

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS – PPGEM

DAPHENE MARQUES SOLIS

SINTERIZAÇÃO REATIVA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO PROCESSADO POR
MANUFATURA ADITIVA

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2017

DAPHENE MARQUES SOLIS

**SINTERIZAÇÃO REATIVA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO PROCESSADO POR
MANUFATURA ADITIVA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Área de Concentração: Manufatura.

Orientador: Prof. Neri Volpato, Ph.D.

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Freitas Berti

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S687s Solis, Daphene Marques
2017 Sinterização reativa do óxido de alumínio processado
por manufatura / Daphene Marques Solis.-- 2017.
102 f.: il.; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2017.

1. Sinterização. 2. Óxido de alumínio. 3. Alumínio.
4. Manufatura aditiva. 5. Material cerâmico. 6. Jateamento
de aglutinante. 7. Engenharia mecânica - Dissertações.
I. Volpato, Neri. II. Berti, Lucas Freitas. III. Universidade
Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 299

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Sinterização Reativa do Óxido de Alumínio Processado por Manufatura Aditiva**, defendida em sessão pública pela candidata **Daphene Marques Solis**, no dia 18 de agosto de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Manufatura, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Neri Volpato – Presidente, PhD. - UTFPR

Prof. Dr. Dachamir Hotza - UFSC

Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, ____ de _____ de 2017.

Carimbo e Assinatura do Coordenador do Programa

AGRADECIMENTOS

Ao Antonio Verguetz S., pela inestimável ajuda, capacidade de me suportar, auxiliar com ideias, soluções, lanchinhos, discussões, adaptações, construções e incentivos sem os quais este trabalho não seria possível.

A Dona Nice, minha mãe, por sempre me apoiar e fazer tudo que estivesse em seu alcance para que eu pudesse conquistar meus objetivos.

Aos meus orientadores, Neri Volpato e Lucas F. Berti, pelas conversas e ensinamentos.

Aos meus colegas e amigos, Yvi T. Mori, Vinicius P. Moraes, Gabriel C. Rosenmann, Mateus C. Weigert e Paloma H. Poier, pelo incentivo e a paciência em ouvir meus lamentos nos momentos difíceis.

Aos professores, Giuseppe Pintaúde, Márcia S. de Araújo, Júlio Cesar K. das Neves, Marilzete B. do Nascimento e Carlos A. Vargas pelo imenso auxílio disponibilizando máquinas, laboratórios e conhecimento.

Ao Alexandre J. Gonçalves e também ao Felipe Augusto de A. Possoli, que com ótimo humor e incrível habilidade auxiliaram no preparo e análise de amostras.

Às empresas: Almatís do Brasil, Hedler Indústria De Alimentos e Zschimmer & Schwarz do Brasil, que forneceram materiais utilizados neste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

“As circunstancias do nascimento de alguém são irrelevantes; é o que você faz com seu dom da vida que determina quem você é.”

(Mewtwo)

RESUMO

SOLIS, Daphene M. **Sinterização reativa do óxido de alumínio processado por manufatura aditiva**. 2016. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A manufatura aditiva, em especial o princípio de jateamento de aglutinante, é capaz de produzir peças cerâmica de geometrias complexas com baixa tiragem, potencial esse, dificilmente obtido por meio de outras formas de processamento. As peças obtidas por jateamento de aglutinante exigem etapas de pós-processamento, como a sinterização, que pode ocasionar desvios geométricos e dimensionais nas peças, em virtude da retração. O método de sinterização reativa foi desenvolvido especificamente para reduzir a retração dos corpos cerâmicos. Com isso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um pó, composto principalmente de alumínio e alumina, capaz de ser processado pelo princípio de jateamento de aglutinante e pós-processado pela técnica de sinterização reativa. Para isso, produziu-se um pó de alumínio revestido com 0,5% em massa (m.) ácido esteárico e um pó de alumina, revestida com 1,5% m. dextrina que foram misturados em percentuais de 25%, 30%, 35%, 40% e 50% em volume de alumínio (Al) em relação à alumina (Al_2O_3). Produziu-se também um líquido aglutinante composto de 23% de álcool isopropílico solubilizado em água deionizada. Os corpos de prova obtidos foram sinterizados a 1200 °C, em atmosfera oxidativa. Os resultados alcançados demonstram que o uso conjunto das técnicas é vantajoso, pois foram obtidas peças íntegras e totalmente cerâmicas para todos os percentuais de Al. O aumento do percentual de Al em relação a Al_2O_3 gera ganho de resistência mecânica a flexão, em torno de 20% comparando-se as formulações 25 Al e 50 Al, todavia não influencia na porosidade aparente ou densidade aparente que foram em média de 64% e 1,35 g/cm³ respectivamente. Foram obtidos resultados de retração próximos a zero, a formulação 30 Al apresentou a menor retração de $-0,31 \pm 0,01\%$ em volume. Além disso gerou-se uma peça de geometria complexa com resultados satisfatórios.

Palavras-chave: Jateamento de aglutinante. Sinterização reativa. Alumina. Alumínio

ABSTRACT

SOLIS, Daphene M. **Reaction-bonded of aluminum oxide processed by additive manufacturing**. 2017. 100 f. Thesis (Masters in Mechanical Engineering and Materials), Technological University Federal of Parana. Curitiba, 2017.

