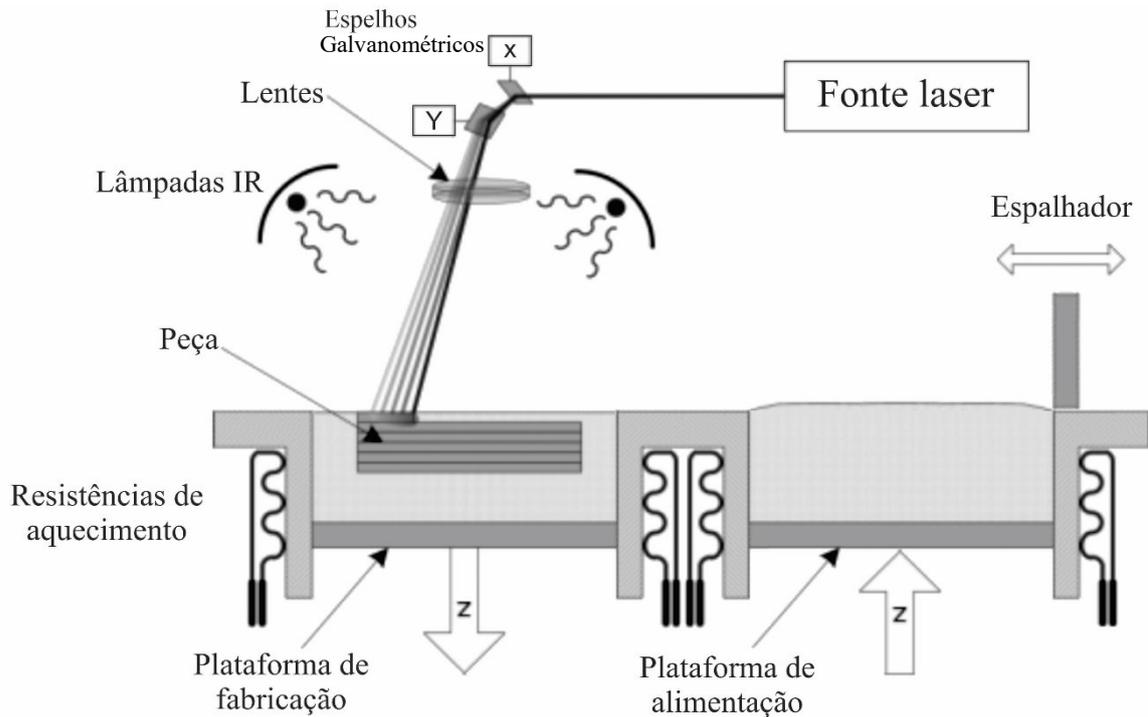
entanto a técnica continua atual e promissora, sendo adequada para polímeros e metais e, em menor utilização, cerâmicas e compósitos (SING; YEONG, 2020).

Aplicado a materiais metálicos o processo de FLP-L segue o fluxo de etapas já apresentado anteriormente, no entanto com algumas particularidades. Após a conversão do modelo digital para arquivo STL são adicionados suportes de fixação da peça na base. Para o processo de FLP-L de metais esta fixação é imprescindível devido as tensões geradas durante o processo, que podem deformar a peça e impossibilitar a sua conclusão (THOMPSON et al., 2016). Outros suportes podem ser adicionados para possibilitar a fabricação de estruturas que estejam suspensas ou com inclinações abaixo de 45°, para garantir a estabilidade da peça e uma boa impressão (SING; YEONG, 2020). Em seguida o arquivo contendo estas informações é fatiado na espessura de camada desejada e são atribuídas outras informações de fabricação de FLP-L (potência do laser, distância entre linhas, velocidade de varredura etc.). Já na máquina uma camada de pó é depositada da plataforma de armazenamento para a plataforma de fabricação utilizando uma lâmina ou rolo. Direcionado por um sistema de espelhos galvanométricos o laser é acionado e efetua uma varredura na superfície do pó correspondente a geometria daquela camada. Neste estágio, parte da energia irradiada do laser é absorvida pelo material, que se converte em calor, fundindo o material seletivamente e conseqüentemente fundindo uma camada a outra (GIBSON et al., 2021).

Uma vez finalizada esta etapa, a plataforma da área de fabricação desce o equivalente a uma camada e é depositado a próxima camada de pó. Este processo se repete até a finalização da peça. Por fim, o excesso de pó não fundido é retirado dos arredores da peça e esta é removida da base junto com seus suportes. Antes de removê-la da base pode ser necessário algum tratamento térmico na peça para alívio de tensões (O'BRIEN et al., 2021).

A Figura 6 mostra um esquema geral dos componentes de um equipamento de FLP-L. Vale ressaltar que alguns equipamentos possuem resistências em volta das plataformas de armazenamento e fabricação e/ou lâmpadas de infravermelho (do inglês, IR) como mostrado na figura.

Figura 6 – Esquema geral de um equipamento de FLP-L.



Fonte: Adaptado de BEAL et al., 2009

2.3 Fusão de Leito de Pó a Laser Indireta de metais

Para o caso da fabricação de peças metálicas, das categorias de MA já mencionadas, deposição com energia direcionada e fusão de leito de pó são as técnicas comercialmente mais utilizadas para a fabricação direta (VAFADAR et al., 2021). Já para fabricação indireta, são utilizadas principalmente a extrusão de material, jateamento de aglutinante e jateamento de material, com um número crescente de pesquisas relatando o uso da fusão em leito de pó também para este tipo de aplicação (JUCAN et al., 2021; LU et al., 2008; XIE et al., 2013; YUAN et al., 2019). Nestes casos, os processos foram inspirados na moldagem de pós-metálicos por injeção (MIM, na sigla em inglês), onde numa primeira etapa é consolidada uma peça à verde, composta do pó metálico e uma fase polimérica de sacrifício (ligante). Posteriormente a extração desta fase é realizada utilizando solventes, catalisadores e/ou por decomposição térmica. Finalmente, componentes metálicos densificados são obtidos após a sinterização das peças em fornos de alta temperatura (THOMPSON et al., 2019; ZIAEE; CRANE, 2019). Neste contexto se enquadra o processo de fusão de leito de pó a laser indireto (FLP-L indireto), onde uma máquina de FLP-L é usada para imprimir seletivamente peças compósitas de matriz polimérica com elevada carga de partículas metálicas.

A fabricação de peças por FLP-L indireto tem como vantagem a capacidade de produzir diferentes tipos de ligas metálicas que não são possíveis de processar por FLP-L direto, devido às dificuldades termodinâmicas e metalúrgicas que envolvem este processo. Além de usufruírem de um equipamento de menor complexidade, já que não há a necessidade de um controle rigoroso de atmosfera durante o processo, sendo utilizados equipamentos destinados a FLP-L de polímeros. No entanto, processos como a FLP-L indireta requerem um pós-processamento demorado, que é o caso da extração do ligante e a sinterização e fornos de alta temperatura (BOSE, 2015).

Deste modo, a primeira etapa de processo de FLP-L indireto envolve a seleção de uma fase metálica e outra polimérica para a produção de misturas ou de aglomerados de pó compósitos. Como as peças à verde após a remoção do ligante são submetidas à sinterização, é preferível que o pó metálico seja micrométrico ou até mesmo submicrométrico, com alta força motriz para sinterização (RAHAMAN, 2015; SCHADE, 2015). Já a fase polimérica necessita estar homogeneamente distribuída entre as partículas metálicas, para que o processo de obtenção da peça à verde por FLP-L seja bem-sucedida (BEAMAN et al., 1997).

2.3.1 Tipos de partículas para composição de pós na FLP-L indireta

O material que tem a maior parcela de interação com a fonte de calor, o laser no caso da FLP-L, e acaba por fundir pode ser diferente do que permanece sólido. Deste modo, o material de baixo ponto de fusão é então frequentemente chamado de ligante, enquanto o material de alto ponto de fusão e que permanece em estado sólido é geralmente chamado de material estrutural. Segundo Kruth et al. (2007), existem três diferentes tipos de pós que podem ser produzidos a partir da combinação de materiais ligantes e estruturais: pós formados por partículas separadas, partículas compósitas ou partículas recobertas.

2.3.1.1 Partículas separadas

O método mais simples de introduzir um ligante junto ao material estrutural é realizar uma mistura mecânica dos dois materiais ambos em pó, que pode ser feita, por exemplo, em um misturador em “Y”. Neste caso é vantajoso que o material ligante possua um tamanho de partícula menor que o material estrutural. Isso permite um empacotamento mais eficiente no leito de pó, menor retração do polímero e menor porosidade, já que as partículas menores tendem a se alojar nos interstícios das partículas maiores (GIBSON et al., 2021).

No caso FLP-L indireto de partículas separadas, o laser age sobre as partículas poliméricas, que fundem e tendem a fluir entre as partículas metálicas por capilaridade promovendo o rearranjo das partículas maiores antes de solidificar novamente. No caso de partículas metálicas e poliméricas a densidade é bastante diferente, o que pode promover a separação das partículas durante o manuseio e promover uma mistura não homogênea (BEAMAN et al., 1997).

Baldissera et al. (2017) apresentaram um novo método para produzir, não peças à verde, mas sim ímãs compósitos de neodímio utilizando FLP-L com um *feedstock* de partículas separadas. Foi utilizado um *feedstock* com 34% em volume de poliamida-12 (PA-12), como fase ligante e 66% em volume de neodímio-ferro-boro (Nd-Fe-B), ambos com tamanho de partícula similar, atingindo 70% da densidade teórica do material compósito. Seguindo a mesma rota de utilizar FLP-L para produzir ímãs compósitos, Fim et al. (2020) estudaram a influência da carga de material polimérico e dos parâmetros de processo na densificação dos ímãs. Foi utilizado também PA-12 como ligante, com tamanho médio de partícula de 50 μm e Nd-Fe-B com tamanho médio de 55 μm . No trabalho foram testados *feedstocks* de 36 até 45% em volume de fase ligante, e foi constatado que, em conjunto com a otimização dos parâmetros de processo, o aumento da fração polimérica para 45% em volume resultou em ímãs mais densos, atingindo 95% da densidade teórica. O aumento de densidade foi atribuído a um melhor rearranjo das partículas de Nd-Fe-B pela maior presença de fase líquida durante o processo de FLP-L.

Em outro estudo Jucan et al. (2021) utilizaram um *feedstock* de partículas separadas para produzir brocas de metal duro por FLP-L indireto, combinado com sinterização assistida por prensagem isostática a quente (HIP, na sigla em inglês) e investigaram a influência da carga de material polimérico na densidade das peças à verde. Para isso foram utilizados *feedstocks* com PA-12 em quantidades que variam de 40 a 60% em volume, com tamanho médio de 55 μm e pó de carbeto de tungstênio-cobalto, feito por *spray-dryer*, com tamanho médio de 34 μm . As densidades das peças à verde não foram muito elevadas, variando de 14 a 18% da densidade teórica do compósito, no entanto após a sinterização assistida por HIP as peças finais alcançaram até 65% da densidade teórica do metal.

2.3.1.2 Partículas compósitas

Partículas compósitas contém tanto o ligante quanto o material metálico distribuído homogeneamente em cada partícula. Em muitos casos é feito um grânulo de partículas estruturais em uma matriz polimérica, de modo aglomerar partículas menores, que sozinhas teriam baixa escoabilidade, em uma única partícula maior com melhor escoabilidade. Os benefícios

das partículas compósitas são que elas formam peças à verdes de maior densidade e normalmente têm melhor acabamento superficial após o processamento do que partículas separadas (KRUTH et al., 2005).

No processo de FLP-L indireto com partículas compósitas é desejável que o polímero tenha uma baixa viscosidade, pois ao interagir com o laser a tendência é que as partículas coalesçam, permitindo o rearranjo das partículas estruturais em uma organização de maior empacotamento e que o polímero fundido ocupe os vazios entre as partículas (BEAMAN et al., 1997).

Shazhad et al (2013) utilizaram partículas compósitas de alumina e polipropileno (PP), para produzir peças à verde de cerâmica através de FLP-L indireto. No estudo foi utilizado um pó de alumina com D_{50} de aproximadamente $0,3\mu\text{m}$ para produzir um *feedstock* com 40% em volume de PP e tamanho médio de partícula de $8\mu\text{m}$. Após o processo de FLP-L as peças à verde atingiram até 34% da densidade teórica do compósito. As peças foram submetidas a uma infiltração por pressão com uma solução de alumina e etanol elevando a densidade a até 53,7%. Após este processo as peças foram compactadas usando pressão isostática e levadas para sinterização, atingindo 89% da densidade teórica da alumina. Em estudo semelhante Shazhad et al (2014) utilizaram a mesma rota para produzir peças cerâmicas sinterizadas de zircônia, partindo de um pó nanométrico com D_{50} aproximadamente 30 nm para produzir um *feedstock* com 30% em volume de PP e tamanho médio de grânulo de $49\mu\text{m}$. Chegando a uma densidade de 92% após sinterização.

2.3.1.3 Partículas recobertas

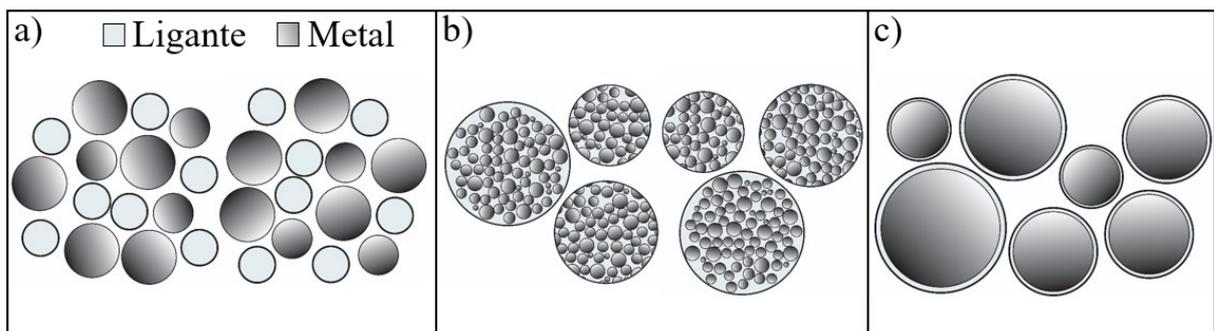
Já em compósitos formados por partículas recobertas é possível obter tanto o material estruturante recobrindo o ligante ou vice-versa, sendo mais comum, para FLP-L indireto, o ligante estar recobrindo o material estrutural (Figura 7). Esta organização pode ser mais eficaz do que aglomerações aleatórias de materiais ligantes e estruturais, pois garante melhor absorção de determinado comprimento de onda do laser pelo material, já que em partículas compósitas ou partículas separadas a energia térmica incidente, como a radiação laser, é absorvida ou refletida por qualquer constituinte que tenha "linha de visão" mais direta com a energia incidente, pois os constituintes estão distribuídos aleatoriamente (GIBSON et al., 2021).

De acordo com Beaman et al (1997), uma absorção de energia mais eficiente pelo material também implica em taxas de fabricação mais altas, já que se o ligante está distribuído de maneira otimizada ao redor do material estrutural a energia entregue pela fonte de calor será

apenas para “colar” partículas adjacentes. Logo, isto possibilita velocidades de varredura do laser maiores, pois o tempo de interação do laser com a matéria não precisa ser muito prolongado.

Ao contrário se caso o ligante for misturado aleatoriamente com o material estrutural (partículas separadas ou compósitas), o que implicará em um tempo de interação maior, logo menores velocidades de varredura do laser. Assim, partículas recobertas possuem um teor de ligante menor se comparado com os demais tipos de partículas. Por outro lado, como tais sistemas não possuem contato partícula-partícula, a espessura do revestimento deve ser mantida pequena para produzir uma densidade de partícula aceitável e minimizar a retração que ocorre quando o ligante é removido na etapa de extração (BEAMAN et al., 1997).

Figura 7 - Exemplo da disposição do ligante no caso de a) partículas separadas, b) partículas compósitas e c) partículas recobertas.



Fonte: AUTOR

Por fim muitos pós-metálicos usados em FLP-L são esféricos, devido a este fator de forma propiciar uma boa escoabilidade e alto empacotamento. As partículas revestidas tendem a manter o fator de forma da partícula recoberta e não necessitam de processos adicionais, por exemplo, de esferoidização (BEAMAN et al., 1997).

Xie et al (2013) desenvolveram um método para recobrir partículas de aço inoxidável 316 L com poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e estudaram a influência dos parâmetros de processo na densificação das amostras à verde e a temperatura de sinterização (1100 a 1300 °C) nas propriedades mecânicas das amostras metálicas. No estudo é empregado é um pó de aço inoxidável atomizado água com tamanho médio de 45 μm , que é misturado com EVA (5 % em peso) a 90 °C, para fundir completamente o polímero, por uma hora. Após resfriar forma-se blocos de aço 316L/EVA, os quais são moídos e peneirados. As amostras à verde são produzidas em um equipamento de FLP-L. Posteriormente é realizada a extração térmica do EVA,

seguido da sinterização do aço inoxidável atingindo valores de até 72% da densidade teórica da liga metálica.

Yan et al, em estudos diferentes (2009a, 2009b), recobriram tanto pó de alumínio como aço carbono com PA-12 e conseguiram com sucesso utilizar os materiais em um equipamento de FLP-L. O processo de recobrimento utilizado foi o de dissolução-precipitação (este processo será abordado com mais detalhes na seção “2.4.1 Dissolução-precipitação”), onde os pellets de PA-12 são misturados com o solvente e o metal e aquecidos a 145°C, temperatura à qual o polímero é dissolvido completamente. Após resfriar, as partículas metálicas são recobertas e o solvente é removido por destilação. O precipitado obtido foi seco a vácuo, moído e peneirado.

No caso do estudo com aço carbono partículas de 2 a 29 µm foram recobertas e foi analisado a influência do teor de PA-12 nas propriedades mecânicas e na precisão dimensional das amostras à verde. Os resultados mostram uma alta precisão dimensional, com erros nas direções X, Y e Z sendo 0,21, 0,20 e 0,59%, respectivamente. A resistência à flexão e o módulo de elasticidade das peças à verdes são 1,87 MPa e 790 MPa respectivamente, o que, segundo os autores, é suficiente para que geometrias de 1,0 mm sejam construídas e pós-processadas. O estudo encerra com a extração térmica da PA-12 e infiltração das amostras com resina epóxi.

Já com partículas de alumínio o estudo foca na utilização do metal como um reforço para peças poliméricas, para isso foram estudados o efeito do pó de alumínio nas propriedades térmicas da PA-12 e a influência do tamanho de partícula dos pós de alumínio (distribuições com tamanhos médio de 9,36 µm, 18,37 µm e 27,99 µm) e da fração metálica no compósito (10, 30 e 50% em peso de alumínio) nas propriedades mecânicas e na precisão dimensional das amostras feitas por FLP-L. Os resultados mostram que as partículas de alumínio são bem revestidas nos pós compósitos e podem aumentar a temperatura de fusão e temperatura de cristalização da PA-12. A precisão dimensional das amostras pode ser melhorada aumentando a fração de massa do pó de alumínio e a resistência à tração, resistência à flexão e módulo de flexão aumentam, enquanto o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto diminuem também com o aumento da fração de alumínio.

Se tratando de partículas cerâmicas, Subramanian et al. (1995), investigaram o recobrimento de pós de alumina com PMMA por *spray-coating* e avaliaram as vantagens em relação a *feedstocks* feitos por mistura mecânica (partículas separadas) na fabricação por FLP-L. A pesquisa utilizou três diferentes distribuições com tamanhos médios de 2, 5 e 15 µm e avaliou as influências do teor de polímero (20, 25 e 30% em volume) e estratégias de varredura do laser na densidade e propriedades mecânicas das amostras à verde, além de estudar a extração do

ligante e sinterização. Os resultados mostraram que as amostras produzidas com *feedstocks* recobertos apresentaram até duas vezes mais resistência nos testes de flexão, quando comparados com as produzidas com *feedstocks* de partículas separadas com o mesmo teor de polímero. A estratégia de preenchimento provou ter influência significativa, onde a otimização da estratégia de escaneamento reduziu a degradação do polímero e aumentou a resistência das amostras à verde. Por fim, o ligante foi extraído termicamente e as amostras sinterizadas a 1.600°C, atingindo até 50% de densidade relativa.

2.3.2 Materiais para FLP-L indireto

O processo de FLP-L indireto tem como objetivo final obter, após a etapa de sinterização, uma peça metálica ou cerâmica, onde o polímero participe somente como um “material de sacrifício”, ou seja, que este não esteja na peça final. Apesar de ser temporário, o polímero desempenha um papel fundamental da consolidação da peça tanto na etapa de FLP-L como na de extração e sinterização. Para isto suas propriedades físico-químicas devem ser consideradas de modo a atender ambas as etapas. No caso da FLP-L indireta de metais, o material metálico tem pouca influência durante a consolidação da peça à verde possuindo apenas pré-requisitos para a etapa de sinterização.

Os materiais utilizados neste trabalho foram escolhidos de modo a: utilizar um polímero semicristalino capaz de ser processado por FLP-L, mas que apresentasse uma fácil extração no processo térmica para o processo de sinterização; já o material metálico foi escolhido para atender uma crescente demanda do uso de MA no setor automobilístico.

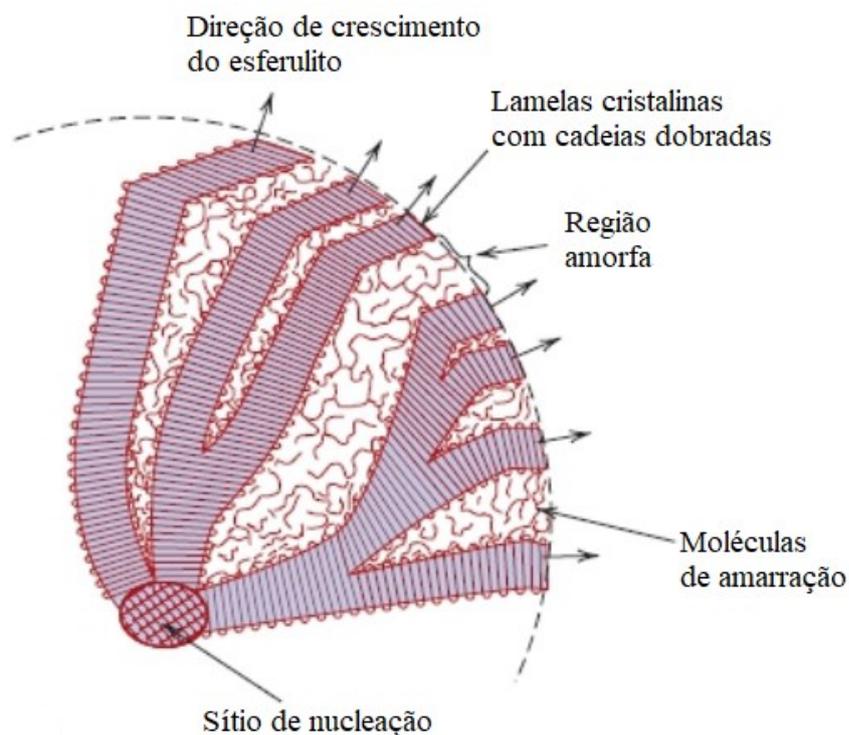
2.3.2.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico e semicristalino, faz parte do grupo de polímeros olefinas, os quais possuem uma composição química composta apenas de hidrogênio e carbono. A fórmula química genérica para o polipropileno é $(C_3H_6)_n$, onde n é o grau de polimerização. Existem diferentes dois tipos de polipropileno, o principal é o polipropileno “isotático” (i-PP), o qual possui cadeias poliméricas cristalizáveis com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Já o segundo tipo, polipropileno “atático” (a-PP), é menos comum e não cristalizável, possuindo propriedades mecânicas inferiores e sendo mais utilizado em adesivos e selantes (KARIAN, 2003).