The additive manufacturing, especially the binder jetting principle, is capable of producing ceramic parts of complex geometries with low drawability, which is difficult to obtain through other forms of processing. The parts obtained by binder jetting requires post-processing steps, such as sintering, which can cause geometric and dimensional deviations in the parts due to the shrinkage. The reaction bonding method was specifically developed to reduce shrinkage in ceramic processing. Therefore, the objective of this work was to develop a powder, mainly composed of aluminum and alumina, capable of being processed by the binder jetting principle and post-processed by the reaction bonding technique. For this, an aluminum powder was produced and coated with 0.5% in mass (m.) stearic acid as well an alumina powder, coated with 1.5% m. dextrin which were mixed in percentages of 25%, 30%, 35%, 40% and 50% by volume of aluminum (Al) relative to alumina (Al_2O_3). A binder liquid composed of 23% isopropyl alcohol solubilized in deionized water was also produced. The specimens obtained were sintered at 1200 °C in an oxidative atmosphere. The results obtained demonstrated that the joint use of the techniques is advantageous because the parts obtained were whole and totally ceramic for all formulations. The increase of the percentage of Al in relation to Al_2O_3 generates bending strength gain, around 20 % comparing the 25 Al and 50 Al formulations, however did not influence apparent porosity or bulk density which were on average 64% and 1.35 g/cm³ respectively. There were obtained results of shrinkage near zero, the formulation 30 Al presented the lowest shrinkage, of $-0.31 \pm 0.01\%$ in volume. Besides that, a piece of complex geometry was generated with satisfactory results.

Keywords: Binder jetting. Reaction-bonded. Alumina. Aluminum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Comportamento reativo de um pó produzido para RBAO aquecido a 1 °C/min em atmosfera de ar não tratado.....	23
Figura 2.2 – Superfície de uma partícula de Al.....	24
Figura 2.3 – Diagrama DRX do pó analisado a diferentes temperaturas	26
Figura 2.4 – Princípio de jateamento de aglutinante	27
Figura 2.5 – Comportamento de um pó bimodal em uma linha de impressão	30
Figura 2.6 – Estrutura atômica da dextrina.....	32
Figura 2.7 – Mecanismos de dispersão (a) estérico (b) eletrostático.....	33
Figura 2.8 - Potencial zeta da alumina	34
Figura 2.9 – Cadeia do ácido esteárico.....	35
Figura 2.10 – (a) TGA (b) DSC ambas do ácido esteárico.....	36
Figura 2.11 – Esquemático do funcionamento de um cabeçote (a) piezoelétrico DoD (b) térmico DoD.....	37
Figura 2.12 – Orientações construtivas empregadas por Vlasea et al., 2015	38
Figura 2.13 – Variação da tensão de compressão e da porosidade em relação a orientação construtiva.....	39
Figura 2.14 – Primitivo resultante da interação de uma única gota de líquido com o leito de pó..	39
Figura 2.15 – Camada de pó (a) muito fina (b) ótima (c) muito espessa	40
Figura 2.16 – Distribuição de frequência <i>versus</i> tamanho das partículas	41
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades programadas para este trabalho	45
Figura 3.2 – Fluxograma do preparo do pó de alumina.....	48
Figura 3.3 - Fluxograma do preparo do pó de alumínio revestido	50
Figura 3.4 – Adaptação para redução do volume construção.....	53
Figura 3.5 – Paralelepípedo de madeira com velcro utilizado como substrato de impressão ..	53
Figura 3.6 – Corpo de prova deformado devido ao mal ancoramento do pó ao substrato	54
Figura 3.7 – Orientação construtiva das peças	54
Figura 3.8 – Direção de deslocamento do cabeçote de impressão	55
Figura 3.9 – Sistema adaptado para insuflação de ar no forno.....	56
Figura 3.10 - Ciclo de aquecimento do forno para sinterização dos corpos de prova.....	56
Figura 3.11 – Disposição dos corpos de prova durante a fervura	58
Figura 3.12 – Aparato utilizado no ensaio de flexão para corrigir possíveis desvios geométricos	59

Figura 3.13 – Indicação das superfícies frontal e superior das amostras analisadas via MEV	63
Figura 3.14 – Modelo 3D do Bulbassauro.....	63
Figura 4.1 – Diagrama de DRX do pó de alumínio empregado como matéria-prima (a) picos característicos do alumínio (b) picos obtidos	65
Figura 4.2 – Distribuição granulométrica do pó de alumina em estado de fornecimento	66
Figura 4.3 - Distribuição granulométrica do pó de alumínio em estado de fornecimento	66
Figura 4.4 – Representação esquemática do jateamento do cabeçote com diferentes líquidos (a) ideal (b) angulada ou dispersiva (observado na água deionizada) (c) nuvem (observado no fluido com excesso de álcool).....	67
Figura 4.5 – Resultado da deposição de nova camada realizada sobre leito de pó incapaz de absorver o líquido aglutinante jateado – Experimento 01	68
Figura 4.6 – Boa interação entre leito de pó e líquido aglutinante – Experimento 09	69
Figura 4.7 – Distribuição granulométrica da alumina recoberta com dextrina	70
Figura 4.8 - Distribuição granulométrica do alumínio recoberto com ácido esteárico	71
Figura 4.9 - Distribuição granulométrica teórica dos pós (a) 25 Al (b) 30 Al (c) 35 Al (d) 40 Al (e) 50 Al.....	72
Figura 4.10 –Pó de alumínio recoberto com ácido esteárico.....	73
Figura 4.11 - Pó de alumina recoberta com dextrina.....	73
Figura 4.12 – Ampliação em do pó 30 Al	74
Figura 4.13 – Corpos de prova verdes construídos com o uso da formulação 40 Al	74
Figura 4.14 – Corpos de prova sinterizados referentes a formulação 40 Al	75
Figura 4.15 – Comparativo dos percentuais das dimensões de comprimento, largura e espessura dos corpos de prova	76
Figura 4.16 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 25 Al	80
Figura 4.17 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 30 Al	80
Figura 4.18 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 35 Al	81
Figura 4.19 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 40 Al	81
Figura 4.20 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 50 Al	81

Figura 4.21 – Distribuição de Weibull traçada a partir das tensões de ruptura para as peças produzidas com o pó (a) 25 Al (b) 30 Al (c) 35 Al (d) 40 Al (e) 50 Al	83
Figura 4.22 – Probabilidade de falha relacionada a tensões aplicadas nas peças produzidas com o pó (a) 25 Al (b) 30 Al (c) 35 Al (d) 40 Al (e) 50 Al.....	84
Figura 4.23 – Crescimento da trinca durante o ensaio de flexão.....	85
Figura 4.24 – Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 25 Al	86
Figura 4.25 - Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 30 Al .	86
Figura 4.26 – Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 35 Al.	87
Figura 4.27 - Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 40 Al .	87
Figura 4.28 – Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 50 Al.	87
Figura 4.29 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 25 Al.....	88
Figura 4.30 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 30 Al.....	88
Figura 4.31 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 35 Al.....	88
Figura 4.32 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 40 Al.....	88
Figura 4.33 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 50 Al.....	89
Figura 4.34 – Gráficos da análise DRX (a) picos referência (b) amostras 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al.....	89
Figura 4.35 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 25 Al.....	90
Figura 4.36 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 30 Al.....	90
Figura 4.37 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 35 Al.....	91
Figura 4.38 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 40 Al.....	91
Figura 4.39 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 50 Al.....	91
Figura 4.40 – Bulbassauro (a) verde e (b) sinterizado.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades da alumina com 95% pureza.....	21
Tabela 3.1 – Líquidos aglutinantes utilizados nos testes preliminares.....	46
Tabela 3.2 - Formulações preliminares para identificação dos percentuais de ácido esteárico	50
Tabela 3.3 – Percentual global em massa dos componentes de cada formulação de pó.....	51
Tabela 3.4 – Estimadores que podem ser empregados associados ao método de Weibull	61
Tabela 4.1 – Resultados obtidos nos estudos preliminares realizados para identificação dos percentuais de ácido esteárico e saturação.....	68
Tabela 4.2 – Percentis do tamanho de partícula do pó de Al_2O_3 recoberta com dextrina.....	71
Tabela 4.3 – Espessura de camada determinada para cada um dos pós	73
Tabela 4.4 – Dimensões médias dos corpos de prova verdes.....	75
Tabela 4.5 – Retração linear dos corpos de prova	76
Tabela 4.6 - Retração volumétrica dos corpos de prova	77
Tabela 4.7 – Resultados de densidade aparente e porosidade aparentes	78
Tabela 4.8 – Força e tensão máxima obtidas nos ensaios de flexão.....	79
Tabela 4.9 – Teste t de Student dos resultados de resistência de ruptura à flexão	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Materiais utilizados como ligantes aplicados a cerâmicos processados por AM por jateamento de aglutinante, compilado com base nas referências indicadas no quadro	31
Quadro 2.2 – Percentuais de dextrina adicionados a alumina com base nas referências indicadas no Quadro 2.1	32

LISTA DE SIGLAS

3DP	<i>3D Printing</i>
AM	Manufatura Aditiva (<i>Additive Manufacturing</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria Derivada (<i>Differential Termogravimetry</i>)
MIT	Instituto de Tecnologia de Massachusetts (<i>Massachusetts Institute of Technology</i>)
PAA	Ácido Poliacrílico
PCZ	Ponto de Carga Zero
PVA	Álcool Polivinílico
RBAO	Sinterização Reativa do Óxido de Alumínio (<i>Reaction Bonded Aluminum Oxide</i>)
SL	Estereolitografia (<i>StereoLithography</i>)
SLM	Fusão Seletivo a Laser (<i>Selective Laser Melting</i>)
STL	STereoLithography
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Termogravimetric Analyses</i>)
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE ACRÔNIMOS

DADIN	Departamento Acadêmico de Design
DAFIS	Departamento Acadêmico de Física
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NUFER	Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OPORTUNIDADE DE PESQUISA	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo geral	18
1.2.2	Objetivos específicos	18
1.3	JUSTIFICATIVA.....	19
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	19
2	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	20
2.1	MANUFATURA ADITIVA.....	20
2.2	ÓXIDO DE ALUMÍNIO	21
2.3	SINTERIZAÇÃO REATIVA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO	22
2.4	PRINCÍPIO DE JATEAMENTO DE AGLUTINANTE.....	27
2.5	MÉTODOS DE AGLUTINAÇÃO	28
2.6	FORMULAÇÃO DO PÓ.....	28
2.6.1	Morfologia dos grânulos	29
2.6.2	Tamanho dos grânulos	29
2.6.3	Ligantes.....	30
2.6.4	Dispersantes	33
2.6.5	Lubrificantes	34
2.7	FORMULAÇÃO DO LÍQUIDO AGLUTINANTE.....	36
2.8	PROCESSO DE IMPRESSÃO.....	38
2.9	PÓS-PROCESSAMENTO.....	41
2.10	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	MATERIA-PRIMA.....	44
3.2	MÉTODOS	45
3.2.1	Preparo dos líquidos aglutinantes	46
3.2.2	Revestimento do pó de alumina por dextrina	47
3.2.3	Revestimento do pó de alumínio com ácido esteárico.....	48
3.2.4	Preparo do pó para impressão	51
3.2.5	Caracterização do pó preparado.....	51
3.2.6	Impressão 3D	52

3.2.7	Pós-processamento.....	55
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS FINAIS	57
3.3.1	Retração linear e volumétrica	57
3.3.2	Porosidade aparente	58
3.3.3	Densidade aparente	59
3.3.4	Ensaio de flexão.....	59
3.3.5	Material final.....	62
3.4	IMPRESSÃO DE UMA PEÇA COM GEOMETRIA COMPLEXA.....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1	ANÁLISES DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	65
4.1.1	Difração de raios X (DRX).....	65
4.1.2	Granulometria da matéria-prima.....	66
4.2	ANÁLISE DE JATEABILIDADE DO LÍQUIDO AGLUTINANTE	67
4.3	DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE ÁCIDO ESTEÁRICO PARA REVESTIMENTO DO PÓ DE ALUMÍNIO	67
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PRODUZIDOS.....	70
4.4.1	Granulometria	70
4.4.2	Análise física do pó preparado.....	73
4.5	PEÇAS OBTIDAS	74
4.6	RETRAÇÃO LINEAR.....	75
4.7	DENSIDADE APARENTE E POROSIDADE APARENTE	77
4.8	RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....	79
4.9	MATERIAL FINAL	86
4.10	PEÇA DE GEOMETRIA COMPLEXA.....	92
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
5.1	CONCLUSÕES.....	93
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicos são materiais não-metálicos, inorgânicos, resistentes à temperatura, compostos por dois ou mais elementos, compostos por ligações iônicas, e/ou covalentes, formados pela aplicação de calor e, em certos casos, calor e pressão. Entre suas principais propriedades destacam-se: elevada dureza, reduzida tenacidade, alto ponto de fusão, bom isolamento térmico e elétrico (BARSOUM, 2002; CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