Ao contrário dos compostos simples, cujas moléculas são todas do mesmo peso molecular, as amostras de polímeros consistem em moléculas de diferentes pesos moleculares, já que o comprimento da cadeia varia na massa polimérica, portanto, faz-se necessário classificar os polímeros pelo peso molecular médio (na sigla em inglês, M_w) (CANEVAROLO, 2010). No caso do PP o M_w pode variar de 100.000 a 5.000.000 g/mol, isso irá influenciar desde propriedades mecânicas propriedades térmicas. De maneira geral as propriedades de engenharia melhoraram com o aumento do M_w , já que cadeias mais longas levam a uma maior resistência a tração e compressão (FISHER, 2005; WYPYCH, 2012).

Por se tratar de um polímero semicristalino (a cristalinidade do PP pode variar de aproximadamente 3 a 70%) (WYPYCH, 2012), a cadeia polimérica do PP pode girar, torcer e dobrar em regiões cristalinas ordenadas. Isto se deve principalmente a energia térmica contida na cadeia molecular e que permite certo grau de mobilidade (CANEVAROLO, 2010). Quando resfriado abaixo da temperatura de fusão, a cadeia de PP tem a tendência de girar sobre as ligações C-C e criar dobras em cadeia, conhecidas como lamelas cristalinas. Estas lamelas podem se comunicar com lamelas vizinhas, através de regiões amorfas, por moléculas de amarração, formando uma estrutura local, denominada de esferulito. Algumas destas características morfológicas são mostradas esquematicamente na Figura 8 (KARIAN, 2003).

Figura 8 – Representação esquemática da estrutura detalhada de um um esferulito.



Fonte: Adaptado de CALLISTER; RETHWISCH, 2016

Geralmente o PP é insípido, inodoro e possui propriedades que o diferenciam de outros polímeros, tornando-o um importante material de commodities, sendo frequentemente desejável devido ao seu baixo custo, resistência química e estabilidade a luz UV (KARIAN, 2003). Além disso, apresenta uma flexibilidade muito grande, em termos de propriedades, pois estas podem ser modificadas facilmente através do uso de aditivos (FISHER, 2005). O PP é empregado em muitos segmentos industriais como por exemplo, automotivo, fibras e têxteis, transportes, petróleo e gás, eletrônica, tubulação e mineração, filtração de água, separação de gases por membranas e medicina (KARIAN, 2003). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas-químicas para o processo de FLP-L deste importante material polimérico.

Tabela 1 – Propriedades físicas do polipropileno

| Polipropileno | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Temperatura de transição vítrea | -9°C |
| Temperatura de cristalização | 110-140 °C |
| Temperatura de Fusão | 144-160 °C |
| Temperatura de degradação | 328 °C |
| Densidade | 0,84-0,91 g/cm ³ |

Fonte: (WYPYCH, 2012)

2.3.2.2 Aço DIN 20MnCr5

Com a adesão cada vez maior da MA na indústria automotiva, faz-se necessário estudar materiais voltados a aplicações de interesse deste setor, já que os processos de MA de metais se concentram predominantemente em um pequeno número de ligas, como aços resistentes à corrosão, ligas de titânio e ligas à base de níquel (OLIVEIRA; LALONDE; MA, 2020).

Um grupo de materiais comumente usados na indústria automotiva são os aços endurecidos, muito utilizados em elementos de transmissão, como engrenagens, os quais possuem uma alta resistência ao desgaste e uma elevada tensão limite à fadiga (SCHMITT et al., 2018)

Nesta classe de aços estão os aços endurecidos por cementação. Os quais possuem um baixo teor de carbono, variando principalmente entre 0,10 e 0,30% e são destinados ao endurecimento superficial. Tendo como principal aplicação cenários onde a resistência mecânica é de menor importância e a resistência ao desgaste é a principal consideração (DOSSETT; TOTTEN, 2014). Para produzir essas condições, é necessário empregar técnicas especializadas que

resultam em uma camada superficial do aço sendo endurecida na peça (SCHNEIDER; CHATTERJEE, 2013). Dentre as vantagens destes processos estão: Resistência ao desgaste sob cargas de compressão, resistência a arranhões, resistência a flexão ou torção, resistência à fadiga de flexão e fadiga de contato (DOSSETT; TOTTEN, 2014).

Aços cementados podem ser aços carbono ou ligas contendo pequenas quantidades de elementos de liga, tipicamente manganês, cromo, níquel e molibdênio. Essas adições de liga destinam-se a aumentar a temperabilidade ou melhorar outras propriedades, como resistência ao impacto. Um exemplo de aço ligado usado para cementação é o aço DIN 20MnCr5 (Tabela 2), o qual é um aço baixo de carbono e baixa liga, destinado a diversas aplicações automotivas, como engrenagens, eixos e outros elementos de transmissão (DOSSETT; TOTTEN, 2014).

Tabela 2 - Composição nominal do aço DIN 20MnCr5

| | Composição, % | | | |
|-------------|---------------|------|------|------|
| | C | Mn | Si | Cr |
| Din 20MnCr5 | 0,20 | 1,25 | 0,27 | 1,15 |

Fonte: (DOSSETT; TOTTEN, 2014)

Para aplicações em manufatura aditiva há relatos na literatura da utilização do aço DIN 20MnCr5 para estudos de produção de engrenagens por FLP-L direta de metais, bem como ligas similares como a 16MnCr5 (ROBATTO et al., 2022; SCHMITT et al., 2018, 2020a, 2020b). Robatto et al. (2022), relataram a produção de corpos de prova com o 20MnCr5 e avaliaram a influência da orientação de fabricação nas tensões residuais das peças, mesmo após a realização de tratamentos térmicos de cementação. Schmitt et al. (2018), avaliaram a processabilidade e a influência dos parâmetros de fabricação da liga 16MnCr5 no processo de FLP-L direto alcançando densidades relativas de até 99,5%. No entanto não há relatos na literatura para aplicações destes materiais como partículas metálicas recobertas por polímeros e seu uso em manufatura aditiva indireta.

2.4 Obtenção de materiais compósitos para FLP-L indireto

Vários processos foram desenvolvidos para fabricar pós com materiais compósitos e seus procedimentos determinam o tamanho e distribuição do pó, morfologia e, portanto, os parâmetros operacionais das técnicas de MA baseadas em pó. Segundo YUAN et al. (2019), a

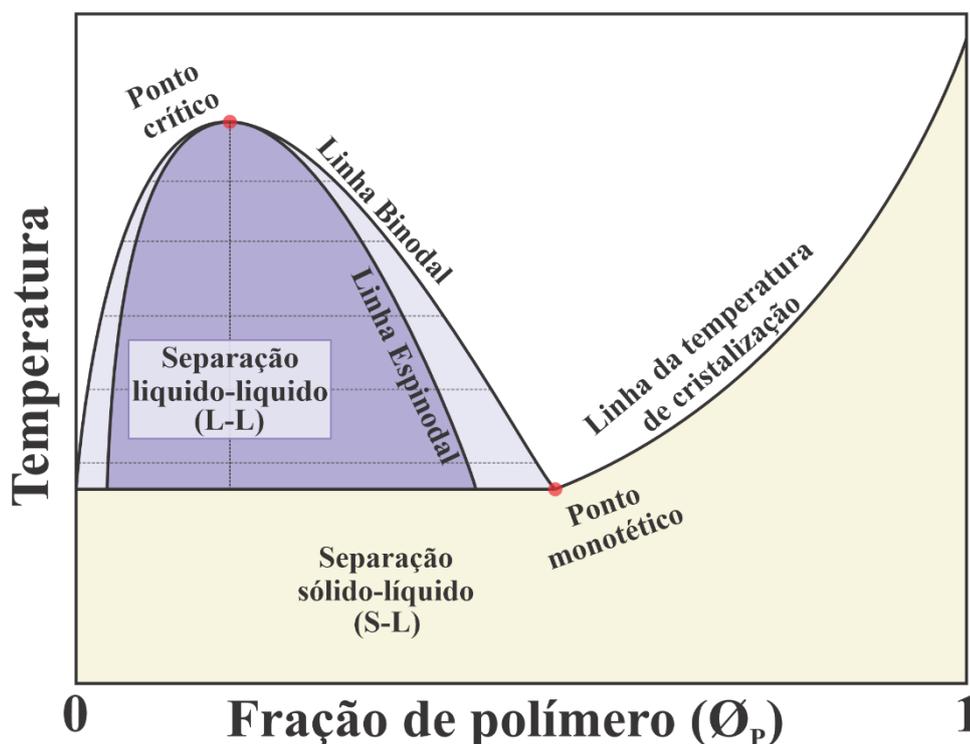
fabricação de pó compósitos pode ser classificada em métodos de etapa única e de várias etapas. O método de etapa única pode processar diretamente materiais precursores em pós compósitos poliméricos por meio de um método químico ou mecânico. Já os métodos de várias etapas requerem adicionalmente um pré-processo para preparar compósitos poliméricos a granel ou um processo de pós-tratamento. Os métodos de etapa única incluem principalmente: pulverização em estado sólido (por exemplo, moagem criogênica e moagem úmida), métodos baseados em solução (por exemplo, evaporação de emulsão e dissolução-precipitação), secagem por pulverização e mistura. Esses processos de fabricação de pó se concentraram na incorporação de reforços funcionais, como cargas metálicas, à base de carbono, cerâmicas e aditivos orgânicos com polímeros para desenvolver vários pós compostos poliméricos imprimíveis por AM.

2.4.1 Dissolução-precipitação

A dissolução-precipitação, também conhecida como “inversão de fases termicamente induzida” (TIPS, na sigla em inglês), consiste em dissolver um polímero em um solvente por aquecimento, seguido de separação de fases induzida durante o resfriamento da solução (STRA-THMANN et al., 2017). A técnica é muito utilizada para a produção de membranas poliméricas e ultimamente tem sido estudada para a produção de pós poliméricos (FANG; WANG; XU, 2019; WANG et al., 2017) e compósitos (DECKERS et al., 2012; SHAHZAD et al., 2013, 2014; YAN et al., 2009a, 2009b) para o uso em manufatura aditiva, já que a dissolução-precipitação possibilita a produção de partículas esféricas, muito desejadas em decorrência de facilitar a escoabilidade.

Para entender a separação de fases de uma mistura de dois componentes polímero/solvente, está esquematizada na Figura 9 um diagrama de fases binário hipotético. De acordo com Kim et al. (2017), o diagrama está separado em três regiões. A primeira, amarela, indica uma região de imiscibilidade em toda a faixa de composições para baixas temperaturas, onde o polímero não é dissolvido pelo solvente e por consequência coexistem duas fases, uma sólida e outra líquida (S-L). Já a região branca, para acima de uma certa temperatura, o polímero e o solvente formam uma solução homogênea, apresentando uma única fase líquida. A região roxa indica onde, para certas composições, o sistema não será estável e se separará em duas fases líquidas (L-L). Essa região é chamada de lacuna de miscibilidade, que é delimitada pela curva binodal (KIM et al., 2017).

Figura 9 - Diagrama de fases típico do processo de inversão de fases com sistemas poliméricos binários



Fonte: Adaptado de KIM et al., 2017

Então, se uma solução homogênea polímero-solvente, aquecida acima da temperatura de dissolução (região branca), é resfriada até a região compreendida pela curva binodal (região roxa), ela se separará em duas fases diferentes, sendo uma fase líquida rica em polímero e uma fase líquida pobre em polímero, rica em solvente (POCHIVALOV et al., 2021). Um ponto importante é que, se a solução passar pela linha binodal à direita do ponto crítico (topo da linha binodal), então a fase rica em polímero formará uma fase contínua, o que ao solidificar é ideal para produção de membranas porosas, já que então a fase pobre em polímero formará os poros da membrana. No entanto, quando a solução passa à esquerda do ponto crítico, em vez da fase contínua rica em polímero, forma-se uma fase contínua pobre em polímero e uma fase descontínua rica em polímero, produzindo pós após a solidificação (KIM et al., 2017).

É necessário distinguir a diferença entre as regiões binodal e espinodal. Assim, a solução dentro da região espinodal é termodinamicamente instável e irá promover uma separação de fases espontânea (decomposição espinodal), enquanto a solução que se situa entre a linha binodal e espinodal é metaestável, e só irá promover a separação de fases uma vez que um núcleo estável tenha se formado, através de um mecanismo de nucleação e crescimento (KIM et al., 2017). Isto implica que, para a produção de pós poliméricos, ao se situar na região

metaestável, gotas de fase rica em polímero se formarão e crescerão através deste mecanismo e, quando a temperatura estiver abaixo da temperatura de cristalização, solidificarão em partículas preferencialmente esféricas (VAN DE WITTE et al., 1996).

A solidificação destas partículas se dá pois, microscopicamente, acima da temperatura de dissolução (região branca), a interação entre as cadeias poliméricas e o solvente é forte. Segundo Canevarolo (2010), o solvente tende a difundir para dentro da massa polimérica e as cadeias poliméricas são estendidas e podem deslizar umas sobre as outras. Abaixo da temperatura de cristalização (região amarela), a interação entre as cadeias poliméricas e o solvente é fraca e a colisão das cadeias poliméricas resulta na contração e floculação para formar uma fase sólida.

2.4.2 Recobrimento de partículas metálicas por dissolução-precipitação

De acordo com Beaman et al. (1997) a capacidade de ligação intrínseca entre o ligante polimérico e um determinado material inorgânico é dominada pelas características interfaciais do polímero. Assim, é possível modificar estas propriedades para promover uma melhor adesão entre os dois materiais, como por exemplo a adição de compatibilizantes para aumentar polaridade de moléculas apolares ou pouco polares (OCHOA-PUTMAN; VAIDYA, 2011), de maneira a obter uma maior compatibilidade com materiais metálicos e, se possível, reduzir a quantidade de polímero sem uma redução na resistência à verde. Isto é desejável já que uma redução no teor de ligante implica diretamente no aumento na densidade do compósito.

2.5 Principais parâmetros de processo empregados na FLP-L

De acordo com Gibson et al (2021) os parâmetros de processo podem ser agrupados em quatro grupos: os parâmetros relacionados ao laser (potência do laser e diâmetro focal), parâmetros de escaneamento (velocidade de varredura, espaçamento entre linhas e padrão de escaneamento), parâmetros de temperatura (temperatura da cama de pó e temperatura de pré-aquecimento) e parâmetros relacionados ao pó (espessura de camada, distribuição de tamanho de partícula, propriedades do material etc.). Os parâmetros relacionados ao equipamento de FLP-L, estão listados a seguir e ilustrados na Figura 10:

- Potência do laser (W): É a quantidade de energia que é irradiada pela fonte de laser por unidade de tempo. Espera-se que o volume de interação do laser com o material aumente com o aumento da potência quando outros parâmetros de FLP-L forem mantidos constantes.

- Velocidade de Varredura (mm/s): É a distância percorrida pelo feixe de laser no leito de pó por unidade de tempo. O aumento da velocidade leva a uma diminuição da interação do laser com o material, já que o tempo de exposição é o inverso da velocidade de varredura.

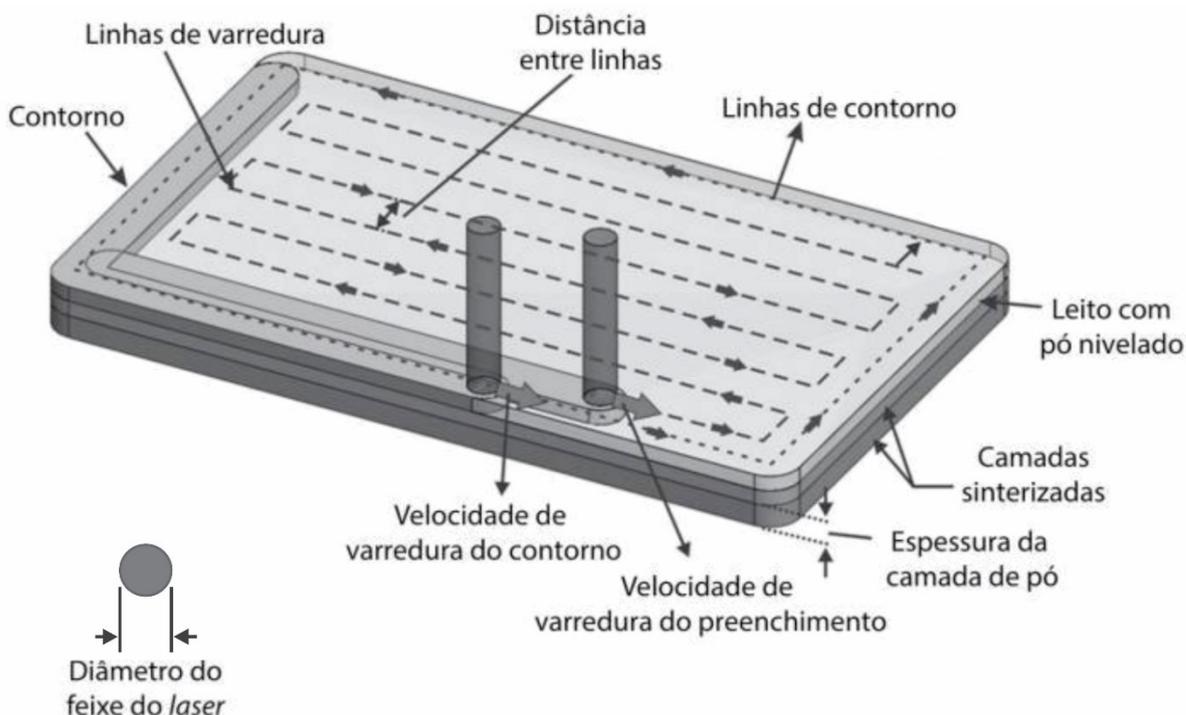
- Distância entre linhas (μm): Distância entre duas trajetórias adjacentes no deslocamento do feixe de laser. Está relacionado com o diâmetro focal do feixe de laser. Geralmente, uma sobreposição entre as trajetórias adjacentes é necessária para evitar a formação de porosidade entre linhas de fusão adjacentes.

- Espessura de camada (μm): É a espessura da camada de pó que será depositada antes de cada etapa de varredura a laser. Para L-PBF, a espessura da camada geralmente varia entre 20 e 160 μm , dependendo da distribuição de tamanho de partículas do pó, tempo de produção e resolução da peça.

- Diâmetro focal do feixe de laser (μm): Para um feixe gaussiano, a intensidade mais alta está presente no centro do feixe de laser e diminui radialmente para fora do feixe. Segundo Ion (2005), o diâmetro do ponto focal é definido como o diâmetro onde a intensidade do feixe de laser cai para $1/e^2$ do seu valor (13,5% da intensidade medida no centro do feixe) ou para $1/e$ (36,8% da intensidade medida no centro do feixe), os dois valores podem ser aceitos. Quanto menor o diâmetro do ponto focal do feixe de laser, mais focada é a energia e, conseqüentemente, maior é a intensidade da interação. Um ponto focal menor também propicia uma maior resolução do processo.

- Estratégia de varredura: Padrão geométrico utilizado como trajetória do feixe de laser para preencher toda a superfície da camada. Podem ser empregadas estratégias de varreduras unidirecional, bidirecional (zigzag) ou em ilhas, somado a rotações do padrão utilizado entre uma camada e outra. Há ainda a distinção entre os parâmetros de preenchimento e de contorno da peça, onde o último tem como principal objetivo garantir a qualidade superficial. As estratégias de preenchimento, de modo geral, visam controlar a textura cristalográfica e/ou tensões residuais na peça solidificada.

Figura 10 - Descrição dos parâmetros de processo de FLP-L.



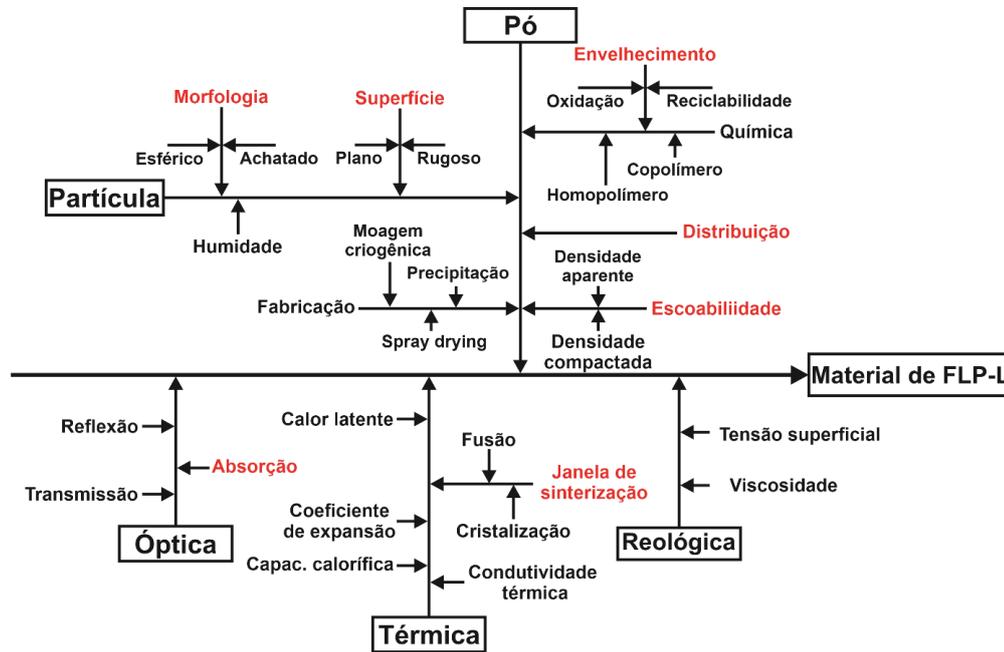
Fonte: adaptado de VOLPATO, 2018

2.6 Propriedades dos materiais para FLP-L

Para qualquer processo de fabricação, incluindo tecnologias MA, a matéria-prima deve ser formada em um estado compatível com o processo em questão (por exemplo, pó, folha, arame, líquido). No caso da Fusão de leito de pó a laser, como o próprio nome já diz, o material deve ser um pó que tenha uma boa escoabilidade e elevado empacotamento das partículas, de modo a minimizar a porosidade na peça à verde. Somado a isto, para o caso da FLP-L indireta com partículas recobertas o material ligante, polimérico, deve também atender a certas especificações como boa absorção ao comprimento de onda do laser utilizado e possuir boas propriedades reológicas para permitir uma boa união das partículas durante o processo (KRUTH et al., 2007).

De acordo com Schmid et al. (2014), há cinco características que podem ser divididas em intrínsecas (térmica, óptica e reológica) e extrínsecas (características da partícula e do pó). As propriedades intrínsecas são tipicamente determinadas pela estrutura molecular do polímero em si, enquanto as extrínsecas são propriedades controladas pela produção dos pós (Figura 11).

Figura 11 - Interconexão de diferentes propriedades poliméricas necessárias para adequar uma material ao processo de FLP-L.



Fonte: Traduzido de SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014.

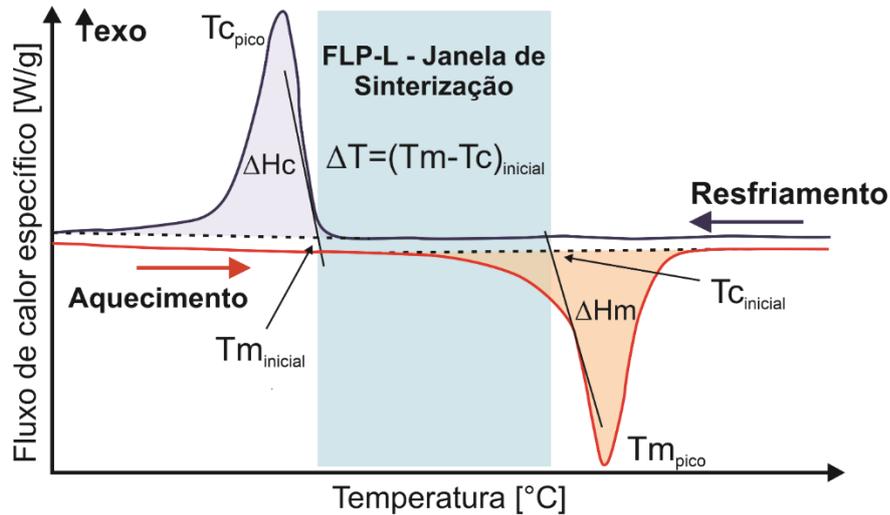
2.6.1.1 Propriedades Térmicas

Também de acordo com Schmid et al (2014) a FLP-L é um processo que envolve interações intensivas entre a fonte de laser e o leito de pó, e possui uma complexa atividade de transferência de calor durante a formação das peças. Assim, o entendimento dos aspectos térmicos desejáveis, como a capacidade de absorção, a condutividade térmica e a coalescência do polímero são necessárias, pois são parâmetros cruciais que afetam a absorção do laser, a formação de fusão e outros mecanismos relacionados à construção da peça. Assim, para uma boa consolidação de uma peça polimérica é necessário que haja uma boa adesão com a camada inferior, isto implica que a temperatura de fusão (T_m) deve ser ultrapassada durante o processo. No caso de polímeros semicristalinos como o PP, a temperatura em que o material é mantido durante o processo deve ser precisamente controlada entre a temperatura de fusão e a temperatura de cristalização (T_c).

Este intervalo de temperatura é denominado de “janela de sinterização” e tem a função de evitar com que a cada camada o polímero cristalize individualmente, o que acarretaria distorções na peça, devido as tensões geradas pelo resfriamento e, conseqüente, contração do polímero. Após a conclusão da peça, ocorre o resfriamento e a cristalização do polímero de

maneira homogênea, minimizando as tensões residuais. A Figura 12 esquematiza este intervalo em uma curva de DSC (BOURELL et al., 2017).

Figura 12 – Curva de DSC indicando a “janela de sinterização” do processo FLP-L evidenciando a região entre T_m e a T_c .

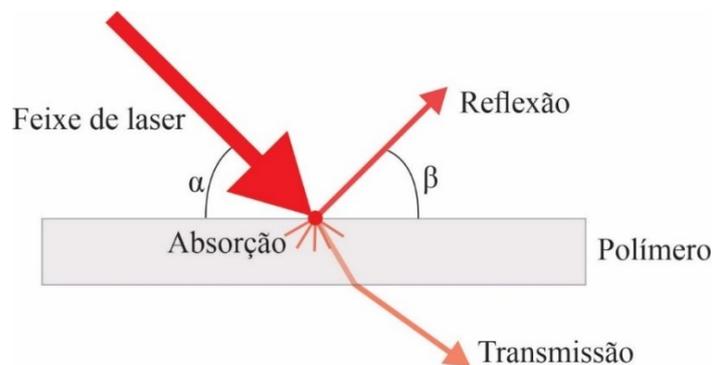


Fonte: Traduzido de SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014.

2.6.1.2 Propriedades ópticas

Quando um feixe de laser atinge uma interface plana entre dois meios com diferentes índices de refração, ele é parcialmente refletido na interface e parcialmente absorvido, sendo a radiação restante transmitida (Figura 13). A proporção em que esses efeitos ocorrem depende das propriedades do material e a soma de todas as radiações é sempre 100% (GREWELL; BENATAR, 2007).

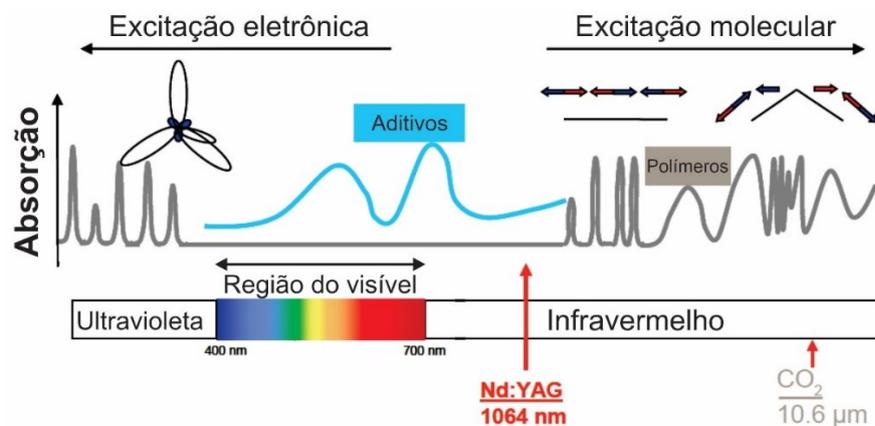
Figura 13 - Propriedades ópticas de polímeros



Fonte: AUTOR

Em materiais compósitos deve-se dar atenção às propriedades ópticas de ambos os constituintes e como estes estão distribuídos. Segundo Beaman et al. (1997), para partículas recobertas há uma garantia de que o material de recobrimento terá uma interação mais direta com o laser, ao contrário de partículas compósitas que possuem uma distribuição aleatória de ambos os materiais. Assim, para partículas recobertas onde o recobrimento tem a função de ligante e é constituído por um material polimérico, o comprimento de onda do laser a ser utilizado deve ser adaptado para otimizar a absorção do laser pelo mesmo, já que a absorção dos materiais muda bastante com comprimento de onda da luz do laser. De acordo com SCHMID et al. (2014), no caso dos polímeros, estes absorvem muito bem o comprimento de onda 10,6 μm , referente ao laser CO₂. Isto é possível visto que em sua grande maioria, os polímeros são compostos por ligações alifáticas (C-H) que apresentam alta absorção de energia quando expostos a radiação com comprimento de onda de 10,6 μm .

Figura 14 – Absorção de luz por polímeros do espectro UV até IR e os diferentes mecanismos de excitação.



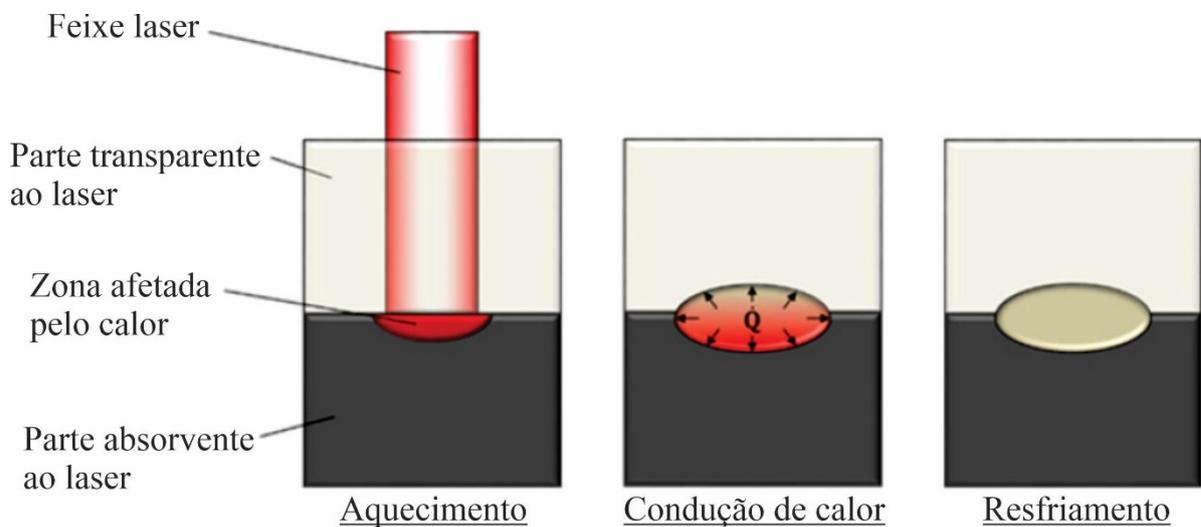
Fonte: Traduzida de < <https://www.vestodur.com/product/peek-industrial/downloads/polymers-lasers-en.pdf> > (acessado em 03/07/2022)

No entanto, outra possibilidade para o caso de *feedstocks* compósitos é utilizar máquinas de FLP-L de metais, que utilizam lasers de fibra com comprimento de onda de 1064 nm. Este tipo de laser é muito absorvido por diferentes metais, em especial os aços, e constitui a fonte de laser da grande maioria dos equipamentos comerciais para este tipo de aplicação (GIBSON et al., 2021; TOLOCHKO et al., 2000). Já para os polímeros, segundo Nguyen et al. (2020), a maioria é transparente na faixa de comprimento de onda das fontes de laser tradicionais em $\lambda = 800\text{--}1100\text{ nm}$. Isto implica que, o comprimento de onda de 1064 nm é transmitido pelo polímero do recobrimento até a atingir a partícula metálica, que irá absorver o

comprimento de onda e promoverá um aquecimento indireto do polímero, não por radiação como no laser de CO₂, mas sim por condução.

Na literatura não há muito relatos desta condição para o uso em manufatura aditiva, no entanto pode-se encontrar uma maior descrição dos fenômenos em literaturas relacionadas e soldagem de polímeros utilizando lasers de fibra onde há um meio transparente ao laser e outro absorvedor, como esquematizado na Figura 15 (GREWELL; BENATAR, 2007; MAMUSCHKIN; ENGELMANN; OLOWINSKY, 2016; NGUYEN et al., 2020).

Figura 15 - Etapas do processo de soldagem por transmissão a laser



Fonte: Traduzida de MAMUSCHKIN; ENGELMANN; OLOWINSKY, 2016

2.6.1.3 Propriedades reológicas

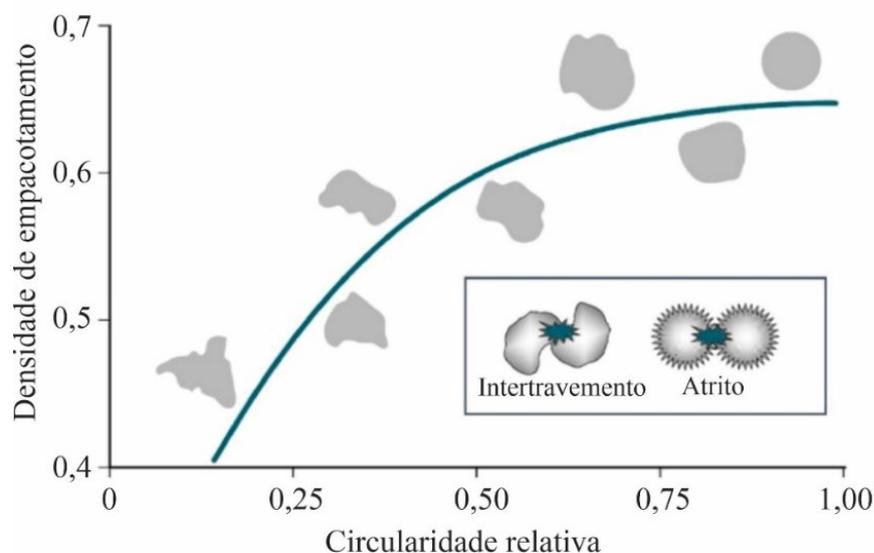
Em FLP-L de polímeros, altas taxas de coalescência, assim como uma baixa tensão superficial e baixa viscosidade são desejáveis no processo, isso porque é esperado que as partículas poliméricas ao fundir, promovam uma densificação. Isto também é esperado no caso na utilização de partículas separadas e compósitas em FLP-indireta. Já no caso de partículas recobertas é necessário apenas um fluxo limitado de ligante nos pontos de contato para desenvolver a resistência da peça à verde. Portanto, o controle da viscosidade não é crítico para o desempenho de um sistema deste tipo (BEAMAN et al., 1997). Ainda assim são desejados uma baixa tensão superficial entre o ligante polimérico o material metálico e uma taxa de coalescência elevada, de modo a propiciar um transporte de massa por fluxo viscoso no contato entre duas partículas (HEJMADY et al., 2019).

2.6.1.4 Propriedades da partícula

Pós produzidos a partir de diferentes técnicas tendem a variar em termos de sua morfologia e tamanho, estas características unitárias das partículas determinam o comportamento do pó como um todo, podendo afetar a escoabilidade, o empacotamento das partículas e por fim densidade aparente do pó. Deste modo, partículas esféricas e lisas são muito desejadas no processo de FLP-L, uma vez que esta geometria leva a um maior empacotamento das partículas e permitem uma distribuição uniforme no leito de pó (LUK, 2015).

Por exemplo, a Figura 16 mostra a densidade de empacotamento pela circularidade relativa, definida como a razão entre a área de superfície de uma esfera S_s com a área de superfície S da partícula não esférica, ambas com o mesmo volume. É possível observar que quando a partícula tende a um fator de forma igual 1 ou circularidade relativa igual a 1, o empacotamento das partículas aumenta (AMADO BECKER, 2016). De um modo geral, partículas lisas e de formato regular fluem mais facilmente do que aquelas com superfície áspera e/ou forma irregular. Superfícies mais ásperas resultam em maior atrito entre partículas, enquanto partículas de formato irregular são mais propensas a intertravamento mecânico. A obtenção de peças densas está diretamente relacionada a densidade do pó à verde no leito de pó e a seu comportamento quanto a escoabilidade (HEANEY, 2012).

Figura 16 - Efeito de forma das partículas na densidade de empacotamento para uma distribuição monomodal.

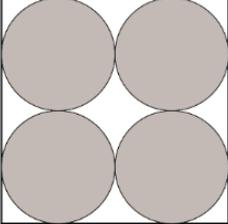
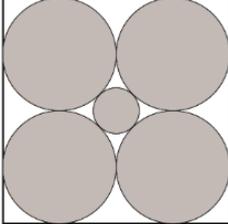
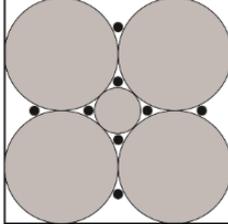


Fonte: HEANEY, 2012

2.6.1.5 Propriedades do pó

A densidade aparente do pó está diretamente relacionada ao escoabilidade do pó, quanto maior a escoabilidade maior vai ser a densidade aparente, isto porque uma maior escoabilidade irá proporcionar um maior empacotamento das partículas no leito de pó. Neste caso, é importante olhar para certas características da curva de distribuição granulométrica como amplitude da curva (mais larga ou mais fina) e se ela é monomodal, bimodal ou trimodal. De maneira geral, distribuições granulométricas mais largas tendem a obter uma maior densidade aparente, já que as partículas mais finas presentes na distribuição ocupam os interstícios entre as partículas maiores. Desta maneira, a fim de otimizar esta relação entre partículas finas e grossas, pode-se pensar em fazer uma distribuição bimodal, onde a inserção de partículas mais finas na distribuição será pensada de maneira a ocupar propositalmente os interstícios deixados pelas partículas maiores (Figura 17) (TAN; WONG; DALGARNO, 2017).

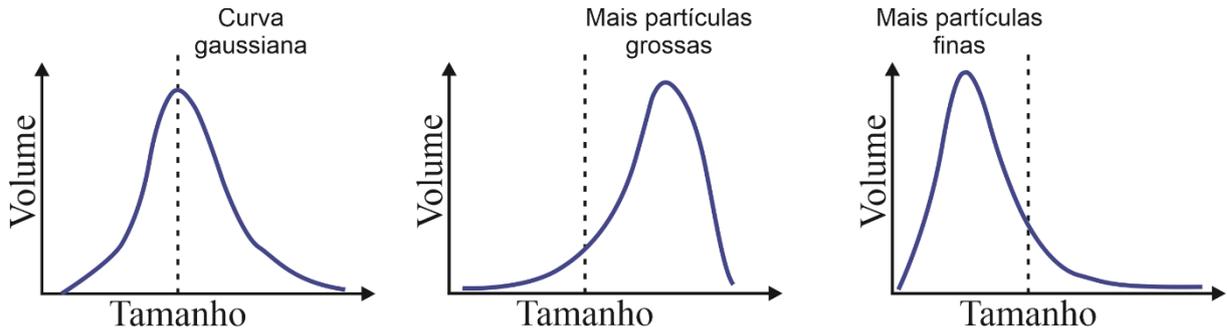
Figura 17 - Modelos de empacotamento de partícula em diferentes distribuições

| Tipo de distribuição | Monomodal | Bimodal | Trimodal |
|-----------------------------------|---|--|---|
| Arranjo de empacotamento de |  |  |  |
| Densidade de empacotamento máxima | 74% | 84% | 95,7% |

Fonte: Adaptado de ZHU; FUH; LU, 2007

Quando se destaca os efeitos da distribuição granulométrica na escoabilidade de pós, é necessário ter um cuidado maior com as partículas finas, pois com a redução do tamanho da partícula a consequência direta é o aumento da sua área superficial, já que esta relação é inversamente proporcional. Deste modo, com uma área superficial maior, há um aumento das forças coesivas entre partículas, reduzindo a escoabilidade do pó (LUK, 2015). Através da Figura 18 estão exemplificadas diferentes distribuições granulométricas e o que esperar de cada uma, quando elas se afastam de uma distribuição gaussiana.

Figura 18 - Diferentes distribuições granulométricas e suas características



Fonte: Traduzido de TAN; WONG; DALGARNO, 2017

De acordo com Schmid et al (2014), os pós apropriados para o processo SLS devem apresentar tamanhos entre 20 e 80 μm . No entanto, não há um modelo ótimo de distribuição de tamanho de partícula para quantificar a qualidade da matéria-prima.

2.7 Extração do ligante e sinterização

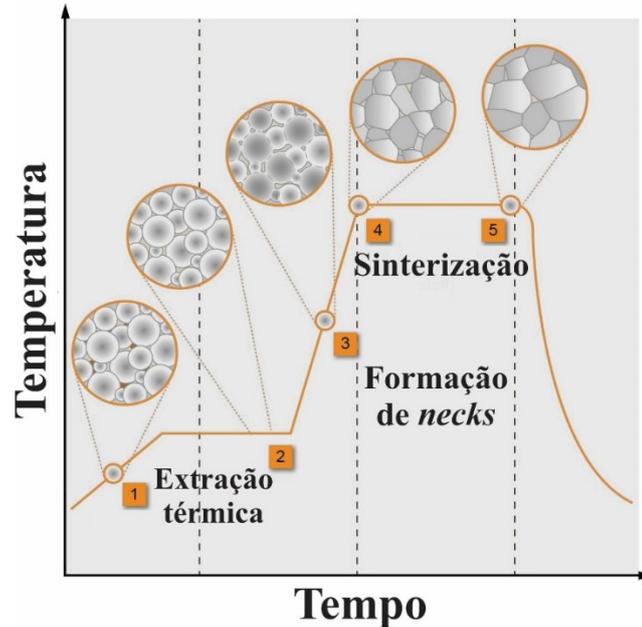
Após a fabricação das peças à verde é necessário um pós-processo de extração do ligante polimérico e a sinterização em uma peça metálica. A sinterização é um tratamento térmico de alta temperatura que densifica e aumenta a resistência das peças verdes, transferindo a resistência da peça, antes conferida pelo polímero, para as ligações metálicas, através de um processo de difusão em estado sólido. Esta etapa de pós-processamento é uma prática comum na produção industrial de moldagem de pós-metálicos por injeção (ZIAEE; CRANE, 2019).

Segundo Rahaman (2015), a sinterização é o transporte de matéria ativado termicamente, que tem como força motriz a diminuição da energia livre do sistema e tem como resultado uma diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume dos poros e alteração da geometria dos poros. O processo de sinterização é diretamente influenciado por parâmetros como energia livre superficial e energia livre de interface, de maneira geral, quanto menor a partícula melhor será sua sinterabilidade.

Já a extração do ligante é uma operação de duas etapas, onde esses sistemas normalmente requerem um aglutinante de duas fases. Uma fase é projetada para fácil remoção, enquanto a segunda fase (*backbone*) mantém a força da peça à verde até que as ligações de difusão se formem entre as partículas. Quando a primeira fase é removida, um espaço poroso interconectado é criado para permitir que a segunda fase escape sem gerar pressões internas que possam danificar as peças (BURKHARDT, 2020).

A extração térmica, catalítica ou com solvente são métodos comuns para o primeiro estágio, já a extração da segunda fase do ligante é comumente baseada na decomposição térmica e é realizada já no forno de sinterização (ZIAEE; CRANE, 2019). As etapas do processo de extração estão resumidas na Figura 19.

Figura 19 - Etapas do processo de extração do ligante e sinterização



Fonte: Adaptado de BURKHARDT, 2020

Um fluxo constante de gás de proteção garante que os resíduos de ligantes decompostos sejam removidos das amostras e transportados para fora do forno de sinterização através de uma tubulação e sistema de exaustão. As peças são aquecidas a uma temperatura próxima ao ponto de fusão do material, tendo como principal força motriz a redução da energia livre de superfície. Isso resulta em amostras densas com formas complexas e microestruturas com granulção fina e isotrópica (BURKHARDT, 2020).

2.7.1 Sistema ligante

De acordo com Bose (2015), nos processos de MIM, o sistema ligante tem como principal função ser o veículo usado para formar a matéria-prima, também é responsável pela capacidade da matéria-prima de ser moldada em formas complexas. Depois que a moldagem é concluída, o papel temporário do ligante é concluído. No entanto para que isso ocorra de maneira eficiente deve ser conferido ao sistema ligante propriedades reológicas apropriadas para

o processo de moldagem, o qual é função principal da fase polimérica. Assim, são escolhidos sistemas com baixa viscosidade e proporções na mistura com o pó metálico que variam de 40 a 60 vol%.

A remoção da primeira fase do sistema ligante por outros métodos é necessária para acelerar o processo de extração, já que usar um ligante (e não um sistema ligante) implicaria em extrair tudo sob a mesma condição de processamento, e para isso seriam necessárias taxas de aquecimento muito baixas, caso o contrário, poderia resultar na perda da integridade da forma ou destruição total da peça devido ao acúmulo de pressão interna.

A remoção da primeira fase do ligante também garante que a quantidade de polímero restante (*backbone*) atinja cerca 20 vol%, pois durante o aquecimento da peça até a temperatura de sinterização, a fase polimérica fundida exerce uma tensão capilar que mantém a forma da peça enquanto o ligante vai lentamente sendo removido pela evaporação do polímero. De modo que antes de todo o ligante ser removido, a temperatura seja alta o suficiente para que a formação dos *necks* de sinterização (ligação entre as partículas metálicas) comece a ocorrer, e que garanta a manutenção da forma para completar o processo de sinterização (BOSE, 2015).

Logo isto permite que, para os processos de manufatura aditiva indireta, possam ser explorados a utilização de somente um componente no “sistema ligante” (principalmente para *feedstocks* com partículas recobertas) (DECKERS et al., 2012; SHAHZAD et al., 2013; XIE et al., 2013; YAN et al., 2009a), pois a etapa de moldagem não necessariamente precisa depender da reologia do sistema ligante e sim que este apenas tenha como função unir as partículas metálicas durante a consolidação da camada, por exemplo, no caso da FLP-L (BEAMAN et al., 1997). Por consequência a etapa de extração pode se resumir a extração térmica no forno de sinterização.

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta os materiais e os diferentes métodos de análise e testes que foram realizados, bem como o equipamento utilizado para atingir os objetivos propostos no trabalho.

Como material estrutural foi utilizado o aço DIN 20MnCr5 atomizado a gás, da empresa Sandvik (Suécia). O polímero usado para recobrimento foi o polipropileno RP144 da Braskem (Brasil). Para caracterização das matérias primas e do *feedstock* foram feitos ensaios de DSC, MEV, distribuição de tamanho de partículas e ensaios de escoabilidade e densidade aparente. O equipamento de FLP utilizado foi a LASERFUNDE© 200, uma máquina de FLP-L de fabricação nacional da empresa Alkimat Tecnologia Ltda.

3.1 Materiais para recobrimento por dissolução precipitação

3.1.1 Caracterização do material estrutural – DIN 20MnCr5

A caracterização do pó de DIN 20MnCr5 se deu por MEV, o qual serviu principalmente para caracterizar a morfologia das partículas, quanto a sua esferoidicidade, já que é um fator importante na escoabilidade do pó e que pode ser eventualmente modificado pelo processo de recobrimento polimérico das partículas metálicas. O microscópio eletrônico de varredura utilizado para as análises foi o VEGA3 TESCAN.