As cerâmicas técnicas, também chamadas de cerâmicas de engenharia ou avançadas, são um subgrupo cerâmico de materiais que se destacam por suas características mecânicas, ópticas, magnéticas ou elétricas, e são empregadas principalmente em áreas de alta tecnologia. Dentre as cerâmicas técnicas, o óxido de alumínio, ou alumina (Al_2O_3), apresenta um conjunto de propriedades que o coloca como a cerâmica técnica mais empregada, dominando 80% de todas as aplicações, seja em seu estado puro ou em combinação com outros óxidos e silicatos (CERAM TEC, 2015).

Entre suas aplicações destacam-se, o emprego na área médica, em próteses, na área automotiva, na forma de componentes piezocerâmicos, como componente de blindagem projetada para proteção balística de veículos militares, nas áreas de geração de energia, aeroespacial, eletrônica e optoeletrônica (COLOMBO e DEGISCHER, 2010).

Janssen et al. (2008) afirmam que a maior dificuldade em se ampliar a gama de aplicações dos materiais cerâmicos é de que os processos produtivos são voltados a produção em massa. Os processos voltados à produção em pequena escala são geralmente artesanais, o que representa baixa repetibilidade das peças geradas. Além disso, o custo e tempo produtivo associado à obtenção de geometrias complexas são elevados. Isso faz com que, apesar de suas propriedades únicas, os materiais cerâmicos percam mercado para outros materiais menos aptos, entretanto de fácil produção. Por exemplo, existem aplicações que necessitam de alta resistência ao desgaste em que são empregados materiais poliméricos, o que comumente resulta em trocas frequentes de componentes.

Uma forma de produzir protótipos sem a necessidade de gerar ferramental dedicado é por meio da Manufatura Aditiva (*Additive Manufacturing* - AM). A AM é um processo de fabricação voltado à produção de baixa tiragens de peças, possuindo poucos limitadores de forma, e sendo capaz de produzir peças de geometria complexa em tempo reduzido quando comparada a processos tradicionais que, muitas vezes, exigem o desenvolvimento de ferramental específico. Nos últimos tempos, a AM tem sido adaptada, cada vez mais ao processamento de materiais cerâmicos. Dentre os princípios de AM que trabalham com material

cerâmico, o de jateamento de aglutinante, também conhecido por *3D Printing* (3DP), apresenta as vantagens de não fazer uso de altas energias e a capacidade de se produzir peças totalmente cerâmicas (após etapa de pós-processamento). Isto o coloca, segundo Maslin (2014), como um dos princípios mais promissores para o trabalho com cerâmicos. Neste princípio, o material cerâmico é processado na forma de pó, que é depositado em camadas sobre as quais é jateado um líquido aglutinante de acordo com a geometria da peça a ser fabricada. Esse processo é realizado sucessivas vezes até que se obtenha uma peça verde.

Quando se busca obter uma peça cerâmica, a peça verde precisa passar por etapas de pós-processamento. Primeiramente, esta passa por secagem em estufa, seguida de uma etapa opcional de recobrimento (a fim de melhorar o acabamento superficial), e por fim a sinterização. A densificação que ocorre durante a sinterização de peças de alumina, resulta em um percentual de retração dos corpos cerâmicos, que pode acarretar também no surgimento de trincas e/ou empenamento.

A sinterização reativa é uma técnica em que são incorporados aditivos à matéria-prima cerâmica que expandem durante a sinterização, reduzindo os efeitos da retração. No caso da alumina, pode-se adicionar pó de alumínio (Al), processo conhecido por sinterização reativa do óxido de alumínio (RBAO - *Reaction-Bonding Aluminium Oxide*) (CLAUSSEN et al., 1989). Outras vantagens do processo de RBAO são: a redução da temperatura de sinterização, contornos de grão livres de fase vítrea, e em alguns casos, melhora das propriedades mecânicas (CLAUSSEN et al., 1994).

1.1 OPORTUNIDADE DE PESQUISA

Embora a técnica de RBAO possua quase três décadas, e o princípio de jateamento de aglutinante mais de vinte anos, há ausência de literatura sobre o uso conjunto destas técnicas. Trabalhos como os de Li et al. (2016); Lunkes (2015); Melcher et al. (2011) e Zhang et al. (2009) exploraram o emprego do pó de alumina processado pelo princípio de jateamento de aglutinante, mas nenhum relata o emprego da técnica de RBAO, ou de outra forma de sinterização reativa.

De forma geral, não foram encontrados relatos de estudos em que pós metálicos e cerâmicos fossem utilizados conjuntamente na AM. Não se pode dizer que esse fato se deva a necessidade de se utilizar pó metálico, neste caso, em especial, pó de alumínio. Por mais que este seja um material controlado e de difícil manipulação, a AM é o segundo maior consumidor

de pó metálico, perdendo apenas para processos de manufatura por metalurgia do pó (HARPER e TYDINGS, 2015). O princípio de jateamento de aglutinante, permite a utilização de pós metálicos, e, inclusive, possui métodos de aglutinação particulares para metais.