Outra técnica de caracterização usada foi o DLS, utilizado para aferir a distribuição do tamanho de partículas, o tamanho médio visando comparar com a informação repassada pelo fornecedor, bem como obter uma análise mais detalhada para posterior comparação com as amostras recobertas. Os ensaios foram realizados em um CILAS 1190.

3.1.2 Caracterização do ligante – PP

A caracterização do ligante polimérico foi realizada por DSC, que é frequentemente utilizado na triagem de novos materiais para obter uma indicação inicial do intervalo de temperaturas recomendado (janela de sinterização) a ser usado no processo de FLP-L. Como já foi discutido anteriormente, conhecer a janela de sinterização dos materiais poliméricos no processo FLP-L compreende determinar, com base na curva de DSC, os picos de temperaturas de fusão e de cristalização.

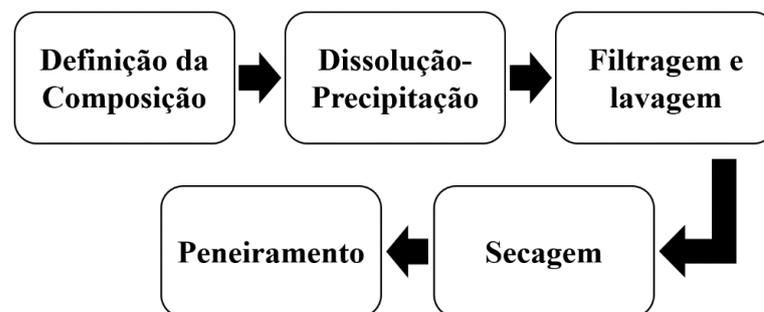
Em decorrência do material utilizado como ligante polimérico para o recobrimento das partículas metálicas se constituir de um PP em *pellets* foi conduzida uma rodada de dissolução-precipitação somente do PP sem as partículas metálicas, com o objetivo de obter um material homogêneo e em pó para avaliar se o processo de dissolução-precipitação poderia acarretar mudanças no polímero, como conferir uma baixa cristalinidade. As etapas do processo de dissolução-precipitação foram idênticas às descritas no próximo item “3.2 Preparação do *feedstock* por dissolução-precipitação”.

Assim, as medições de DSC para o PP foram realizadas para determinar o comportamento de fusão e cristalização do material. Os intervalos de temperaturas foram de 20 a 250 °C para aquecimento e de 250 a 20 °C para arrefecimento. As taxas de aquecimento e resfriamento foram 10 °C/min.

3.2 Preparação do *feedstock* por dissolução-precipitação

O processo de dissolução-precipitação para preparação dos *feedstocks* compósitos de 20MnCr5/PP ocorreu seguindo as cinco etapas gerais ilustradas na Figura 20: (1) Definição da composição a ser processada, que envolve planejamento e separação das matérias primas; (2) Dissolução-precipitação, onde as matérias primas são processadas em um reator – neste trabalho utilizou-se um reator de aço inoxidável; (3) Filtragem e lavagem da massa compósita após o término da etapa (2) para remover o solvente, que ocorreu em ambiente externo ao reator; (4) Secagem do pó fabricado; (5) Peneiramento do pó visando sua preparação na granulometria desejada, para o uso no processo FLP-L.

Figura 20 - Esquema da cadeia de preparação de *feedstock* pelo método de dissolução-precipitação

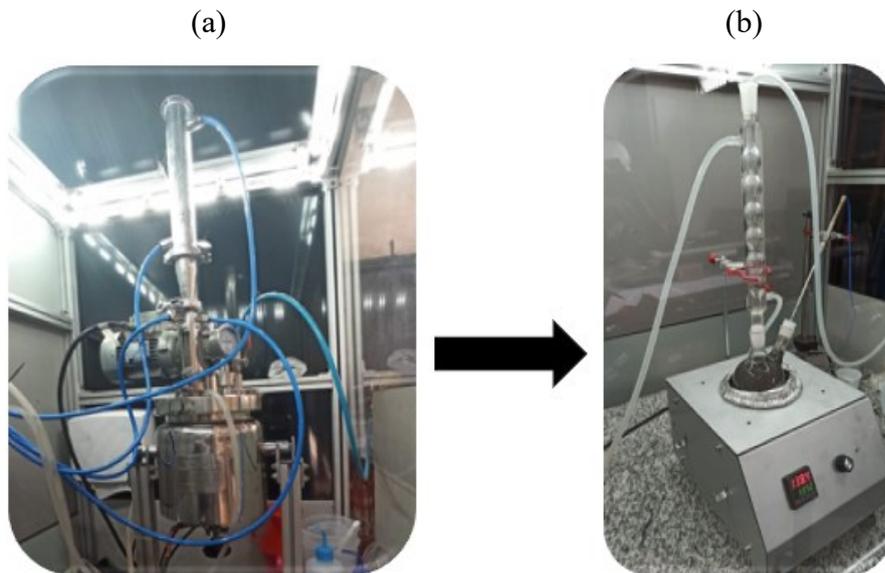


Fonte: AUTOR

Para melhor ilustrar o processo, as imagens utilizadas neste capítulo se referem ao emprego de um reator experimental/laboratorial de menor escala, confeccionado a partir de

vidrarias de laboratório, já que o reator de aço inoxidável utilizado na fabricação do pó composto deste trabalho é totalmente fechado e não permite a visualização em seu interior. O reator laboratorial foi montado com um aquecedor elétrico e um balão de vidro de 500 ml conforme na Figura 21.

Figura 21 - Reatores para dissolução-precipitação. (a) reator de aço inoxidável utilizado na pesquisa. (b) reator laboratorial utilizado para ilustrar as etapas do processo.



Fonte: AUTOR

Como já mencionado anteriormente a primeira etapa do processo consiste em elevar o solvente até 115 °C a uma taxa de 10 °C/min, temperatura acima da T_c do PP para poder dissolver os pellets. Em seguida são adicionados o PP e o pó de 20MnCr5 no reator, os quais podem ser vistos na Figura 22. A solução é levada até 135 °C e mantida em agitação com fluxo de gás N_2 . Nesta etapa é importante manter o condensador refrigerado para que não haja perdas de solvente por evaporação que possam alterar a concentração da solução.

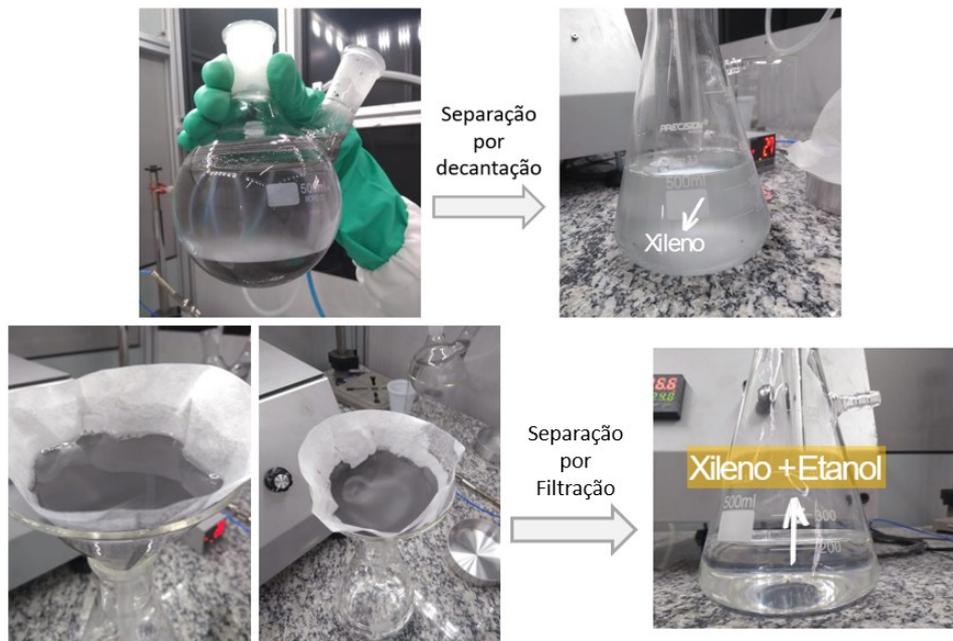
Figura 22 - Materiais utilizados no processo de dissolução-precipitação



Fonte: AUTOR

Após esta etapa a solução é então resfriada a uma taxa de 2 °C/min e mantido por 30 minutos em 60 °C para ocorrer a inversão de fases e iniciar o recobrimento das partículas metálicas. Finalmente é resfriada até temperatura ambiente e a agitação é desligada. A solução é mantida em repouso por 15 minutos para que decante totalmente e é feita primeira separação da maior parte do solvente, o qual pode ser reaproveitado para reação futuras sem perda de qualidade. O restante da mistura, que já se trata do pó recoberto, é levado para realizar uma lavagem com álcool etílico para remover o restante do solvente e então é filtrado. Estas etapas de preparação do *feedstock* estão ilustrados na Figura 23.

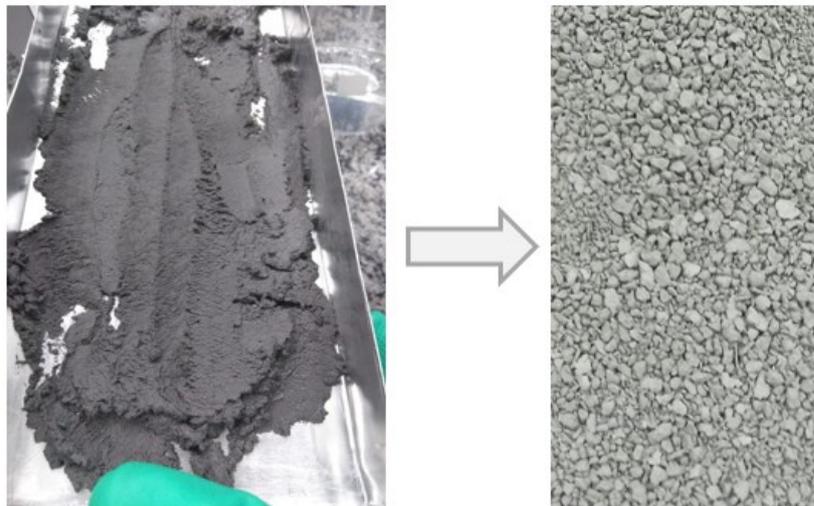
Figura 23 - Etapas de separação por decantação e posterior lavagem e separação por filtração.



Fonte: AUTOR

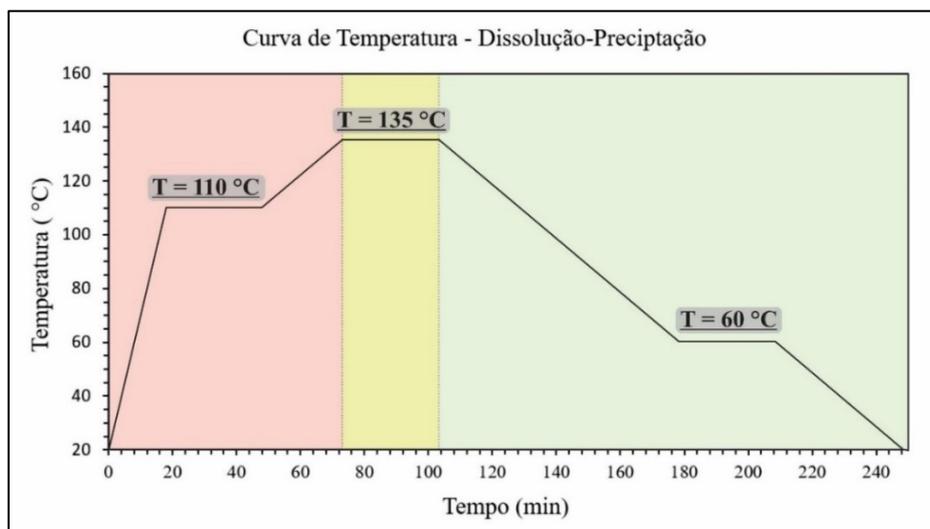
Como última etapa antes do peneiramento, a secagem do pó é realizada em temperatura ambiente por 24 horas. Após a filtragem o material, sai com aspecto de uma lama que é espalhada em um recipiente para realizar a secagem (Figura 24). Após este período o material se encontra pedaços relativamente grandes, que são cominuídos com auxílio de um pistilo, até que seja possível realizar o peneiramento em malha de 106 μm de abertura. A curva de aquecimento do processo ilustrada na Figura 25.

Figura 24 - Etapa de secagem após o processo dissolução-precipitação.



Fonte: AUTOR

Figura 25 - Curva de temperatura do processo de dissolução-precipitação



Fonte: AUTOR

3.2.1 Reator para dissolução-precipitação

O reator utilizado na preparação do *feedstock* consiste em um vaso de pressão vertical, construído em Aço inoxidável AISI 316L e que possui uma camisa construída em Aço inoxidável AISI 304. Possui um sistema de troca térmica do tipo a seco (sem utilização de fluido térmico) com aquecimento através de resistência elétrica. O sistema de agitação é acionado por moto-reductor elétrico e castelo de agitação com selo mecânico com camisa de resfriamento e eixo sem mancal de fundo. A geometria do agitador é composta por uma pá em “U” (Figura 26).

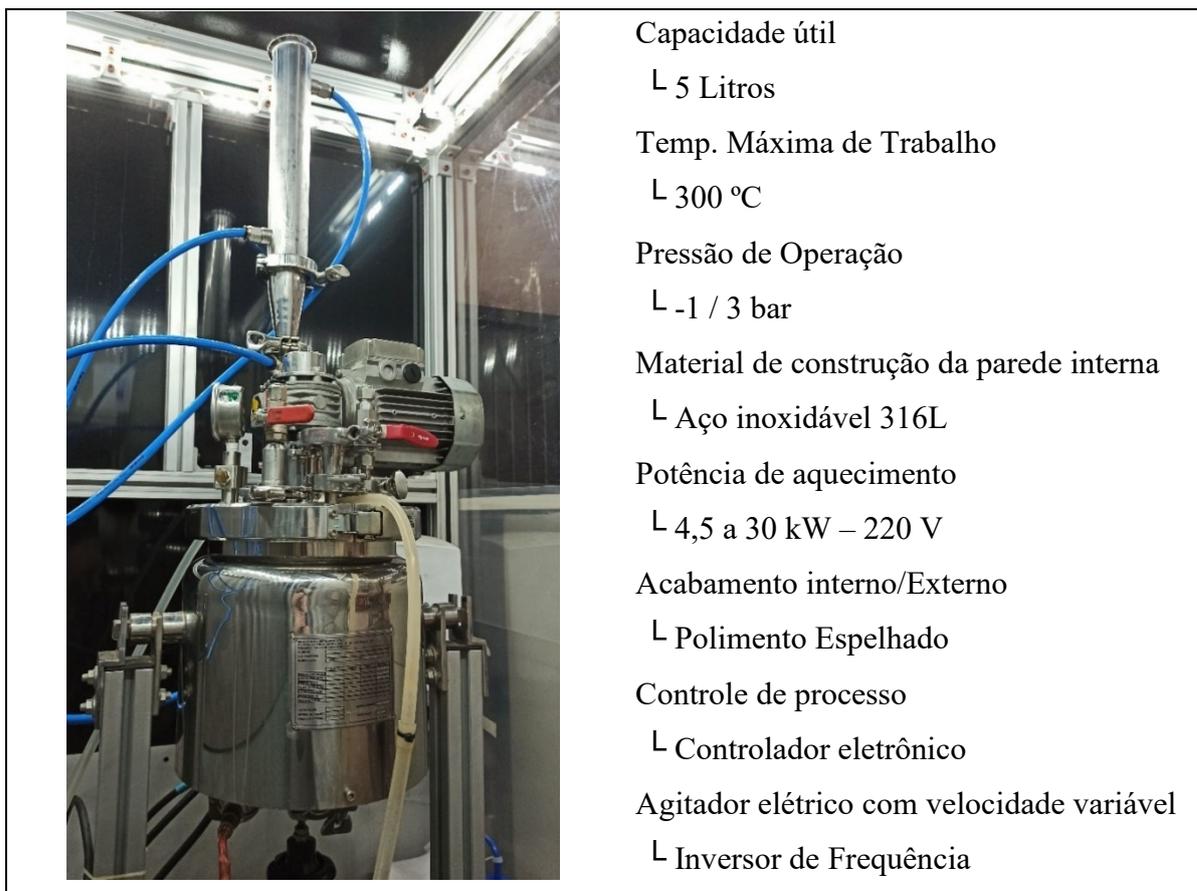
Figura 26 - Pá em "U" utilizada no reator



Fonte: AUTOR

Acoplados a tampa do reator estão uma coluna de condensação com visor de quartzo e com resfriamento em dois pontos (para evitar a perda de solvente por evaporação), um manômetro, uma entrada de gás N₂ e um bocal para inserir o material no reator (Figura 27). Ao fim do processo, o material é extraído pela parte inferior do reator onde se encontra um bocal com fechamento cônico. O resfriamento das partes é realizado por um *chiller* que mantém o fluido de refrigeração a 18 °C.

Figura 27 – Descrição do Reator de dissolução-precipitação



Fonte: AUTOR

3.2.2 Composições para recobrimento de 20MnCr5 + PP

A ideia inicial foi estudar a influência do teor de polímero na densificação do compósito, constituído de um alto teor de carga metálica (peça à verde fabricado por FLP-L), considerando que em etapas posteriores o polímero seria removido e tendo como hipótese que quanto menos vazios deixados pelo polímero na peça à verde, mais fácil seria a posterior etapa de sinterização das partículas metálicas. No entanto, vale ressaltar que o responsável por garantir a resistência mecânica da peça à verde (mesmo que uma resistência somente para manuseio) é o polímero, logo, existe um volume mínimo de polímero necessário para garantir a integridade da peça à verde antes e durante a etapa de sinterização.

Outro mecanismo afetado pelo volume de polímero no compósito é o de densificação do compósito durante o processo de FLP-L. Ao fundir o polímero, este tem como objetivo principal agir como um ligante entre as partículas metálicas formando a peça à verde e a densificação do compósito ocorre basicamente em decorrência da escoabilidade do pó e, portanto,

da sua densidade aparente, já que não são aplicadas forças de compactação durante o processo. No entanto, caso tenha elevado volume de polímero pode-se identificar um segundo mecanismo de densificação do compósito, onde ao fundir o polímero este age como um lubrificante permitindo o rearranjo das partículas metálicas, fechando vazios e aumentando o empacotamento das partículas. Deste modo foram estabelecidas para o estudo, composições que variam de 40 a 20% em volume de polímero, detalhadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições de recobrimento pelo método de dissolução-precipitação investigadas neste trabalho

| % de PP no compósito | | Quantidades na mistura | | | | $\rho_{\text{compósito}}$ (g/cm ³) |
|----------------------|------------|------------------------|----|-----------|------------|---|
| | | Sólidos (g) | | | Líqu. (ml) | |
| % volume | % em massa | 20MnCr5 | PP | Compatib. | Solvente | |
| 40 | 6,98 | 799,60 | 57 | 3 | 2000 | 5,16 |
| 30 | 4,60 | 1244,35 | 57 | 3 | 2000 | 5,87 |
| 20 | 2,74 | 2129,78 | 57 | 3 | 2000 | 6,58 |

Fonte: AUTOR

3.2.3 Caracterização das composições de *feedstock*

Para avaliar a efetividade e a morfologia do recobrimento nas partículas metálicas, bem como analisar se o recobrimento alterou a esferoidicidade das partículas metálicas, o *feedstock* foi caracterizado por microscopia eletrônica utilizando o sensor de elétrons retroespalhados (BSE, na sigla em inglês), que permite obter um contraste de composição entre o material metálico e o recobrimento polimérico (BRANDON; KAPLAN, 2008).

Já as análises de DSC foram realizadas para confirmar se houve ou não mudanças microestruturais no ligante que alterassem suas características, como por exemplo cristalinidade, o que teria impacto direto na hora de fabricar as peças por FLP-L, alterando a janela de sinterização.

As medidas de densidade aparente e escoabilidade foram feitas com o auxílio de um Funil de Hall de acordo com as normas técnicas da ASTM “B212 - *Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel*” e “B213 - *Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel*”.

Como mencionado anteriormente, é desejado que a densidade aparente dos pós de manufatura aditiva seja elevada, pois não há nenhuma força externa de compactação sendo aplicada durante o processo e grande parte da densificação ocorre durante o espalhamento do pó na área de fabricação, devido a escoabilidade do pó.

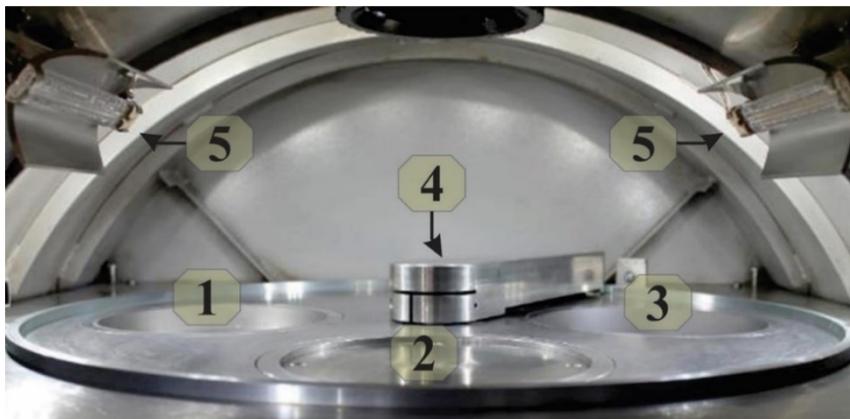
3.3 Investigação do desempenho do *feedstock* em FLP-L

Tendo caracterizado o *feedstock* quanto as suas propriedades reológicas, principalmente quanto a densidade aparente e morfologia de partícula, o melhor caso foi escolhido para realizar uma investigação do seu desempenho na manufatura aditiva. Para tanto foi realizado um DOE (*Design of Experiment*) e analisado seus resultados.

3.3.1 Equipamento de FLP-L

Neste trabalho, as amostras foram produzidas em um equipamento de FLP-L, modelo LaserFunde© 200 desenvolvido pela Alkimat Tecnologia Ltda. O equipamento possui um laser de fibra de Nd:YAG com potência de 200 W, entregue através de um cabeçote de varredura de até 3000 mm/s, com espelhos galvanométricos e lente óptica *F-theta*, resultando em um diâmetro focal do feixe laser de aproximadamente 0,08 mm. O equipamento se diferencia dos demais por adotar uma área de trabalho circular, composta por três cilindros e um braço espalhador com movimento circular, onde a principal vantagem desta arquitetura é eliminar o tempo de morto de fabricação presente em máquinas com área de trabalho linear, onde é necessário esperar o espalhador depositar o pó na área de fabricação de voltar para a posição inicial.

Figura 28 – Área de trabalho da máquina LASERFUNDE© 200. 1) cilindro de armazenamento; 2) cilindro de fabricação; 3) cilindro de descarte; 4) espalhador; 5) lâmpadas de aquecimento.



Fonte: Reproduzido com permissão de Alkimat Tecnologia Ltda.

A área de trabalho na LASERFUNDE© 200 (Figura 28) inclui o cilindro de armazenamento (1), o cilindro de fabricação (2), o cilindro de descarte de excesso de pó (3) e um braço rotativo que espalha o pó de uma plataforma para a outra (4). Dois aquecedores infravermelhos (5) são utilizados para pré-aquecer o pó na plataforma construção e tanto o cilindro de armazenamento como o de fabricação possuem aquecimento por resistências. Ambos os sistemas de aquecimento, lâmpadas e resistências, são programáveis e monitorados em tempo real por um termopar em cada resistência e um sensor de temperatura de infravermelho apontado na área de fabricação.

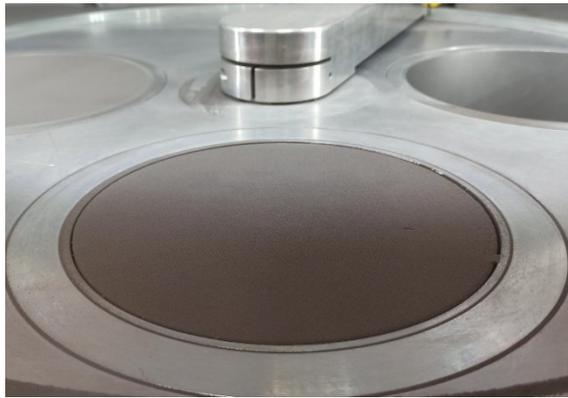
3.3.2 Parâmetros de processo

Com o intuito de estabelecer os melhores parâmetros de fabricação na FLP-L, visando obter uma peça à verde suficientemente densa, foi realizado um DOE. Os dados foram tratados estatisticamente por uma análise fatorial exploratória da forma 3^2 , onde foram explorados a potência do laser e a velocidade de varredura, cada fator com três níveis de variação mostrados na Tabela 4. Demais parâmetros como distância entre linhas, espessura de camada e temperatura de pré-aquecimento foram mantidos constantes (Tabela 5). A temperatura de pré-aquecimento inicialmente planejada para os experimentos (120 °C) foi definida após ensaios de DSC para determinar a janela de sinterização.

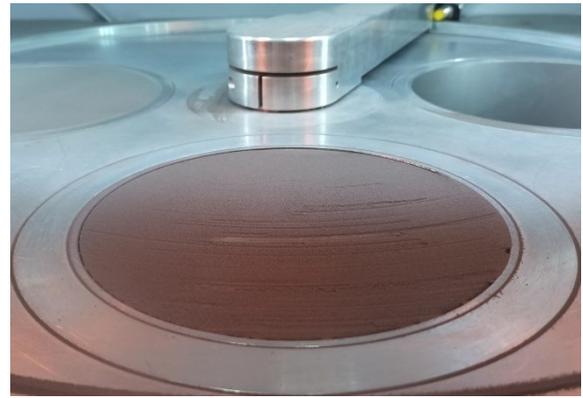
No entanto, ensaios preliminares de fabricação das amostras revelaram a impossibilidade de utilizar esta temperatura de pré-aquecimento, evidenciando ser esta muito elevada. O

feedstock recoberto se comportou de maneira imprevista ao tentar aquecer a 120 °C, já a 90 °C o pó composto perdeu escoabilidade se aglomerando e impossibilitando o espalhamento de uma camada fina e uniforme na área de fabricação. Ao levar a temperaturas ainda maiores o polímero do *feedstock* fundiu e ao resfriar a cama de pó solidificou em pedaços, não se comportando mais como um *feedstock* em pó (Figura 29).

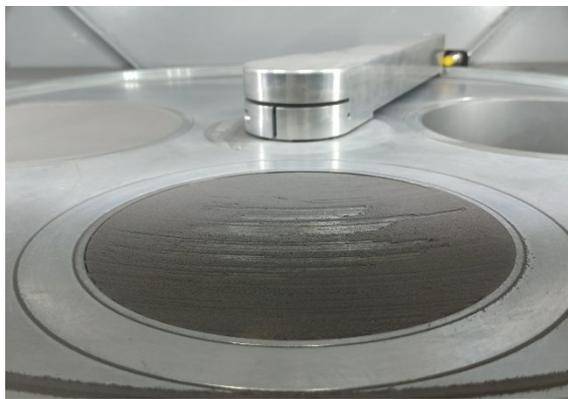
Figura 29 - Espalhamento do pó em diferentes temperaturas de pré-aquecimento. (a) 70°C; (b) 90°C; (c) 110 °C; (d) 120°C.



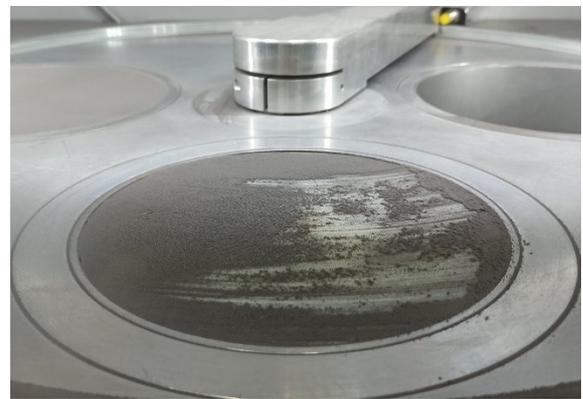
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: AUTOR

Uma hipótese é que ao recobrir as partículas metálicas, não esteja ocorrendo a devida cristalização do polímero, já que através dos ensaios de DSC é possível comprovar a possibilidade de produzir um pó polimérico de PP por dissolução-precipitação com elevada cristalinidade. Portanto, foi estabelecida uma temperatura de pré-aquecimento de 70 °C

Tabela 4 – Combinações a serem exploradas no processo de FLP-L

| Combinação | Potência do Laser (W) | Vel. de varredura (mm/s) | Amostras |
|------------|-----------------------|--------------------------|----------|
| 1 | 30 | 2000 | 3 |
| 2 | | 2500 | 3 |
| 3 | | 3000 | 3 |
| 4 | 35 | 2000 | 3 |
| 5 | | 2500 | 3 |
| 6 | | 3000 | 3 |
| 7 | 40 | 2000 | 3 |
| 8 | | 2500 | 3 |
| 9 | | 3000 | 3 |

Fonte: AUTOR

Tabela 5 – Parâmetros de máquina que serão estudados.

| Dist. entre linhas (mm) | Esp. de camada (mm) | Temp. pré-aquecimento (°C) |
|----------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 0,08 | 0,1 | 70 |

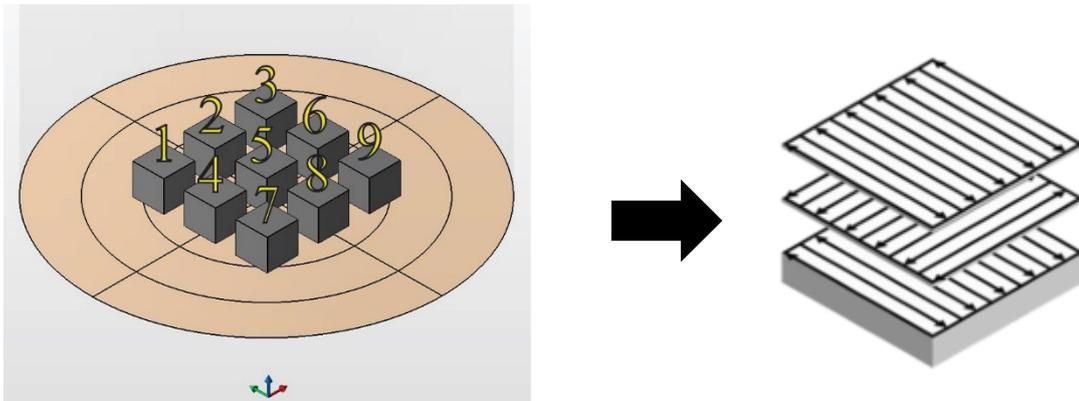
Fonte: AUTOR

3.3.3 Geometria de fabricação e estratégia de preenchimento

Após a escolha dos parâmetros foi definido um corpo de prova com uma geometria cúbica com arestas de 15 mm com o principal objetivo de realizar as medições de densidade geométrica e análise dimensional após o processo de sinterização. Para a estratégia de preenchimento foi adotada neste trabalho, um padrão paralelo bidirecional, alternado em 90° a cada camada (Figura 30), para garantir uma distribuição mais homogênea do escaneamento ao longo da peça.

A disposição das amostras na área de fabricação está ilustrada na Figura 30 e numerada de acordo com a Tabela 4. Ao todo foram feitas três impressões com nove amostras cada.

Figura 30 - Disposição das amostras na base de fabricação e estratégia de varredura



Fonte: AUTOR

3.3.4 Caracterização das amostras fabricados FLP-L (peças à verde)

As amostras (peças à verde) foram caracterizadas por microscopia eletrônica para analisar a microestrutura formada após o processo de manufatura aditiva e avaliadas quanto a sua densidade. As medições geométricas foram realizadas com um paquímetro digital com escala de 200 mm e visor com duas casas após a vírgula e as massas foram aferidas com uma balança analítica Mettler Toledo XS205DU. Para cada medida foram feitas três medições e calculada a média e o desvio padrão. A partir desses dados foi calculada a densidade geométrica das amostras.

3.4 Caracterização das amostras após extração do ligante polimérico e sinterização

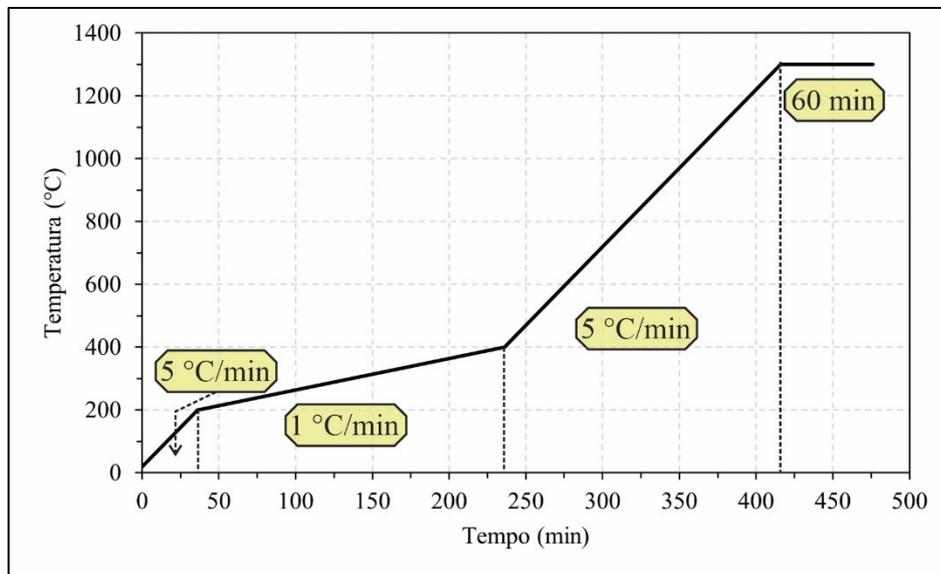
Após a produção das amostras por FLP-L, estas foram levadas a um forno de sinterização de escala laboratorial, para realizar a etapa de extração do ligante polimérico, seguido da sinterização, nas dependências do LabMat (UFSC).

Através de testes preliminares, foi realizado um primeiro ciclo de extração e sinterização, onde verificou-se qualitativamente a viabilidade de extrair o PP e sinterizar as partículas de aço DIN 20MnCr5. Assim, foi estabelecido uma rampa de aquecimento (Figura 31) de 20 a 200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, seguido do início da etapa de extração de 200 a 450 °C, a 1 °C/min. Por fim aquecimento até a temperatura de sinterização, definida em 1300 °C, a uma taxa de 5 °C/min. Antes e durante a etapa de extração (20 a 450 °C) foi utilizado gás hidrogênio (H₂) para auxiliar na extração do polímero, já de etapa de sinterização (450 a

1300 °C) foi utilizado uma mistura de H₂ e argônio (Ar) na proporção de 5 e 95%, respectivamente.

Todas as três amostras de cada combinação foram sinterizadas e ao final do ciclo foram caracterizadas através da medição da densidade geométrica, as medições seguiram o mesmo padrão adotado no item “3.3.4 Caracterização das amostras fabricados FLP-L (peças à verde)” e a microestrutura analisada por microscopia eletrônica de varredura. Além das medições de densidade as medidas geométricas de cada amostra foram utilizadas para comparar com os dados obtidos das amostras à verde e calcular a retração ocorrida durante a sinterização.

Figura 31 - Rampa de aquecimento do processo de extração do ligante e sinterização



Fonte: AUTOR

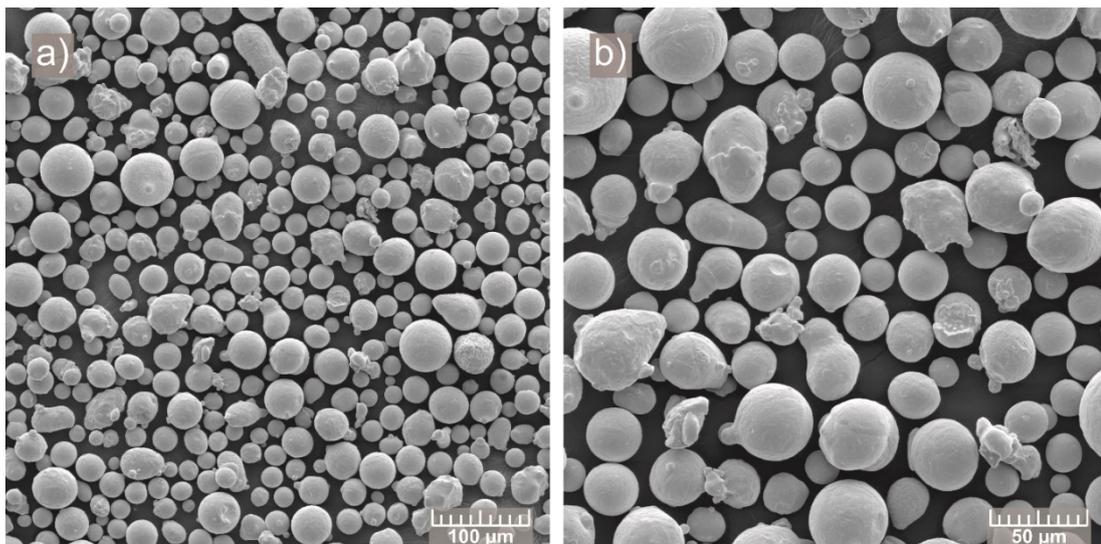
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais para dissolução-precipitação

4.1.1 Aço DIN 20MnCr5

A Figura 32 mostra as imagens obtidas por MEV do aço DIN 20MnCr5 da empresa Sandvik. É possível observar alta esferoidicidade das partículas, propriedade característica de pós-metálicos obtidos por atomização a gás, com a ocorrência de algumas partículas irregulares ou a presença de “partículas satélites”.

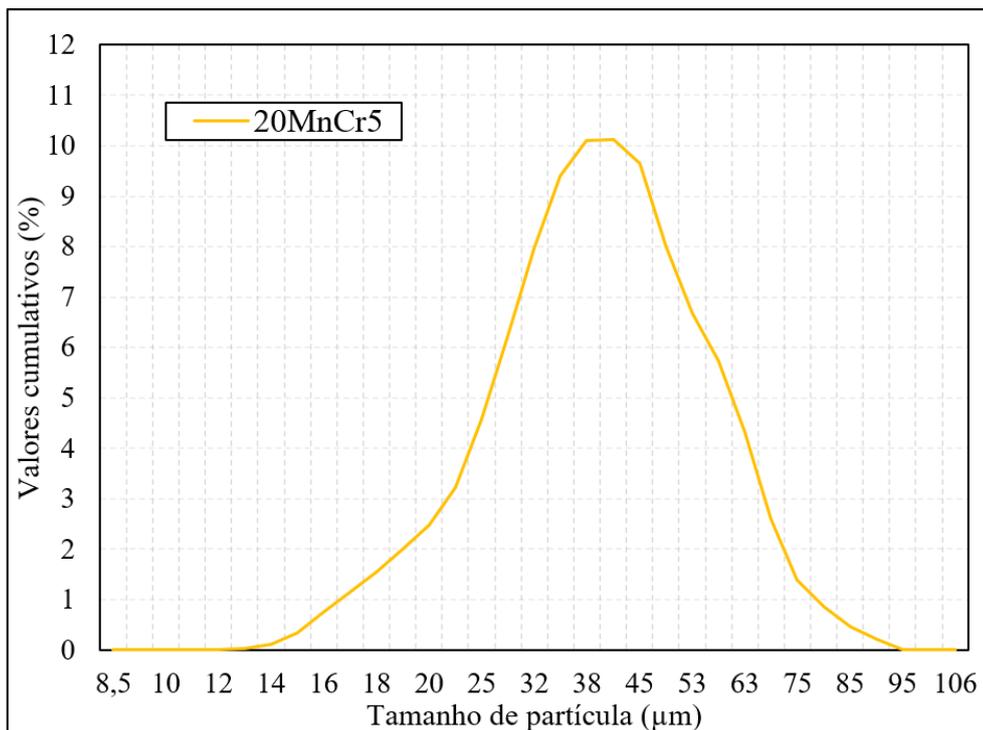
Figura 32 – Imagens obtidas por MEV do aço DIN 20MnCr5 com aumento de a) 500x e b) 1000x.



Fonte: AUTOR

O resultado da distribuição de tamanho de partícula pode ser visto na Figura 33, onde é observado uma curva gaussiana com tamanho médio de partícula de 38,64 μm . Outros valores da distribuição podem ser vistos na Tabela 6, como D90 de 57,23 μm e um D10 de 22,56 μm . Em ensaio utilizando funil de hall constatou-se que a densidade aparente (ρ_{aparente}) do pó de 20MnCr5 é de 4,38 g/cm^3 .

Figura 33 - Distribuição de tamanho de partículas do pó de 20MnCr5.



Fonte: AUTOR

Tabela 6 – Tabela de distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio do pó de 20MnCr5

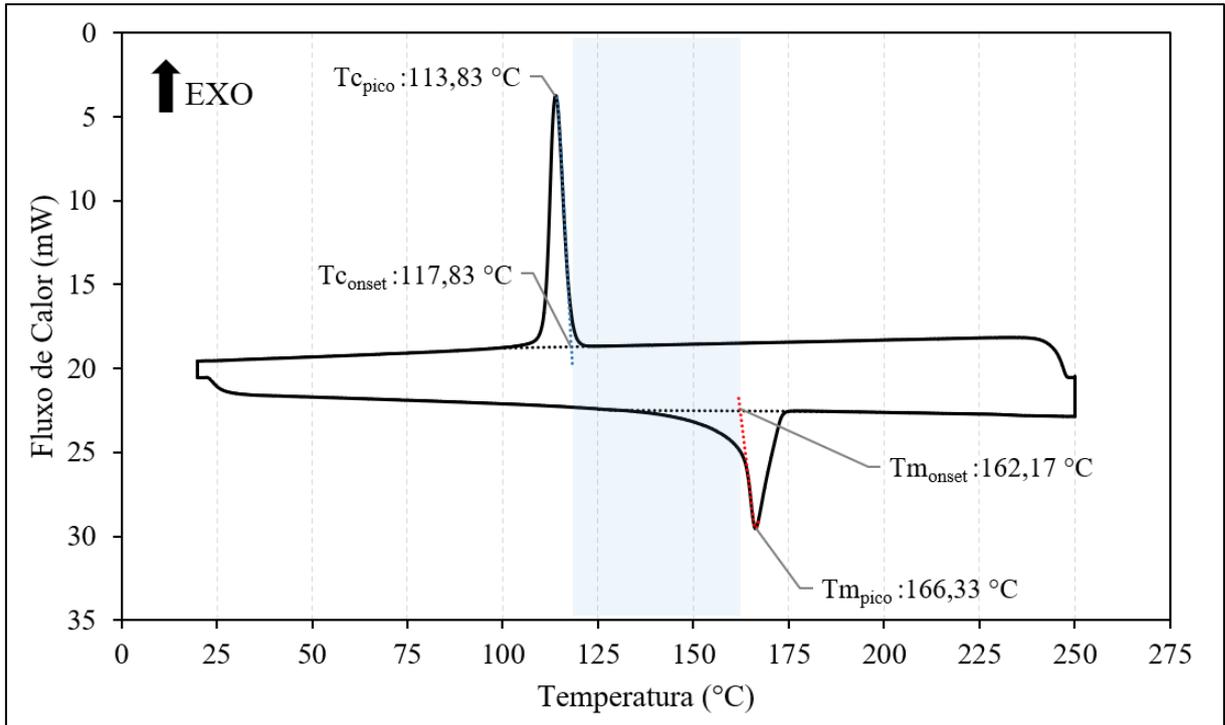
| 20MnCr5 | |
|--------------------|-------|
| D10 (µm) | 22,56 |
| D50 (µm) | 36,89 |
| D90 (µm) | 57,23 |
| Tamanho médio (µm) | 38,64 |

Fonte: AUTOR

4.1.2 Caracterização do PP por DSC

A caracterização por DSC do PP (Figura 34) mostrou picos de cristalização e fusão bem definidos, característicos de sistemas cristalinos, onde a $T_{c_{onset}}$ foi de 117,83 °C e a $T_{m_{onset}}$ de 162,17 °C, o que indica uma ampla janela de sinterização com um intervalo de 44,34 °C e mostrando que o sistema polimérico possui potencial para o uso em FLP-L.

Figura 34 - Curva de DSC do PP produzido por dissolução-precipitação



Fonte: AUTOR

4.2 Recobrimento das partículas de 20MnCr5 com PP por dissolução-precipitação

4.2.1 Análise por MEV das composições de recobrimento do 20MnCr5 + PP

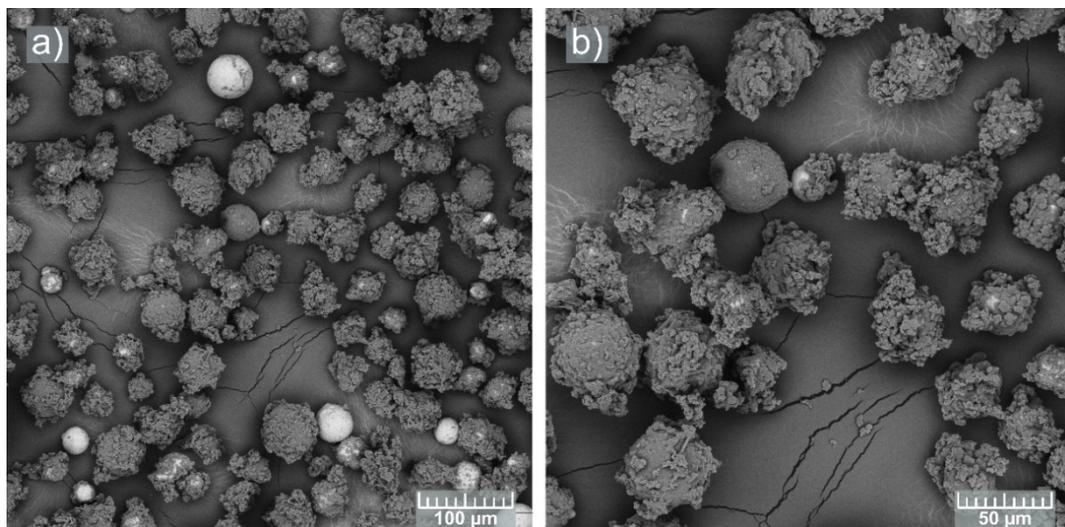
Através da Figura 35 é possível observar que para todas as composições testadas as partículas metálicas foram recobertas com PP, tendo apenas uma pequena parte da sua superfície exposta sem recobrimento. Para todas as composições, também foi observado a presença de “grumos” de polímero que se aderem à superfície da partícula já recobertas e estão mais presentes nas composições com 40 e 30 vol%, como pode ser visto nas Figura 35a a Figura 35e. À medida que diminui o volume de PP na composição, esta característica não se torna tão presente (Figura 35d e Figura 35f).