Os autores que empregam RBAO, tais como Claussen et al. (1994), Luyten et al. (2005), Snel et al. (2007), Shonhiwa et al. (2009), entre outros, utilizam processos tradicionais, como compactação, réplica e colagem de fita cerâmica. O trabalho de Yao et al. (2015) propôs o processamento de pó de alumínio pelo princípio de jateamento de aglutinante, sendo a peça gerada sinterizada em atmosfera oxidativa, resultando em uma peça de alumina. Contudo, a técnica de RBAO envolve o processamento simultâneo de pó cerâmico (alumina) e metálico (alumínio), e isso ainda é um hiato na literatura.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um material na forma de pó, composto principalmente de alumina e alumínio, capaz de ser processado pelo princípio de jateamento de aglutinante, gerando peças verdes suficientemente resistentes a manipulação, que permitam pós-processamento pela técnica de RBAO, visando a obtenção de peças 100% cerâmicas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar um levantamento da literatura referente aos processos de RBAO e 3DP focado na produção de peças em alumina;
- Desenvolver um fluido aglutinante compatível com o cabeçote de jateamento da máquina 3DP e que interaja eficientemente com o pó formulado;
- Desenvolver formulações de alumina com pó de alumínio que possuam propriedades de depositabilidade e molhabilidade suficientes para aplicação no princípio de jateamento de aglutinante e concomitantemente a técnica de RBAO;
- Determinar parâmetros para o processo de impressão e sinterização que sejam compatíveis com os pós desenvolvidos, de forma a gerar peças com resistência suficiente à serem limpas, manipuladas e pós-processadas;
- Caracterizar as propriedades físicas e químicas dos corpos obtidos, como porosidade aparente, densidade aparente, resistência de ruptura à flexão, retração linear e volumétrica, para verificar se o processo possui repetibilidade;

- Analisar a composição final dos corpos obtidos para verificar se houve oxidação total ou parcial do pó de alumínio;
- Validar a possibilidade de geração de peças com geometria complexa pelo uso conjunto do princípio de jateamento de aglutinante e da técnica de sinterização reativa.

1.3 JUSTIFICATIVA

Este trabalho ampliará o conhecimento a respeito de materiais cerâmicos empregados na AM, que ainda é escasso quando comparado aos materiais poliméricos. Em especial, ao explorar a viabilidade da combinação dos processos de RBAO e jateamento de aglutinante, abre-se a possibilidade de obtenção de peças cerâmicas de geometrias complexas com um melhor controle dimensional e de forma, o que permitirá novos estudos acerca da combinação destes dois processos.

Este conhecimento pode ser aplicado em áreas que empregam materiais cerâmicos, que carecem de uma forma de processamento eficaz capaz de gerar peças com geometrias complexas, com baixa tiragem, como por exemplo: réplicas de modelos naturais. Na área biomédica, para geração de tecidos, na pedologia, na geologia e a na indústria petrolífera para recriação e estudo de solos e rochas.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em 5 capítulos. No capítulo 2, reúne-se a bibliografia referente ao tema. São abordados os temas AM, pó de alumina e pó de alumínio, RBAO, princípio de jateamento de aglutinante e o desenvolvimento de matérias-primas para este princípio. No capítulo 3, são apresentados materiais, métodos, técnicas de caracterização e análise empregadas para alcançar os objetivos do trabalho. No capítulo 4, são apresentados os resultados preliminares obtidos, os quais levaram à determinação de parâmetros para o processamento das formulações finais, e também são discutidos os resultados finais. E por fim, no capítulo 5, são realizadas as considerações finais, conclusões acerca do projeto de pesquisa proposto e são apresentadas propostas para trabalhos futuros.

2 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a manufatura aditiva (AM - *additive manufacturing*) com foco no processamento de materiais cerâmicos, as principais características das matérias-primas empregadas, o processo de sinterização reativa do óxido de alumínio (RBAO - *Reaction-Bonding Aluminium Oxide*) e o processamento de materiais cerâmicos pelo princípio de jateamento de aglutinante. A abordagem no princípio de jateamento de aglutinante é focada no detalhamento das etapas necessárias à produção de insumos (pó e líquido aglutinante) com base na literatura que se aproxima dos objetivos propostos por este trabalho.

2.1 MANUFATURA ADITIVA

A AM, também conhecida como impressão 3D, foi apresentada comercialmente ao final dos anos 80 sob o nome de prototipagem rápida. O princípio da fabricação por AM é a adição de camadas sucessivas de material a partir de dados obtidos diretamente de um modelo geométrico 3D do componente a ser fabricado. O modelo geométrico 3D da peça (advindo de software CAD 3D, digitalização, imagens médicas, e outras fontes) precisa inicialmente ser transformado em uma malha fechada de triângulos, geralmente no formato STL (STereoLithography). O arquivo STL é enviado ao software de planejamento de processo da máquina de AM, que, basicamente, fatia o modelo com planos transversais a peça e gera as informações de processo de cada camada. As informações destas camadas são enviadas à máquina de AM que, a partir de uma estratégia de construção, reproduz camada a camada até a obtenção da peça final (WANG et al., 2013, Volpato e Carvalho, 2017).

Nas últimas duas décadas, houve um salto tecnológico no setor de AM, devido especialmente ao avanço nas áreas de eletrônica e de materiais, que levou em 2010 a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) a redefinir o nome para Manufatura Aditiva. Este era um termo mais amplo, que não mais obrigatoriamente é voltado a fabricação de protótipos e engloba melhor a ideia dos diferentes princípios desenvolvidos (WANG et al., 2013).

Por mais que a AM tenha se expandido rapidamente no quesito de materiais empregados, os princípios que empregam materiais cerâmicos, ainda são poucos quando comparados, por exemplo, aos disponíveis para polímeros (MASLIN, 2014). Entre os

princípios de AM que permitem o emprego de materiais cerâmicos, estão: a fotopolimerização em cuba (*StereoLithography* - SL), a extrusão de material, a fusão de leito de pó (*Selective Laser Melting* - SLM), e o jateamento de aglutinante.