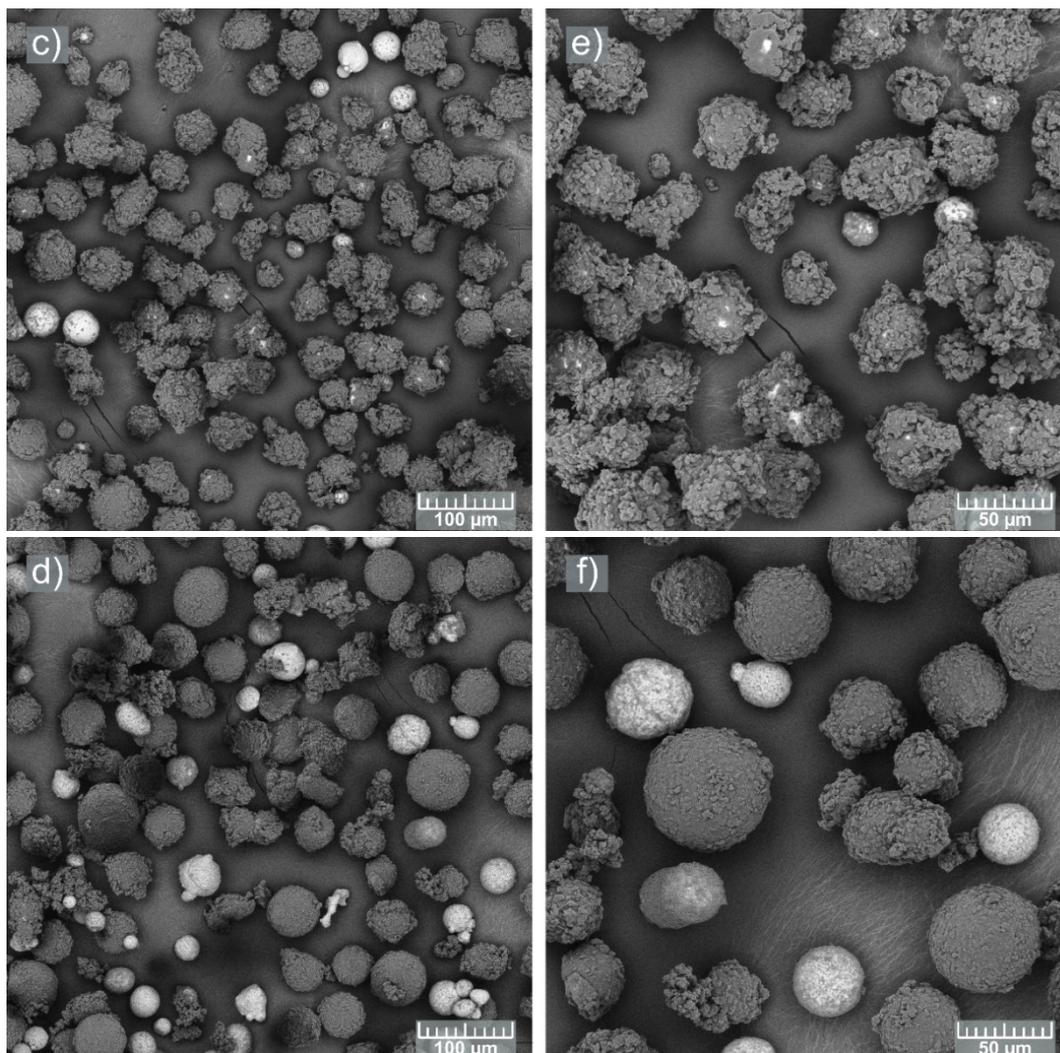
De maneira geral, as partículas recobertas ainda mantiveram certa esfericidade das partículas originais de DIN 20MnCr5, sendo o melhor caso a composição com 20 vol% de PP. Este formato de partícula é importante para processo de FLP-L, já que a densidade aparente do pó está diretamente relacionada à escoabilidade do pó e uma melhor escoabilidade irá proporcionar um maior empacotamento das partículas dentro da área de fabricação. Quanto ao fator de forma, partículas esféricas possuem um melhor empacotamento se comparado com

partículas com formatos irregulares, o que se traduz em uma densidade aparente mais elevada e por consequência são mais desejadas. No entanto, os grumos observados na Figura 35, ao redor das partículas, atuam de maneira contrária na escoabilidade e densidade aparente dos pós, pois conforme mencionado por Luk (2015), as partículas angulares tendem a se entrelaçar, criando assim mais atrito, diminuindo o movimento livre. Outro aspecto negativo é que os grumos acabam por afastar uma partícula da outra, diminuindo o empacotamento.

A partir da Figura 35 é possível observar que, para todas as composições, há partículas parcialmente recobertas. Isto fica evidente através da utilização do sensor de elétron retroespalhados, que ressalta a o contraste de composição entre as partículas. Ao final do processo de dissolução-precipitação foi observado que há uma certa quantidade de material que fica aderida nas paredes do reator, o que, em conjunto com a Figura 35, pode indicar que estas partículas não participaram do processo de recobrimento.

Figura 35 – Imagens obtidas por MEV das partículas recobertas utilizando o sensor BSE com aumentos de: 40 vol% de PP a) 500x e b) 1000x; 30 vol% de PP c) 500x e d) 1000x; 20 vol% de PP e) 500x e f) 1000x



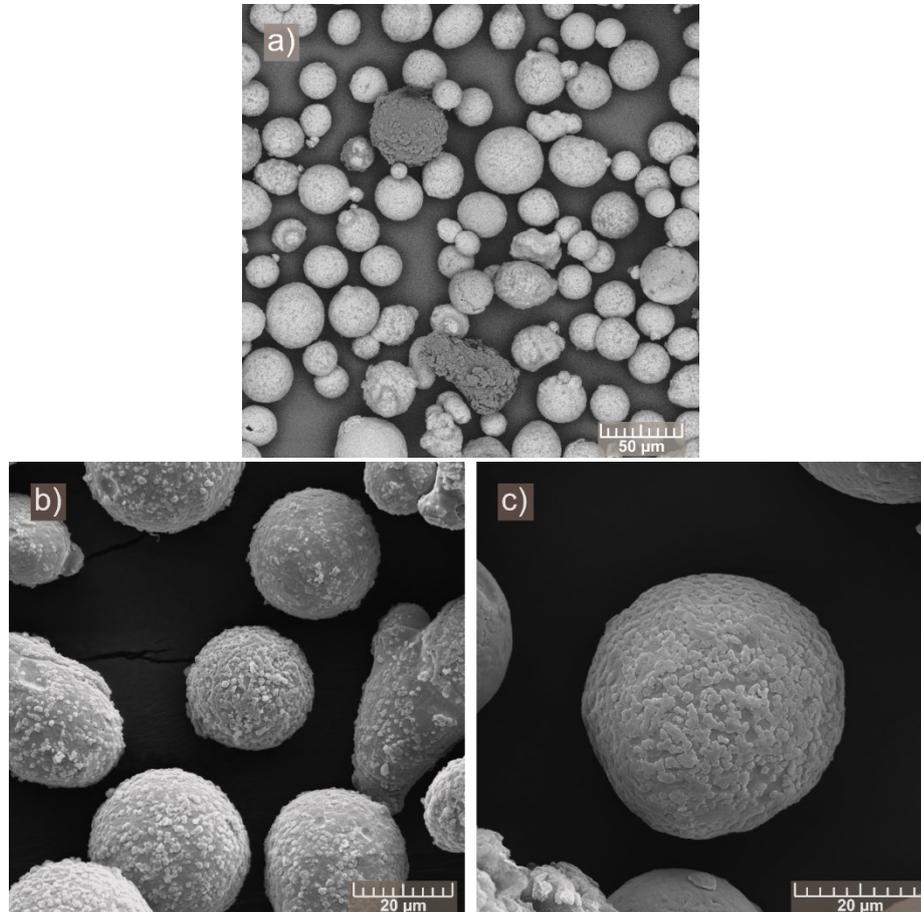


Fonte: AUTOR

A Figura 36 mostra microscopias realizadas com as partículas que se aderem nas paredes do reator, as quais foram coletadas para análise, onde é possível observar uma homogeneidade entre estas partículas na Figura 36a (sensor BSE), junto com uma parcela pequena de partículas que tiveram seu recobrimento bem realizado. Estas partículas foram coletadas do processo de recobrimento realizado com 20 vol% de PP.

No entanto, o que pode demonstrar uma falha de processo, em que não foi possível realizar um recobrimento efetivo de todas as partículas, também ajuda a compreender como de fato se inicia e evolui o recobrimento. Ao analisar as Figura 36b e Figura 36c, observar-se que o recobrimento se dá com a nucleação de diversos pontos de solidificação do polímero sobre a partícula metálica que formam um sítio propício para o crescimento do recobrimento sobre a partícula, em concordância com a teoria do mecanismo de nucleação e crescimento abordado no item “2.4.1 Dissolução-precipitação”.

Figura 36 - Partículas parcialmente recobertas indicando o mecanismo de recobrimento por nucleação. Imagens obtidas por MEV com sensor BSE, com aumentos de a) 1000x; e com sensor de elétrons secundários, com aumentos b) 3000x e c) 4000x.



Fonte: AUTOR

4.2.2 Caracterização do *feedstock* composto

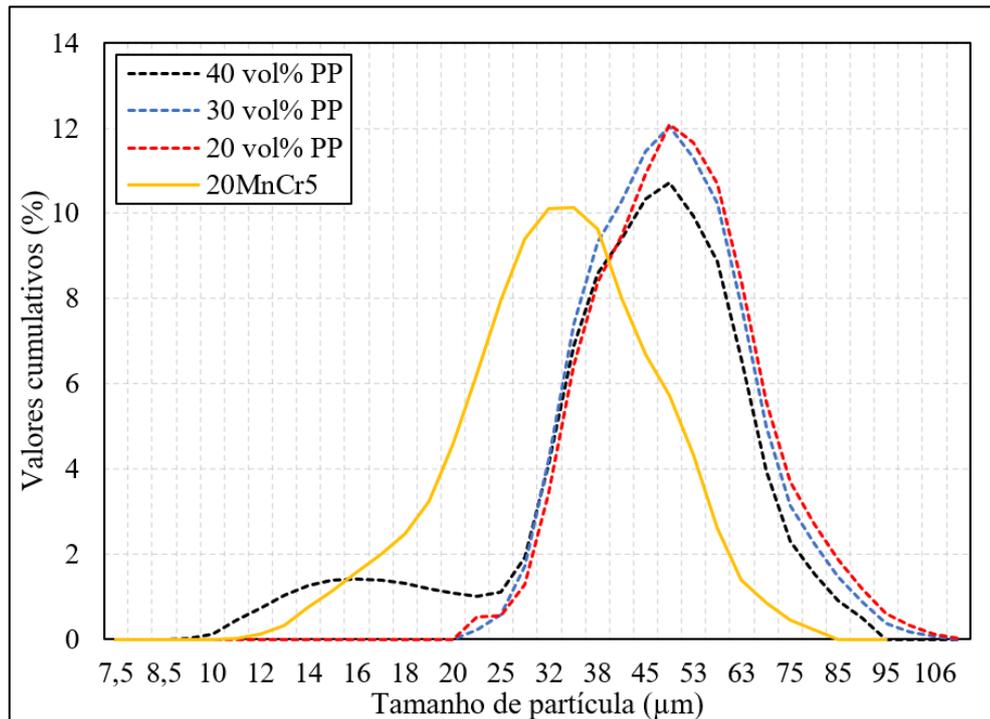
O primeiro ensaio foi o de distribuição de tamanho de partículas. Os resultados estão reunidos na Figura 37 e na Tabela 7. Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio para os pós recobertos por dissolução-precipitação em comparação com o pó precursor de 20MnCr5.

Para os três casos as distribuições são muito semelhantes, apenas a composição com 40 vol% PP apresentou um volume de partículas finas entre 10 e 20 µm, não evidenciada nas demais composições, que pode estar relacionado com o excesso de polímero na partícula e consequente formação de grumos poliméricos, como já mencionado anteriormente. Uma baixa resistência mecânica destes elementos faz com que, durante o manuseio e utilização do

feedstock, origine um particulado polimérico fino que provém do desprendimento da partícula compósita original, e que podem inclusive prejudicar a escoabilidade do *feedstock*.

Como pode ser observado nas Figura 35a e Figura 35b (Pg.53) a composição 40 vol% PP é a que mais apresenta grumos ao redor da partícula, logo nesta composição fica mais evidente a ocorrência deste particulado na Figura 37.

Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio para os pós recobertos por dissolução-precipitação em comparação com o pó precursor de 20MnCr5.



Fonte: AUTOR

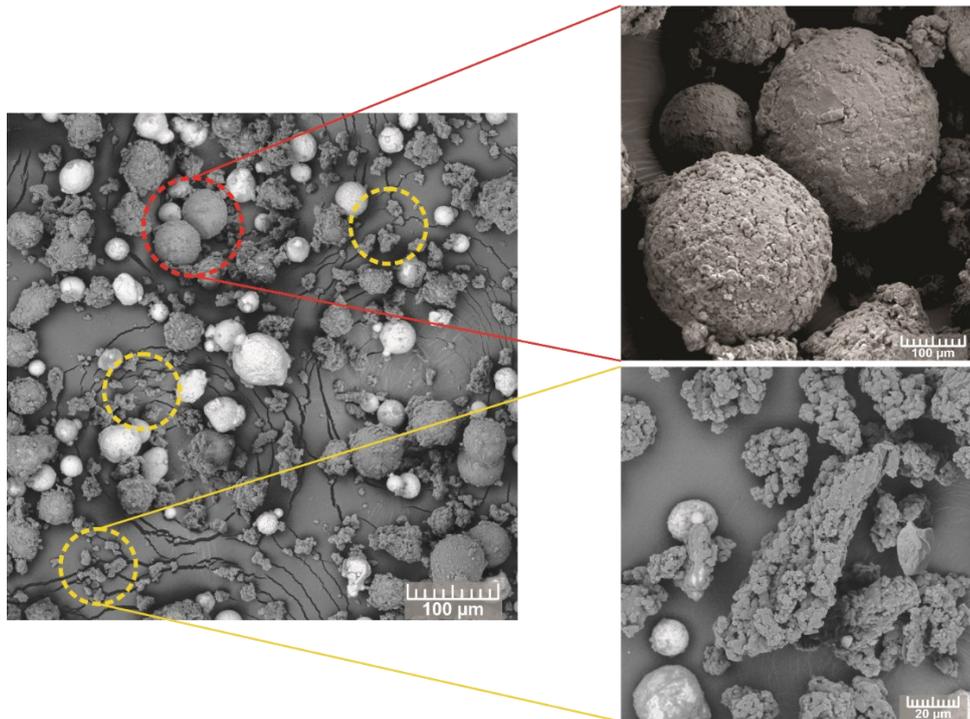
Tabela 7 – Tabela de distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio das composições feitas por dissolução-precipitação

| | 20MnCr5 | 40 vol% PP | 30 vol% PP | 20 vol% PP |
|--------------------|---------|------------|------------|------------|
| D10 (µm) | 22,56 | 21,85 | 32,02 | 32,65 |
| D50 (µm) | 36,89 | 42,91 | 45,74 | 47,11 |
| D90 (µm) | 57,23 | 62,34 | 65,91 | 68,06 |
| Tamanho médio (µm) | 38,64 | 43,1 | 47,51 | 48,9 |

Fonte: AUTOR

Na Figura 38, a composição 40 vol% PP foi submetida a um processo de tamboreamento, onde o *feedstock* foi mantido em rotação em um moinho (sem esferas de moagem) por 4 horas para simular uma utilização prolongada. Após análise no MEV é possível observar a presença do particulado polimérico fino, destacado na imagem em amarelo, corroborando com os resultados encontrados na distribuição de tamanho de partículas. Na Figura 38 também é destacado em vermelho algumas partículas que tiveram sua morfologia drasticamente alterada por este mesmo processo de tamboreamento, ao “aparar” estes grumos a partícula torna-se mais esférica.

Figura 38 – Imagens de MEV da composição 40 vol% PP após 4 horas de tamboreamento. Em amarelo destaca-se a presença de partículas finas que se desprenderam da partícula original. Em vermelho está destacado a esferoidização das partículas por este processo



Fonte: AUTOR

Os resultados das caracterizações de densidade aparente e escoabilidade estão expostos na Figura 39. Pode-se observar que há um aumento da densidade aparente ao reduzir o volume polímero no compósito. Isto está relacionado a redução do volume de polímero no compósito, que aumenta proporcionalmente a carga de material metálico, como consequência a densidade teórica do compósito aumenta, como pode ser visto na Tabela 8. Outra contribuição para o aumento da densidade aparente está relacionada com o aumento de escoabilidade do pó,

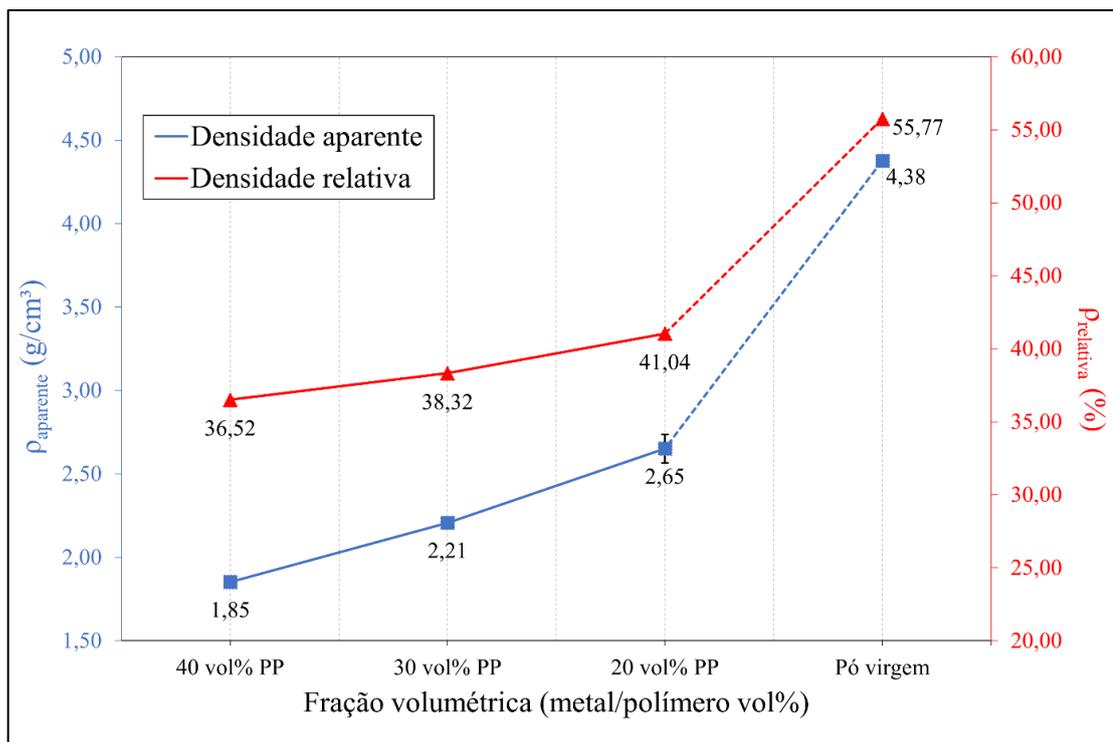
que promove um empacotamento mais denso, preenchendo mais espaços vazios em determinado volume.

Como não se pode obter uma forma prática de comparar a escoabilidade dos pós através de funil de hall, os valores de densidade aparente foram comparados com a densidade teórica de cada compósito, respectivamente. Deste modo foi utilizada a densidade “relativa ao compósito” para avaliar a escoabilidade dos pós.

Os resultados mostram que há um aumento da densidade relativa ao reduzir o volume de polímero, indicando um aumento da escoabilidade. Tal observação pode ser relacionada à presença de mais ou menos grumos como mostrado nas microscopias na seção anterior, onde os pós com menor volume de polímero apresentavam menos grumos.

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica\ do\ compósito}} \quad \text{eq. (1)}$$

Figura 39 - Resultados de densidade aparente e densidade relativa ao compósito



Fonte: AUTOR

Tabela 8 - Composição e densidade dos compósitos

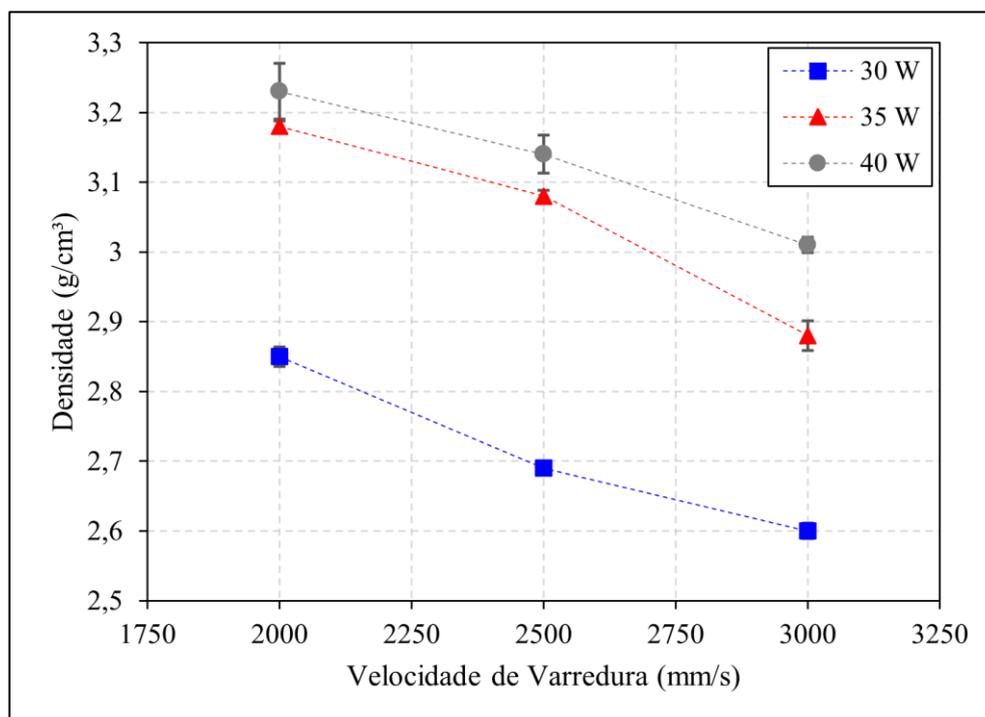
| | PP wt% | $\rho_{\text{compósito}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$ |
|------------|--------|---|
| PP 40 vol% | 7,10 | 5,07 |
| PP 30 vol% | 4,68 | 5,76 |
| PP 20 vol% | 2,79 | 6,46 |

Fonte: AUTOR

4.3 Análise de desempenho na Fusão de leito de pó a laser – 20MnCr5 + 20 vol% PP

Após os resultados da caracterização dos *feedstocks*, foi selecionada a composição 20 vol% PP para verificar o desempenho do *feedstock* na FLP-L. A escolha desta composição se deu por esta atingir os melhores resultados de densidade aparente e escoabilidade. Como comentando no item “2.3.1.3 Partículas recobertas”, o ideal para este tipo *feedstock* é que se obtenha o máximo de densidade ao espalhar o pó na área de fabricação, já que o laser irá apenas fundir o ligante e “colar” uma partícula na outra sem promover um rearranjo. Os resultados do DOE estão expostos na Figura 40.