As tecnologias de SL têm como principal dificuldade a estabilidade da suspensão de cerâmica na resina, que pode resultar em peças não homogêneas (CORCIONE et al., 2006). As tecnologias de extrusão de material sofrem com a exudação de água e/ou dos aditivos orgânicos, quando se emprega diretamente uma massa cerâmica (RUESCHHOFF et al., 2016). A SLM por sua vez, emprega altas energias para fundir o material cerâmico, e muitas vezes os resultados são pouco satisfatórios (WILKES et al., 2013). Já as baseadas em jateamento de aglutinante, empregam o material cerâmico na forma de pó e não utilizam altas energias. Um material cerâmico de grande interesse é o óxido de alumínio ou alumina, que representam mais de 80% das aplicações dentro do subgrupo dos materiais cerâmicos avançados.

2.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é o mais duro dos óxidos, possui elevada resistência ao desgaste, baixa condutividade elétrica, é quimicamente inerte, biocompatível, resistente a todos os gases com exceção de “*wet fluor*” e a todos os reagentes, exceto os ácidos fluorídrico e fosfórico. Suas propriedades são proporcionais a sua pureza, a elevação de 95% para 99% de pureza em uma alumina leva sua temperatura de trabalho de 1440 °C para 1500 °C (CERAM TEC, 2015). Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades da alumina com 95% de pureza.

Tabela 2.1 – Propriedades da alumina com 95% pureza
Fonte: Ceram Tec (2015).

Propriedades	Alumina (95% pura)
Densidade (g/cm^3)	3,8
Tensão de flexão (MPa)	280 - 350
Tensão de compressão (MPa)	2000
Tenacidade à fratura K_{1C} ($\text{MPa m}^{1/2}$)	4
Dureza Vickers (GPa)	14 - 17
Condutividade térmica (W/mK)	24 - 30
Temperatura de fusão (°C)	2050

O óxido de alumínio é encontrado na natureza em estado quase puro, na forma de rubis, em que o tom avermelhado provém da presença de cromo, e safiras, em que o tom azulado da maioria das pedras deve-se a presença de ferro e titânio. Por mais que a concentração de alumina nestas pedras seja alta, seu custo inviabiliza a remoção para fins comerciais destas fontes (POLZIN et al., 2015). Outra forma de obtenção da alumina provém do 2º composto mais abundante na crosta terrestre, a bauxita, um mineral com 40 a 60% de alumina. O Brasil detém 10% das reservas mundiais com 3,6 bilhões de toneladas, que são extraídas a uma taxa de 25 milhões de toneladas por ano ocupando o terceiro lugar entre os países produtores com quase 13% da produção mundial, ficando atrás apenas da Austrália e da China (HYDRO, 2012).

Para se extrair a alumina da bauxita, emprega-se o processo Bayer. Aluminas em diferentes fases podem ser obtidas devido a alterações de processamento, como as fases γ ou η de estrutura cúbica, θ de estrutura monoclínica, κ de estrutura ortorrômbica ou α de estrutura hexagonal, sendo esta a única forma estável a temperatura ambiente (HYDRO, 2012).

Diversos autores já empregaram a alumina como matéria-prima para o processo de AM no princípio de jateamento de aglutinante, como: Lanzetta e Sachs (2003); Melcher et al. (2006); Zhang et al. (2009); Suwanprateeb et al. (2010); Withell et al. (2011); Ipar et al. (2012); Meira et al. (2013); Vlasea et al. (2015); Muniz (2015); Neto (2016), entre outros.

No caso do princípio de jateamento de aglutinante, para se produzir peças cerâmicas, são necessárias etapas de pós-processamento, como secagem e sinterização. A sinterização da alumina ocorre em torno de 1600°C, provê ganho de resistência mecânica, entretanto, está atrelada a retração dos corpos cerâmicos, devido aos mecanismos de densificação. Diferentes técnicas de sinterização foram desenvolvidas a fim de reduzir a retração e também a temperatura de sinterização, entre elas a sinterização reativa, no caso específico da alumina, a sinterização reativa do óxido de alumínio (RBAO - *Reaction-Bonded Aluminium Oxide*) proposta por Claussen et al. (1989).

2.3 SINTERIZAÇÃO REATIVA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

A RBAO se baseia na oxidação em estado sólido do pó de alumínio, que pode ser equacionada pela Equação 2.1. Esta reação está associada a ganho de massa e a expansão volumétrica, de 28%, que se balanceia com a retração da alumina gerando peças com retração inferior a 1%. Uma taxa baixíssima se comparada à retração usual de 10 a 20% que ocorre em

peças produzidas em alumina processadas por métodos convencionais (CLAUSSEN et al., 1989).



O pó empregado para RBAO é uma formulação em que são misturados pós de alumínio e alumina, a uma fração de 30 a 45% vol. de pó de alumínio. Podem ser adicionados também aditivos, como o ZrO_2 , ou Mg, que refinam a microestrutura, evitando o crescimento exagerado dos grãos de alumina e assim melhoram as propriedades mecânicas das peças finais (JANSSEN et al., 2008).

É preferível que os pós a serem utilizados na técnica de RBAO possuam menos de 1 μm , pois o tamanho das partículas influencia diretamente na eficácia do processo. A expansão volumétrica causada pela reação de oxidação, a incompatibilidade devido a diferença dos coeficientes de expansão térmica do alumínio e da alumina e o gradiente de pressão relacionado à curvatura ao longo da camada passiva originam pressões internas na superfície da camada passiva que são maiores quanto menores forem as partículas.

O ganho de massa de um pó produzido para RBAO, foi analisado por Aaron et al. (2005) através de uma curva termogravimétrica, apresentada na Figura 2.1. A análise foi realizada com aquecimento constante a 1 $^{\circ}C/min$ em atmosfera de ar não controlado. A temperatura que define a separação em primeiro e segundo estágio, é a temperatura de fusão do alumínio (660 $^{\circ}C$).

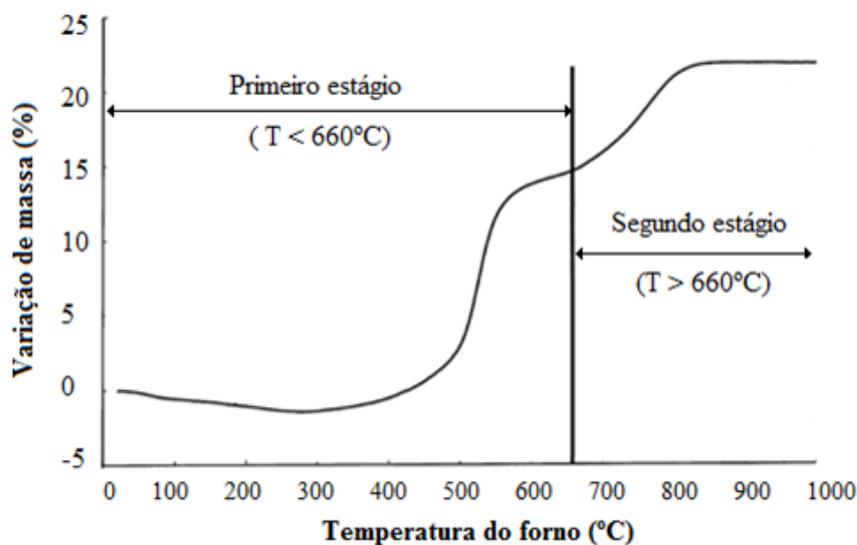


Figura 2.1 – Comportamento reativo de um pó produzido para RBAO aquecido a 1 $^{\circ}C/min$ em atmosfera de ar não tratado

Fonte: adaptado de Aaron et al. (2005).

A Figura 2.2 apresenta a superfície de uma partícula de alumínio antes do início do processo de RBAO. Uma camada passiva amorfa de óxido de alumínio protege os íons Al^{3+} do interior da partícula de serem oxidados.

A oxidação tem início a temperaturas próximas a 350 °C. Antes que esta temperatura seja alcançada há redução da massa devido à queima de material orgânico residual. Entre 350 °C e 450 °C a fina camada passiva amorfa que recobre as partículas de alumínio aumenta devido à difusão que ocorre através dela dos íons Al^{3+} que reagem com o oxigênio, espessando-a. O comportamento difusivo destes íons ocorre devido ao fornecimento de energia proveniente do aumento da temperatura. Este mecanismo é responsável por cerca de 5% da oxidação total do pó de alumínio (CLAUSSEN et al., 1994).

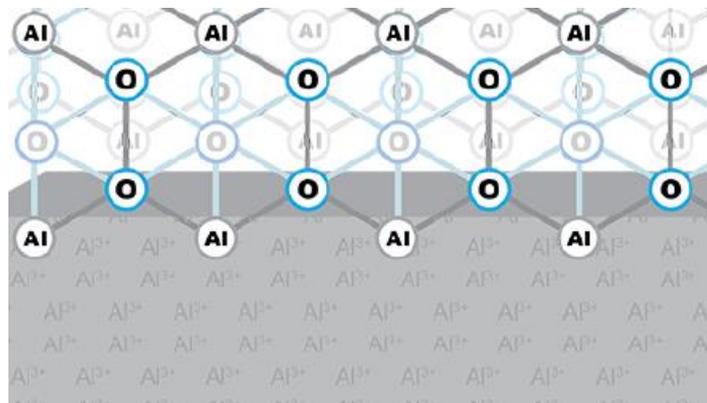


Figura 2.2 – Superfície de uma partícula de Al
Fonte: Runge (2015).

A temperaturas superiores a 450 °C, o alumínio passa não mais a oxidar para uma fase amorfa de Al_2O_3 , mas sim para alumina cristalina de fase γ , assim como a fase amorfa preexistente, que também cristaliza para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este processo está associado a uma expansão volumétrica de 39% que resulta em microtrincas na camada passiva, o que promove acesso ao oxigênio para dentro das partículas de Al. Além disso, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui grãos ultrafinos, e seus contornos de grão oferecem bons caminhos de difusão para o oxigênio. Estes mecanismos fazem com que entre 450 °C e 550 °C haja elevadas taxas de oxidação e ganho de massa (CLAUSSEN et al., 1994).

Em temperaturas superiores a 550 °C o espessamento da camada passiva de Al_2O_3 torna o caminho de difusão maior, e com isso há redução na taxa de oxidação. Apenas partículas pequenas contribuem para oxidação durante a faixa de temperatura compreendida entre 550 °C e 660 °C (CLAUSSEN et al., 1994).

Em 660 °C ocorre a fusão do alumínio, que está atrelada a uma expansão volumétrica de 39%. Como isso há aumento da pressão no interior das partículas, até o momento em que o alumínio permeia através das microtrincas da camada passiva, se espalhando pelos espaços vazios das partículas vizinhas. Devido ao mau molhamento da Al_2O_3 pelo alumínio líquido, as gotas de alumínio são rapidamente recobertas por uma camada passiva. Este processo é continuado até que todo o alumínio tenha oxidado (CLAUSSEN et al., 1994).

Entre 900 °C e 1100 °C a $\gamma-Al_2O_3$ se converte em $\alpha-Al_2O_3$. Quando a temperatura chega aos 1200 °C, as partículas iniciais de Al_2O_3 são ligadas pela alumina formada *in situ* (oriunda da oxidação do pó de alumínio) e as partículas iniciais de alumina e alumina formada *in situ* não podem mais ser distinguidas (SUVACI e MESSING, 1999).

Estequiometricamente são necessários 3,28 litros de O_2 para oxidar 1 grama de Al. Levando em conta o longo ciclo de sinterização, a vazão de ar a ser insuflado no forno é muito pequena. No trabalho de Aaron et al. (2005), constatou-se que a sinterização de uma amostra contendo 30% vol. de Al e 70% vol de Al_2O_3 , à vazão constante de 0,05 l/min, gera os mesmos resultados finais, para insuflação de O_2 puro ou uma mistura gasosa de He com uma fração molar de 20% de O_2 . Vale salientar de que os autores analisaram exclusivamente o pó, sem que este fosse previamente conformado por qualquer processo. Quando o pó de RBAO é conformado, o acesso do oxigênio às partículas de alumínio localizadas no interior da peça é dificultado.