Figura 40 - Densidade geométrica das amostras verde



Fonte: AUTOR

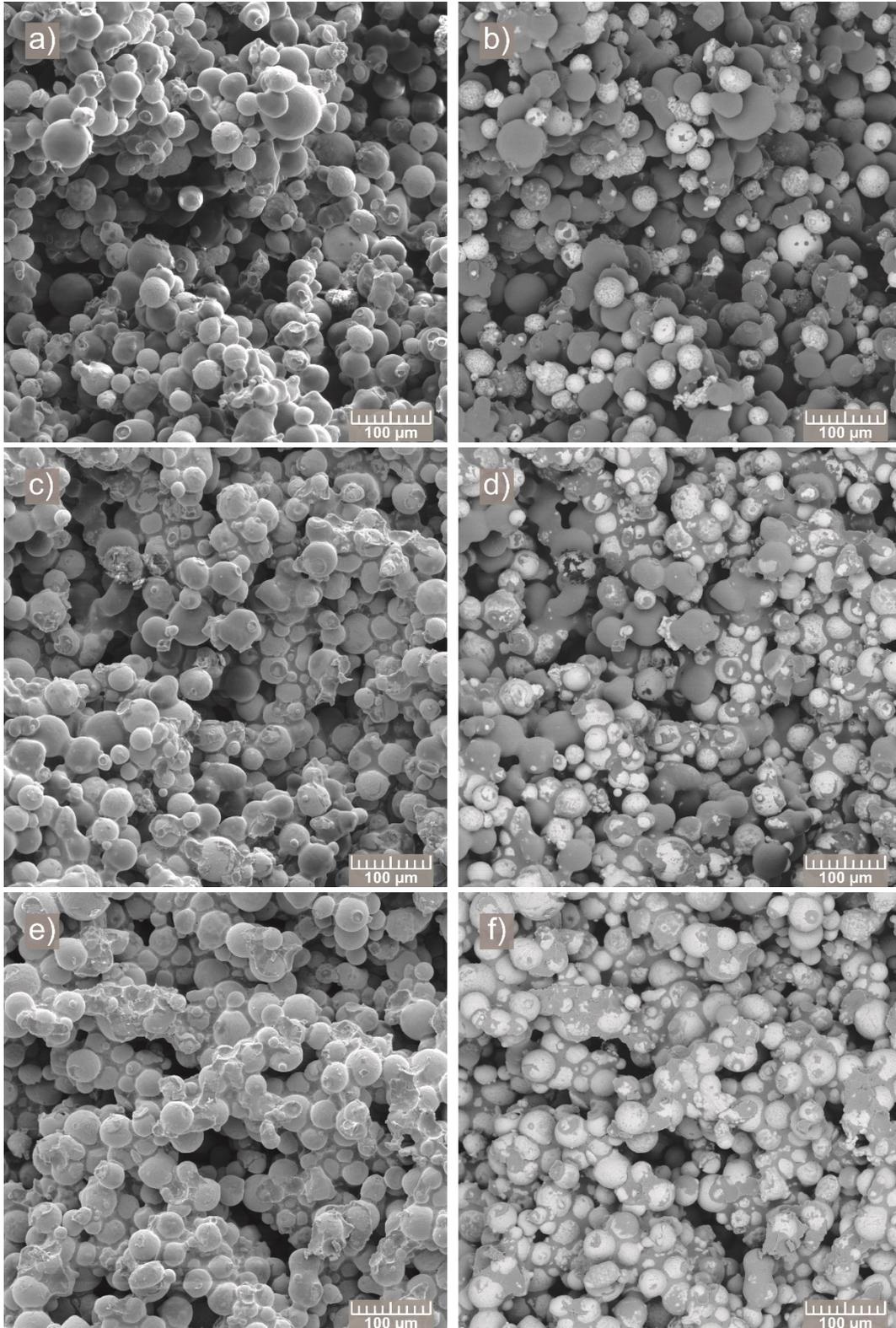
Para todas as combinações propostas foi possível fabricar corpos de prova, no entanto observou-se uma diferença na densidade, onde as combinações com maior potência do laser e menor velocidades de varredura, ou seja, as que tiveram maior aporte de energia apresentaram uma densidade mais elevada. A combinação com 40 W de potência e 2000 mm/s de velocidade de varredura (combinação 7) foi a que obteve a maior densidade, 3,23 g/cm³ (50% de densidade relativa), e a combinação com 30 W e 3000 mm/s (combinação 3) a menor densidade, 2,6 g/cm³ (40,25%).

Na análise no MEV, foi possível observar uma variação na microestrutura das amostras (Figura 41), que pode explicar a diferença na densidade das amostras. Nas combinações com menor aporte de energia, a interação da fonte de laser com o polímero do recobrimento foi menor, o que pode ter causado uma fusão parcial ou superficial do polímero do recobrimento, sendo suficiente para aderir uma partícula na outra. Na Figura 41b e isto fica evidente ao observar que a maioria das partículas ainda estão bem recobertas com polímero e que a superfície do recobrimento está muito mais lisa e homogênea se comparado com o pó recoberto nas Figura 35e e Figura 35f (pg. 55).

Esta condição vai mudando gradualmente com o aumento do aporte de energia, Figura 41c e Figura 41d, até chegar na condição de maior densidade, Figura 41e e Figura 41f, onde as partículas metálicas estão, em sua maioria, expostas e devido a um estado fundido do polímero de menor viscosidade, observa-se uma migração para as regiões adjacentes entre uma partícula e outra. Este estado de maior mobilidade, pode ter causado um rearranjo das partículas, aumentando a densidade final da peça.

Este trabalho se propôs a utilizar um laser de fibra ($\lambda = 1064$ nm) como fonte de calor, diferente dos trabalhos encontrados na literatura que utilizaram laser de CO₂ (XIE et al., 2013; YAN et al., 2009a, 2009b). A utilização de um laser de fibra implica que aquecimento do polímero se deu de maneira indireta por condução, através do aquecimento das partículas metálicas pela fonte de laser. Com os resultados obtidos, é possível confirmar a eficácia do uso destas fontes de laser para o uso, especialmente, em partículas recobertas, onde o volume polimérico está intrinsecamente ligado a uma partícula metálica. Deste modo, é assegurado que ocorra a fusão de todo ligante polimérico durante a consolidação da camada no processo FLP-L.

Figura 41 – Microestrutura das peças verdes feitas por FLP-L. Na esquerda imagens realizadas como sensor SE e na direita com o sensor BSE. a) e b) combinação 3 (3000mm/s e 30W); c) e d) combinação 4 (2000mm/s e 35W); e) e f) combinação 7 (2000 mm/s e 40W)

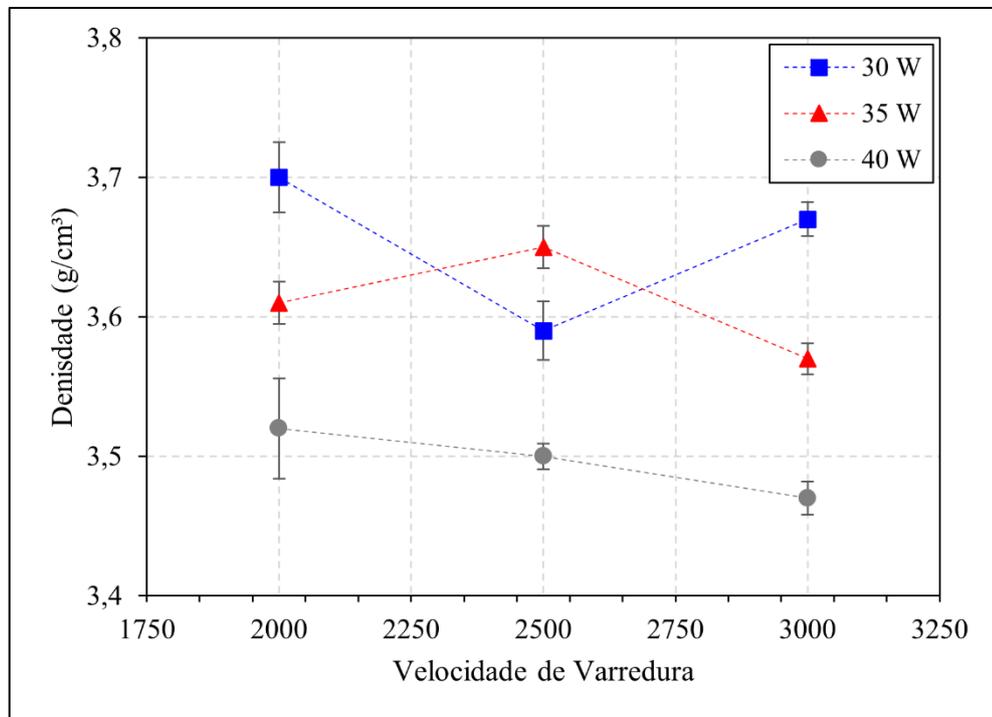


Fonte: AUTOR

4.4 Análise das amostras após extração do ligante polimérico e sinterização

Os resultados da caracterização quanto a densidade final das amostras estão resumidos na Figura 42. Apesar de bem-sucedido, nota-se que houve um comportamento heterogêneo de densificação entre os parâmetros. As amostras à verde mais densas obtidas na FLP-L, apesar de densificarem na sinterização, foram as que obtiveram menor densidade final. O destaque foi para a combinação 2 (30 W e 2000 mm/s) que atingiu 3,70 g/cm³, 47,13% da densidade teórica do DIN 20MnCr5.

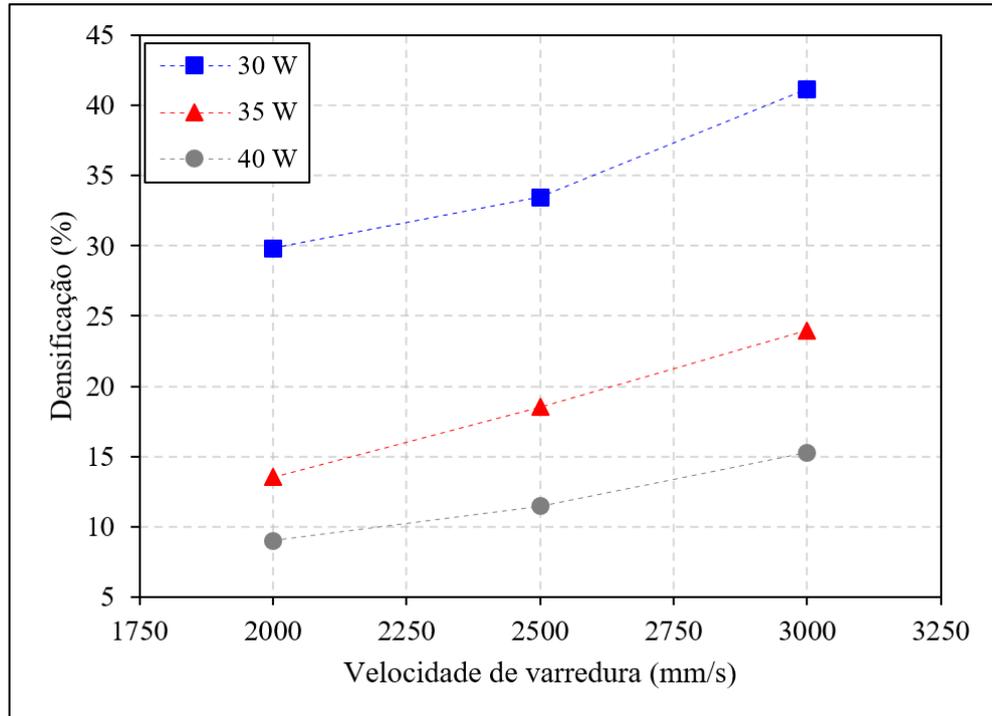
Figura 42 - Densidade geométrica das amostras sinterizadas



Fonte: AUTOR

Ao analisar os dados quanto a densificação das amostras, na Figura 43, esta diferença fica mais clara, no geral as amostras com potência do laser em 30 W obtiveram uma maior densificação atingindo até 41,15% para a amostra com 3000 mm/s (combinação 3). Já as amostras com 40 W e 2000 mm/s, foram as que tiveram menor densificação, com no máximo 15,28%. Já a densidade final destas amostras ficou em 3,52 g/cm³, 44,84% da densidade teórica do metal.

Figura 43 - Densificação das amostras sinterizadas



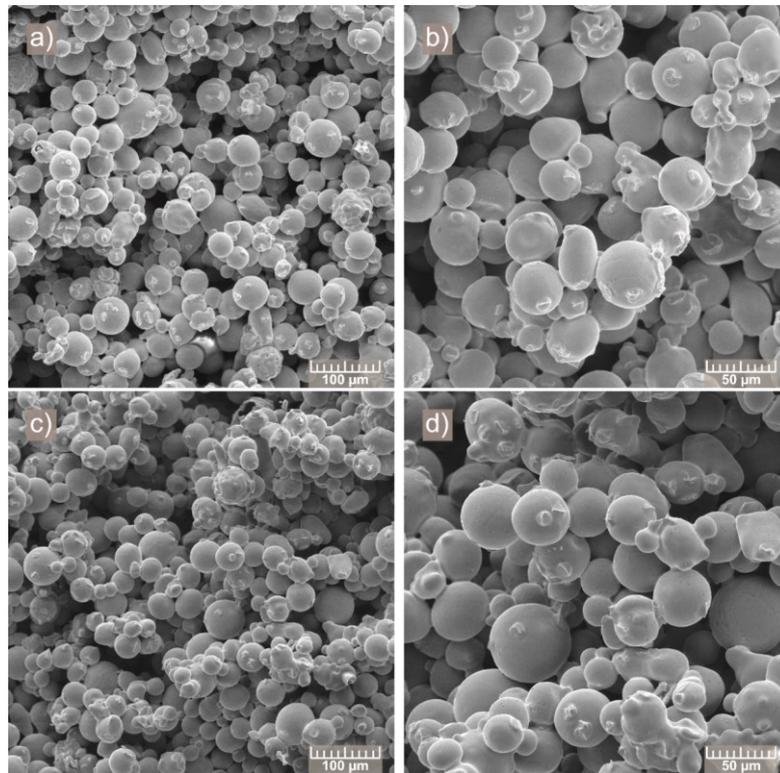
Fonte: AUTOR

Nas imagens de MEV das amostras sinterizadas (Figura 44), pode-se observar que não há uma diferença microestrutural relevante, mesmo ao comparar as amostras com a maior densidade, combinação 1 (Figura 44a e Figura 44b), e menor densidade, combinação 9 (Figura 44c e Figura 44d), isto porque as densidades estão muito próximas, 3,70 e 3,47 g/cm³, respectivamente.

Apesar da densificação, a microestrutura das amostras sinterizadas apresentou uma estrutura onde é possível observar as partículas metálicas do pó de 20MnCr5 com apenas *necks* de sinterização (Figura 44), o que indica que esta faixa de tamanho de pó não seja adequada para o processo de sinterização devido ao um tamanho de partícula grande, o qual possui uma energia livre de superfície insuficiente para o promover uma maior densificação.

De acordo com Elliott e Cramer (2020), em processos de sinterização em estado sólido é recomendado o emprego de pós com granulometrias abaixo de 15 µm. Nandwana et al. (2017), além de outras interações, ao estudarem o efeito do tamanho de partícula (tamanho médio de 7, 21 e 70 µm) na sinterização em estado sólido de amostras de Inconel 718 feitas por jateamento de aglutinante, concluíram que pós com granulometrias mais finas (< 20 µm) levam a uma maior densificação e aumentam a cinética de sinterização.

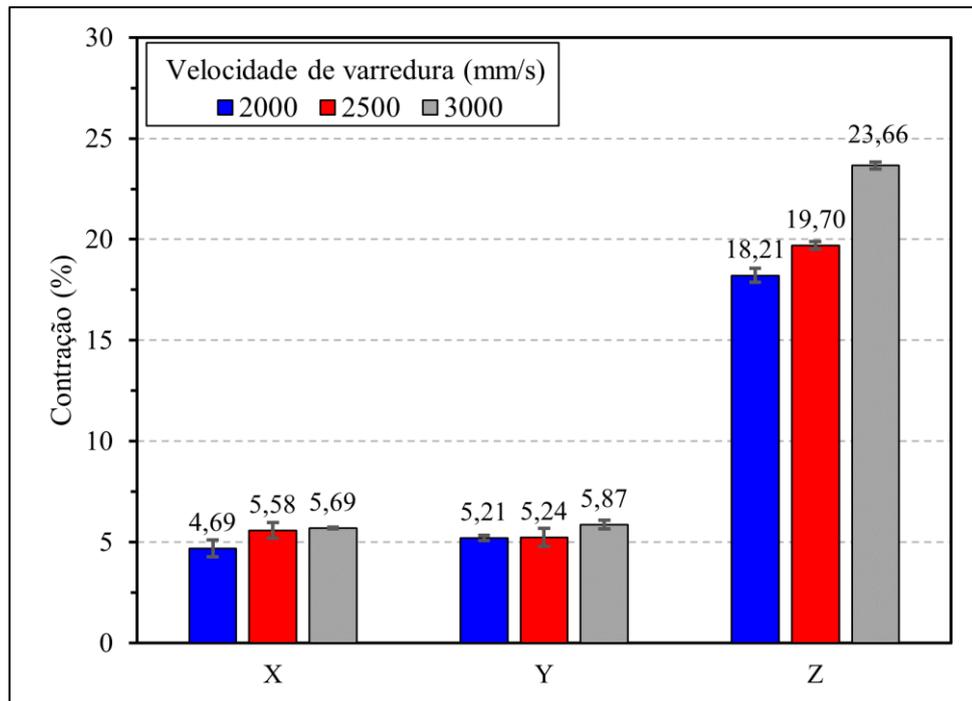
Figura 44 - MEV das amostras sinterizadas. Combinação 1: aumento de a) 500x e b) 1000x;
Combinação 9: aumento de c) 500x d) 1000x



Fonte: AUTOR

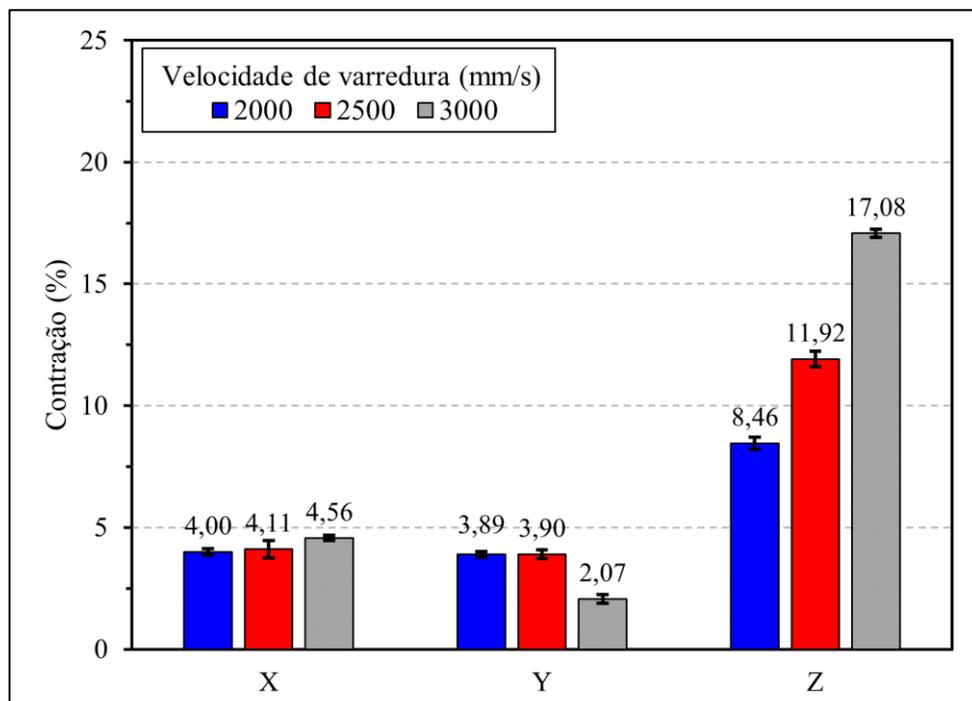
A análise dimensional dos corpos de prova revelou que houve uma contração em todas as três dimensões, em intensidades diferentes, para todos os parâmetros testados. No entanto a contração se deu de maneira anisotrópica, onde principalmente as amostras feitas com 30 e 35 W de potência do laser, obtiveram uma maior contração ao longo do eixo Z, enquanto nos eixos X e Y se manteve proporcional. Pode-se observar na Figura 45 que a combinação 3 (30 W e 3000 mm/s), a qual teve o menor aporte de energia, foi a que obteve a contração mais anisotrópica, 23,66% no eixo Z e 5,69 e 5,87% nos eixos XY, respectivamente. Enquanto as amostras com 40 W (Figura 47) apresentaram menor anisotropia, com destaque para a combinação 7 que contraiu nos eixos XYZ, respectivamente, 3,79, 4,21 e 4,44%.

Figura 45 - Contração nos eixos X, Y e Z das amostras com 30 W de potência



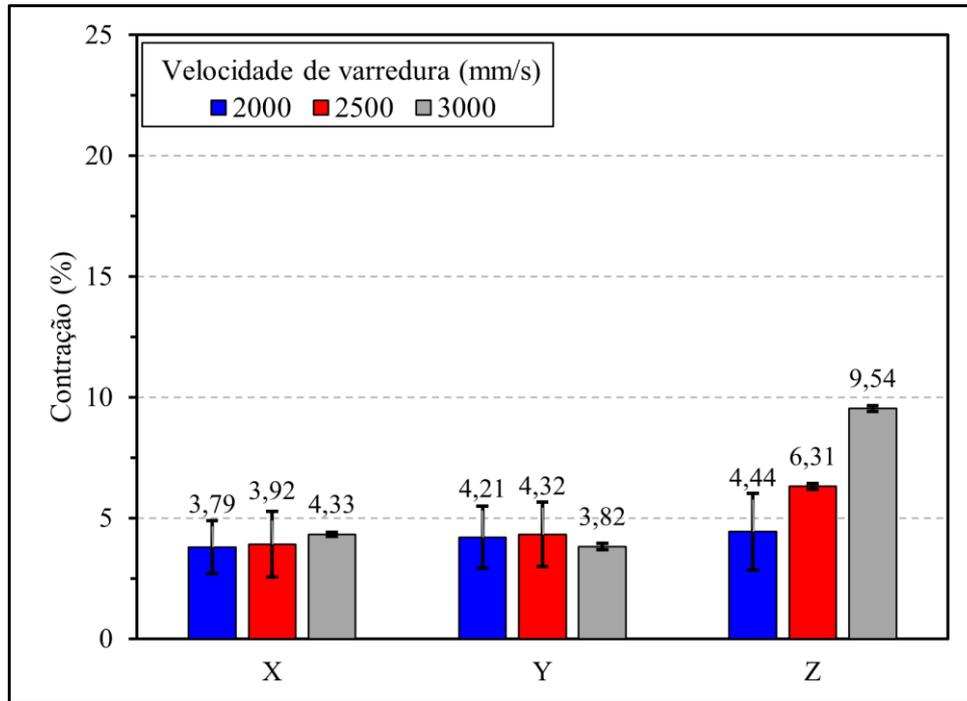
Fonte: AUTOR

Figura 46 - Contração nos eixos X, Y e Z das amostras com 35 W de potência



Fonte: AUTOR

Figura 47 - Contração nos eixos X, Y e Z das amostras com 40 W de potência



Fonte: AUTOR

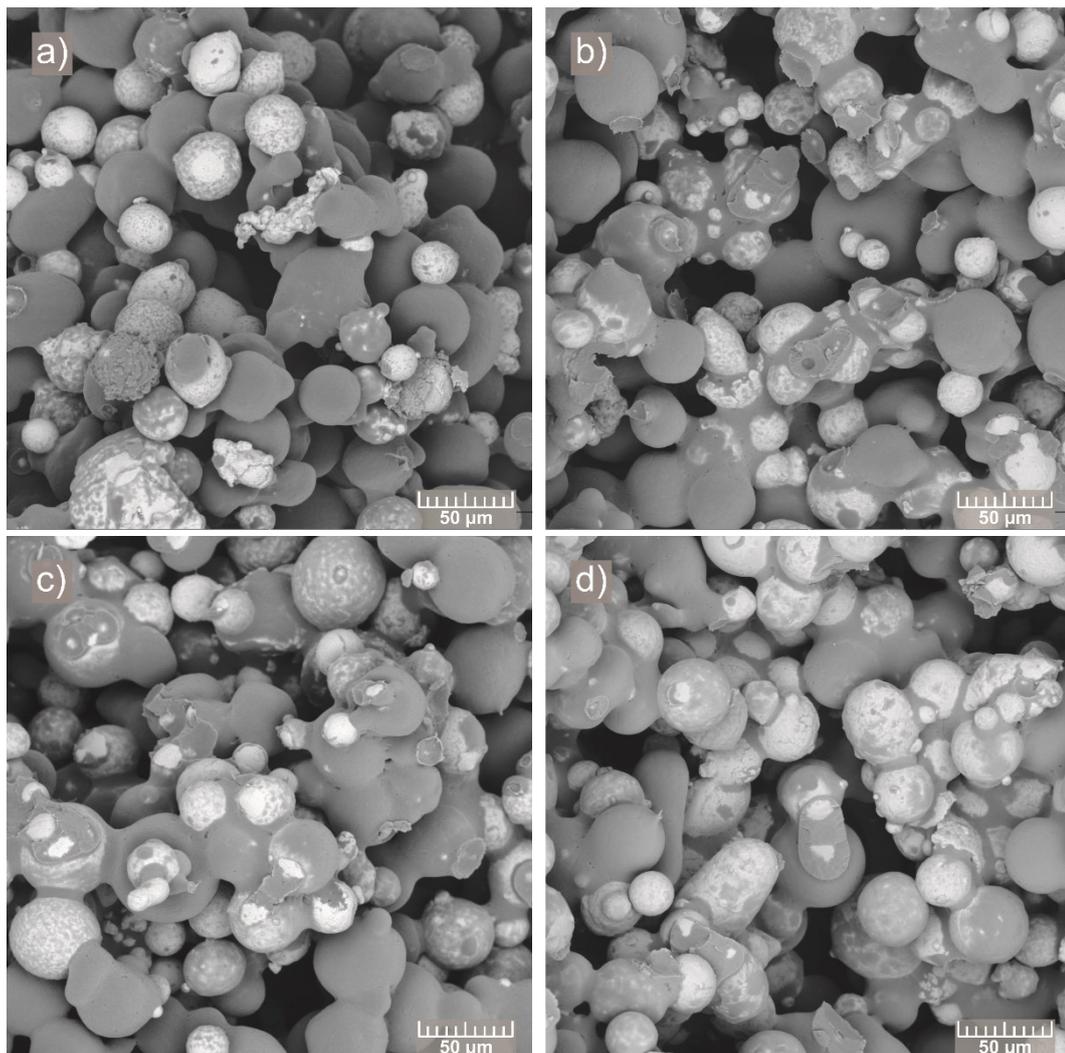
No conjunto de dados referentes ao eixo Z há um padrão de diminuição da anisotropia com aumento o aporte de energia, por exemplo, ao comparar as combinações 3 e 7. Ao analisar novamente a microestrutura das amostras à verde, e organizá-las em ordem decrescente de contração no eixo Z, é possível observar que a diferença microestrutural influencia diretamente na contração das amostras durante a sinterização.

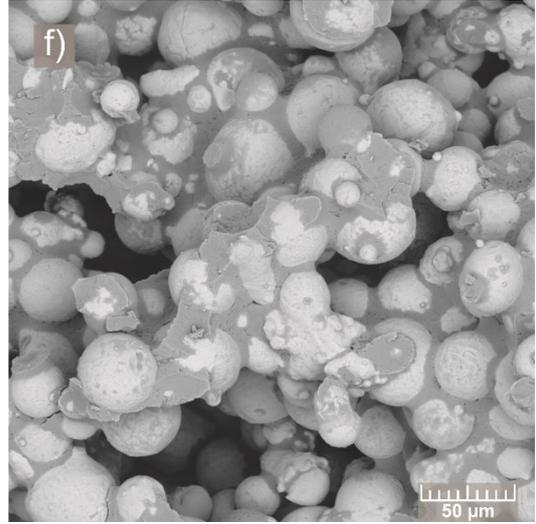
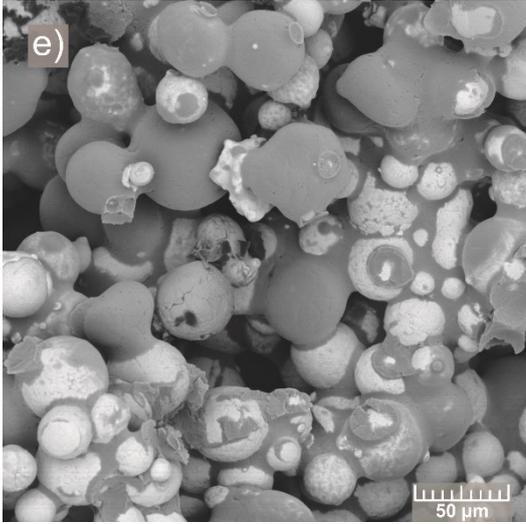
É possível que, para as combinações onde o polímero ainda se encontra recobrindo as partículas metálicas (Figura 48a - Figura 48e), anteriormente a extração do polímero e já acima da temperatura de fusão do polímero, este termine a migração para os interstícios das partículas, possivelmente pela ação de forças capilares, atingindo uma microestrutura como observada na Figura 48f referente a combinação 7. Assim, durante o período de amolecimento e fusão do polímero, este haja como uma fase líquida em excesso ao redor de toda a partícula, promovendo um rearranjo das partículas, induzido por força gravitacional, que se traduz em uma maior contração o eixo Z.

Uma melhor compreensão pode ser obtida ao comparar com a sinterização assistida por fase líquida, onde há uma quantidade significativa de fase líquida ao redor das partículas, a sinterização pode contar com uma tensão superficial maior para unir as partículas de pó e aumentar a difusão entre cada partícula (RAHAMAN, 2015). No entanto é preciso considerar o

volume de fase líquida, já que um excesso pode levar a deformação da peça, pois também estão mais propensas à distorção devido à gravidade.

Figura 48 - Imagens obtidas por MEV das partículas recobertas utilizando o sensor BSE com aumentos de 1000x: a) Combinação 3 (3000 mm/s e 30 W); b) Combinação 1 (2000 mm/s e 30 W); c) Combinação 6 (3000 mm/s e 35 W); d) Combinação 9 (3000 mm/s e 40 W); e) Combinação 4 (2000 mm/s e 35 W); f) Combinação 7 (2000 mm/s e 40 W)





Fonte: AUTOR

5 CONCLUSÃO

Este trabalho se propôs a investigar desde a produção de um *feedstock* para o processo FLP-L indireto até a fabricação de um corpo de prova à verde e posterior sinterização.

Através dos resultados mostrados foi possível demonstrar a viabilidade da produção em grande escala (até 2,2 kg por batelada) de um *feedstock* composto de aço DIN 20MnCr5, onde cada partícula pode ser recoberta individualmente com polipropileno em diferentes concentrações, de 20 até 40% em volume sem que perdessem seu formato esférico, pelo método de dissolução-precipitação, utilizando um reator de médio porte. O solvente, utilizado para o processo, pode ser em sua maioria, cerca de 90%, coletado após o processo e reutilizado em novas bateladas.

A caracterização detalhada das composições (20, 30 e 40 vol% de PP) mostrou que não houve uma grande diferença de distribuição de tamanho de partícula, estando todas com D90 entre 60 e 70 μm e tamanho médio de 43 a 49 μm . No entanto, ao analisar as composições por microscopia eletrônica, foi possível identificar uma variação na morfologia das partículas, que pode indicar um excesso de polímero nas composições com 30 e 40 vol% de PP, ao formar grumos ao redor das partículas, levando a uma morfologia mais irregular. Já a composição com 20 vol% PP apresentou uma partícula mais esférica sem a presença de grumos.

Corroborando com o encontrado nos ensaios de escoabilidade e densidade aparente. Nestes, onde apesar de um aumento na densidade aparente (devido a uma maior carga de metal), a composição com 20 vol% de PP apresentou um melhor empacotamento atingindo cerca de 41% de densidade relativa contra 36,5% para composição com 40 vol% de PP, sendo a primeira escolhida para o teste no equipamento de FLP-L.

Apesar da análise por DSC indicar uma janela de sinterização entre 117 e 162 $^{\circ}\text{C}$, os ensaios no equipamento de FLP-L tiveram que ser realizados com uma temperatura de pré-aquecimento de 70 $^{\circ}\text{C}$, indicando que o recobrimento das partículas metálicas pode ter afetado a cristalização do polímero, não conferindo um caráter semicristalino ao sistema ligante. No entanto, com o ajuste de temperatura para 70 $^{\circ}\text{C}$ foi possível imprimir amostras com todas as combinações de parâmetros propostas.

A caracterização das amostras quanto a densidade revelou que quanto maior o aporte de energia maior a densidade da amostra à verde, sendo o parâmetro com 40 W de potência do laser e 2000 mm/s de velocidade de varredura o que atingiu 50% de densidade da peça à verde com 3,23 g/cm³. A análise de MEV mostrou que a microestrutura das amostras é alterada de

acordo com o aumento do aporte energia e que isto tem uma consequência direta na etapa de sinterização.

Foi observado que a utilização do laser de fibra não comprometeu a consolidação das camadas através do aquecimento indireto do polímero. A utilização de um laser com um menor comprimento de onda pode aumentar a resolução do processo, já que o diâmetro focal destes equipamentos é de menos de 100 μm , contra 200-300 μm de diâmetro focal nos lasers de CO_2 (GIBSON et al., 2021).

As amostras à verde que tiveram a menor densidade após o processo de FLP-L, foram as que tiveram maior densificação durante a sinterização. Isso porque devido a um menor aporte de energia do laser o polímero do recobrimento foi parcialmente fundido e permaneceu ao redor das partículas metálicas e durante o aquecimento na etapa de extração do polímero, o amolecimento e a formação de uma fase líquida permitiram um segundo rearranjo das partículas metálicas. No entanto a densificação das amostras ocorreu de maneira anisotrópica, resultando na fabricação com 30 W e 3000 mm/s, a qual teve o menor aporte de energia, uma contração de aproximadamente 24% no eixo Z e de cerca de 6% em ambos os eixos XY.

Já as amostras com maior densidade à verde o polímero fundido, possivelmente, se deslocou por capilaridade para a região entre as partículas metálicas, o que é ideal para a sinterização, pois esta configuração assegura a integridade da peça durante a etapa de extração do polímero e posterior sinterização (BOSE, 2015). Assim, a densificação das peças com 40 W atingiu no cerca de 15% e densidade relativa de cerca de 45%.

Apesar dos baixos valores de densificação obtidos nas etapas de fabricação por FLP-L indireto e extração do ligante polimérico, se comparados com os obtidos pelo processo direto (densidades relativas de 99,5%) (SCHMITT et al., 2018), o trabalho evidenciou aspectos importantes no entendimento da produção de um *feedstock* compósito para FLP-L indireta. Os resultados alcançados com o *feedstock* compósito de aço DIN 20MnCr5/PP permitem concluir que é viável e promissor utilizar a técnica de dissolução-precipitação, desenvolvida pioneiramente em uma empresa brasileira, evidenciando a importância que deve ser dada na escolha da granulometria do pó metálico a ser utilizado.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

O presente estudo permitiu estabelecer correlações entre a microestrutura e os parâmetros de processamento na FLP-L de um *feedstock* compósito de DIN 20MnCr5 e PP. No entanto, foi possível identificar dois pontos que podem ter influenciado negativamente os resultados da pesquisa e que precisam ser melhorados. O primeiro está relacionado a impossibilidade de se processar o *feedstock* compósito dentro da janela de sinterização estipulada pela análise de DSC. Apesar de fabricar as amostras com temperatura de pré-aquecimento de 70 °C, mais estudos devem ser realizados para entender os mecanismos de cristalização do polímero durante o recobrimento da partícula metálica e seu impacto durante a fabricação das amostras.

Já o segundo o segundo obstáculo é assegurar uma maior densidade das amostras metálicas ao final do processo. Isto pode ser feito melhorando a densidade das amostras a verde através de uma melhor escoabilidade do *feedstock* compósito e a utilização de pó metálico com granulometria mais fina ($< 20\mu\text{m}$) para promover uma maior sinterabilidade. Logo, sugere-se o aprofundamento nos seguintes aspectos:

- Estudar a cristalização do polímero no recobrimento de partículas metálicas para se obter um maior controle de processo;
- Investigar mecanismos que possam aumentar a densidade aparente do *feedstock* compósito, através da homogeneização da superfície do recobrimento por tamboreamento (esferoidização) e utilização de aditivos de escoabilidade;
- Avaliar a utilização de um pó metálico de menor granulometria, que possua uma maior sinterabilidade, para tanto estudar o encapsulamento de diversas partículas em um grânulo através do método de dissolução-precipitação.

6 REFERÊNCIAS

AMADO BECKER, A. F. **Characterization and prediction of SLS processability of polymer powders with respect to powder flow and part warpage**. Zürich: ETH-Zürich, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/ASTM 52900:2018: Manufatura Aditiva - Princípios Gerais - Terminologia**. Rio de Janeiro: [s.n.].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 17296:2019: Manufatura Aditiva - Princípios Gerais Parte 2: Visão geral de categorias de processo e de matéria-prima**. Rio de Janeiro: [s.n.].

ATTARAN, M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. **Business Horizons**, v. 60, n. 5, p. 677–688, 1 set. 2017.

BALDISSERA, A. B. et al. Additive Manufacturing of Bonded Nd–Fe–B—Effect of Process Parameters on Magnetic Properties. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 53, n. 11, p. 1–4, 1 nov. 2017.

BEAL, V. E. et al. Statistical evaluation of laser energy density effect on mechanical properties of polyamide parts manufactured by selective laser sintering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 5, p. 2910–2919, 5 set. 2009.

BEAMAN, J. J. et al. **Solid Freeform Fabrication: A New Direction in Manufacturing**. Boston, MA: Springer US, 1997.

BOSE, A. Introduction to Metal Powder Injection Molding. Em: **Powder Metallurgy**. ASM International, 2015. p. 823–847.

BOURELL, D. et al. Materials for additive manufacturing. **CIRP Annals**, v. 66, n. 2, p. 659–681, 2017.

BOURELL, D. L. Perspectives on Additive Manufacturing. **Annual Review of Materials Research**, v. 46, n. 1, p. 1–18, 1 jul. 2016.

BRANDON, D. G.; KAPLAN, W. D. **Microstructural characterization of materials**. 2. ed. John Wiley, 2008.

BURKHARDT, C. Beginner's Guide to 3 Leading Sinter-based Metal Additive Manufacturing Technologies. **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 14, p. 69–79, 2020.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9. ed. LTC, 2016.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros**. 2ª edição ed. ARTLIBER EDITORA LTDA, 2010.

DECKERS, J. et al. Density improvement of alumina parts produced through selective laser sintering of alumina-polyamide composite powder. **CIRP Annals**, v. 61, n. 1, p. 211–214, 2012.

DOSSETT, J. L.; TOTTEN, G. E. Selecting Steels for Case Hardening. Em: **Heat Treating of Irons and Steels**. ASM International, 2014. p. 58–67.

ELLIOTT, A.; CRAMER, C. Binder Jetting and Sintering in Additive Manufacturing. Em: **Additive Manufacturing Processes**. ASM International, 2020. p. 239–246.

FANG, L.; WANG, Y.; XU, Y. Preparation of Polypropylene Powder by Dissolution-Precipitation Method for Selective Laser Sintering. **Advances in Polymer Technology**, v. 2019, p. 1–9, 14 jul. 2019.

FIM, R. G. T. et al. Increasing packing density of Additively Manufactured Nd-Fe-B bonded magnets. **Additive Manufacturing**, v. 35, p. 101353, 1 out. 2020.

FISHER, P. E. **Selection of Engineering Materials and Adhesives**. CRC Press, 2005.

FORMNEXT. **AM Field Guide - Compact**. Frankfurt: Mesago Messe Frankfurt GmbH, 2021.

GHOBIAN, A. et al. Examining legitimatisation of additive manufacturing in the interplay between innovation, lean manufacturing and sustainability. **International Journal of Production Economics**, v. 219, p. 457–468, 1 jan. 2020.

GIBSON, I. et al. **Additive Manufacturing Technologies**. 3. ed. Cham: Springer International Publishing, 2021.

GOODRIDGE, R. D.; TUCK, C. J.; HAGUE, R. J. M. Laser sintering of polyamides and other polymers. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 2, p. 229–267, fev. 2012.

GREWELL, D.; BENATAR, A. Welding of Plastics: Fundamentals and New Developments. **International Polymer Processing**, v. 22, n. 1, p. 43–60, 1 mar. 2007.

HEANEY, D. F. Powders for metal injection molding (MIM). Em: **Handbook of Metal Injection Molding**. Elsevier, 2012. p. 50–63.

HEJMADY, P. et al. Laser sintering of polymer particle pairs studied by in situ visualization. **Soft matter**, v. 15, n. 6, p. 1373–1387, 6 fev. 2019.

ION, J. C. Lasers. Em: ION, J. C. (Ed.). **Laser Processing of Engineering Materials**. Elsevier, 2005. p. 41–103.

JUCAN, O. D. et al. Study on the indirect selective laser sintering (SLS) of WC-Co/PA12 powders for the manufacturing of cemented carbide parts. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 96, p. 105498, 1 abr. 2021.

KARIAN, H. G. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded**. CRC Press, 2003.

KIM, J. F. et al. 1.15 Effect of Solvents on Membrane Fabrication via Thermally Induced Phase Separation (TIPS): Thermodynamic and Kinetic Perspectives. Em: **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. Elsevier, 2017. p. 386–417.

KOWEN, J. The evolving story of metal Binder Jetting- The pain and the promise. **PIM International Vol. 15 No. 3**, p. 79–91, 2021.

KRUTH, J. et al. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. **Rapid Prototyping Journal**, v. 11, n. 1, p. 26–36, 1 fev. 2005.

KRUTH, J.-P. et al. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. **CIRP Annals**, v. 56, n. 2, p. 730–759, 2007.

LEAL, R. et al. Additive manufacturing tooling for the automotive industry. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 92, n. 5–8, p. 1671–1676, 16 set. 2017.

LU, Z. L. et al. Manufacturing AISI304 metal parts by indirect selective laser sintering combined with isostatic pressing. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 39, n. 11–12, p. 1157–1163, 22 dez. 2008.

LUK, S. H. Bulk Properties of Powders. Em: **Powder Metallurgy**. ASM International, 2015. p. 111–126.

MAMUSCHKIN, V.; ENGELMANN, C.; OLOWINSKY, A. Improvement of Energy Deposition in Absorber-free Laser Welding through Quasi-simultaneous Irradiation. **Physics Procedia**, v. 83, p. 472–482, 2016.

MARIN, F. et al. A new hybrid process combining machining and selective laser melting to manufacture an advanced concept of conformal cooling channels for plastic injection molds. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 113, n. 5–6, p. 1561–1576, 8 mar. 2021.

NANDWANA, P. et al. Powder bed binder jet 3D printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 21, n. 4, p. 207–218, 1 ago. 2017.

NGUYEN, N.-P. et al. Laser transmission welding of absorber-free semi-crystalline polypropylene by using a quasi-simultaneous irradiation strategy. **Welding in the World**, v. 64, n. 7, p. 1227–1235, 13 jul. 2020.

O'BRIEN, J. M. et al. Process chain simulation of laser powder bed fusion including heat treatment and surface hardening. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, v. 32, p. 266–276, 1 jan. 2021.

OCHOA-PUTMAN, C.; VAIDYA, U. K. Mechanisms of interfacial adhesion in metal-polymer composites - Effect of chemical treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 8, p. 906–915, ago. 2011.

OLIVEIRA, J. P.; LALONDE, A. D.; MA, J. Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing. **Materials & Design**, v. 193, p. 108762, 1 ago. 2020.

POCHIVALOV, K. V. et al. Thermally induced phase separation in semicrystalline polymer solutions: How does the porous structure actually arise? **Materials Today Communications**, v. 28, p. 102558, 1 set. 2021.

RAHAMAN, M. N. Sintering Theory and Fundamentals. **Powder Metallurgy**, ASM International, 2015. p. 205–236.

ROBATTO, L. et al. Evolution of Residual Stresses induced by different L-PBF build orientations along a post-processing chain of 20MnCr5 steel. **Procedia CIRP**, v. 108, p. 873–878, 2022.

SCHADE, C. Introduction to Metal Powder Production and Characterization. Em: **Powder Metallurgy**, ASM International, 2015. p. 55–57.

SCHMID, M.; AMADO, A.; WEGENER, K. Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 17, p. 1824–1832, 14 set. 2014.

SCHMITT, M. et al. Examination of the processability of 16MnCr5 by means of laser powder bed fusion. **Procedia CIRP**, v. 74, p. 76–81, 2018.

SCHMITT, M. et al. Influence of Baseplate Heating and Shielding Gas on Distortion, Mechanical and Case hardening Properties of 16MnCr5 fabricated by Laser Powder Bed Fusion. **Procedia CIRP**, v. 93, p. 581–586, 2020a.

SCHMITT, M. et al. Laser-based powder bed fusion of 16MnCr5 and resulting material properties. **Additive Manufacturing**, v. 35, p. 101372, 1 out. 2020b.

SCHNEIDER, M. J.; CHATTERJEE, M. S. Introduction to Surface Hardening of Steels. Em: **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. ASM International, 2013. p. 389–398.

SHAHZAD, K. et al. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 9, p. 1484–1494, set. 2013.

SHAHZAD, K. et al. Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 1, p. 81–89, jan. 2014.

SING, S. I.; YEONG, W. Y. Powder Bed Fusion. Em: **Additive Manufacturing Processes**. [s.l.] ASM International, 2020. p. 152–163.

STRATHMANN, H. et al. 1.4 Basic Aspects in Polymeric Membrane Preparation. Em: **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. Elsevier, 2017. p. 65–84.

SUBRAMANIAN, K. et al. Selective laser sintering of alumina with polymer binders. **Rapid Prototyping Journal**, v. 1, n. 2, p. 24–35, 1 jun. 1995.

TAN, J. H.; WONG, W. L. E.; DALGARNO, K. W. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. **Additive Manufacturing**, v. 18, p. 228–255, 1 dez. 2017.

THOMPSON, M. K. et al. Design for Additive Manufacturing: Trends, opportunities, considerations, and constraints. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 65, n. 2, p. 737–760, 2016.

THOMPSON, Y. et al. Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additive manufacturing method of 316L stainless steel. **Additive Manufacturing**, v. 30, p. 100861, 1 dez. 2019.

TOLOCHKO, N. K. et al. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering. **Rapid Prototyping Journal**, v. 6, n. 3, p. 155–161, set. 2000.

VAFADAR, A. et al. Advances in Metal Additive Manufacturing: A Review of Common Processes, Industrial Applications, and Current Challenges. **Applied Sciences**, v. 11, n. 3, p. 1213, 28 jan. 2021.

VAN DE WITTE, P. et al. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 117, n. 1–2, p. 1–31, ago. 1996.

VOLPATO, N. **Manufatura aditiva : tecnologias e aplicações da impressô 3D**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2017. v. 1

WANG, S.-J. et al. Preparation of polypropylene microspheres for selective laser sintering via thermal-induced phase separation: Roles of liquid-liquid phase separation and crystallization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 55, n. 4, p. 320–329, 15 fev. 2017.

WOHLERS, T.; GORNET, T. History of additive manufacturing. Em: **Wohlers Report 2016**, WOHLERS ASSOCIATES, INC, 2016. p. 1–38.

WYPYCH, G. PP polypropylene. Em: **Handbook of Polymers**, Elsevier, 2012. p. 479–486.

XIE, F. et al. Structural and mechanical characteristics of porous 316L stainless steel fabricated by indirect selective laser sintering. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 6, p. 838–843, jun. 2013.

YAN, C. et al. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated metal powders and post processing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 17, p. 5785–5792, 19 ago. 2009a.

YAN, C.-Z. et al. Preparation and Selective Laser Sintering of Nylon-12-Coated Aluminum Powders. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 17, p. 1835–1851, 9 ago. 2009b.

YANG, S.; TANG, Y.; ZHAO, Y. F. A new part consolidation method to embrace the design freedom of additive manufacturing. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 20, p. 444–449, 1 out. 2015.

YUAN, S. et al. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 91, p. 141–168, 1 abr. 2019.

ZHU, H. H.; FUH, J. Y. H.; LU, L. The influence of powder apparent density on the density in direct laser-sintered metallic parts. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 47, n. 2, p. 294–298, fev. 2007.

ZIAEE, M.; CRANE, N. B. Binder jetting: A review of process, materials, and methods. **Additive Manufacturing**, v. 28, p. 781–801, 1 ago. 2019.