Luyten et al. (2005) empregaram a técnica de RBAO, com um percentual de 40% em massa (m.) de Al em relação a Al_2O_3 , associada ao método da réplica com espuma de poliuretano. Como este método envolve o uso de meio aquoso, foi necessário hidrofobizar o Al, este procedimento foi realizado com ácido esteárico.

Snel et al. (2007) empregaram a RBAO em conjunto a colagem de fitas cerâmicas. Produziu-se um pó próprio para RBAO composto de alumina e alumínio com partículas de 22,5 μm e 11 μm respectivamente. Este pó foi cominuído até que as partículas apresentassem tamanho inferior a 1 μm , e hidrofobizado por ácido esteárico para evitar a hidratação do alumínio. Foram incorporados os aditivos necessários à produção da barbotina que foi então processada por colagem de fitas cerâmicas, e posteriormente sinterizada por 4 horas em 3 diferentes temperaturas, 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C. Foram realizadas análises de difratometria de raios-X (DRX) e medições de resistência mecânica à flexão.

Os resultados da DRX, apresentados na Figura 2.3, identificam a presença de alumina, alumínio e óxido de zircônia em diferentes temperaturas. O óxido de zircônia é um

contaminante que passou a compor o pó durante a moagem, por se utilizarem esferas de zircônia.

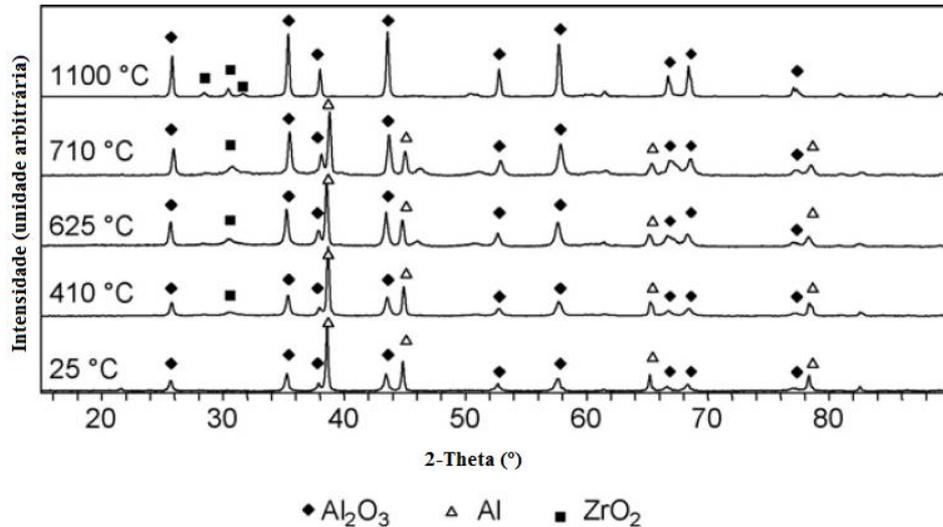


Figura 2.3 – Diagrama DRX do pó analisado a diferentes temperaturas
Fonte: Snel et al. (2007).

Quanto à oxidação do alumínio, até 410 °C não há variação considerável dos teores de alumínio e alumina, porém comparando os resultados obtidos para 410 °C e 625 °C percebe-se um aumento dos picos de alumina, o que representa que houve oxidação do alumínio. Entre as temperaturas de 625 °C e 710 °C não há variações consideráveis, e a 1100 °C não há mais alumínio, pois ele foi completamente convertido para alumina.

Os resultados de resistência à flexão para os corpos sinterizados a 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C foram de 179 MPa, 250 MPa e 290 MPa, respectivamente. Comparado a resistência a flexão de uma alumina tradicional, que é de aproximadamente 400MPa, os valores obtidos são baixos, porém podem ser aumentados com adição de aditivos que controlam o crescimento de grão, como o magnésio.

Yao et al. (2015) se utilizaram de um procedimento diferenciado de RBAO para produção de peças em alumina. Ao invés de uma formulação de pós de alumina e alumínio os autores empregaram exclusivamente pó de alumínio, com pureza $\geq 99,7\%$ e partículas de 10 a 25 μm . Este pó foi processado por AM pelo princípio de jateamento de aglutinante em uma tecnologia específica para metais. As peças geradas foram sinterizadas em atmosfera oxidativa até 1600 °C. Obtiveram-se peças com densidade aparente de em média 2,08 g/cm^3 e porosidade aparente de em média 47,53%, com resistência a flexão de aproximadamente 70 MPa, e variação dimensional inferior a 2%.

2.4 PRINCÍPIO DE JATEAMENTO DE AGLUTINANTE

O princípio de jateamento de aglutinante, conhecido comercialmente como 3D *Printing* (3DP), foi desenvolvido no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) em 1995. Entre suas características estão: elevada flexibilidade de material e geometria, não utilização de estruturas de suporte, produção de peças sucessivas, geração de porosidade inerente ao processo e tempo reduzido de produção quando comparada a outras tecnologias de AM (MEIRA et al., 2013).

O processo é apresentado esquematicamente na Figura 2.4. Existem duas plataformas, a de alimentação e a de construção das peças. Inicialmente, ambas estão niveladas, a plataforma de alimentação sobe, e a de construção desce a altura respectiva a uma camada, um nivelador espalha uma fina camada de pó da plataforma de alimentação à de construção. Nesta plataforma, um cabeçote de impressão jateia um líquido aglutinante seguindo a forma correspondente a uma seção transversal da peça a ser produzida. A interação entre o líquido depositado e o pó consolida o formato bidimensional da camada. Estes passos são realizados sucessivamente até que a peça esteja completa (MEIRA et al., 2013; CARVALHO et al., 2017).

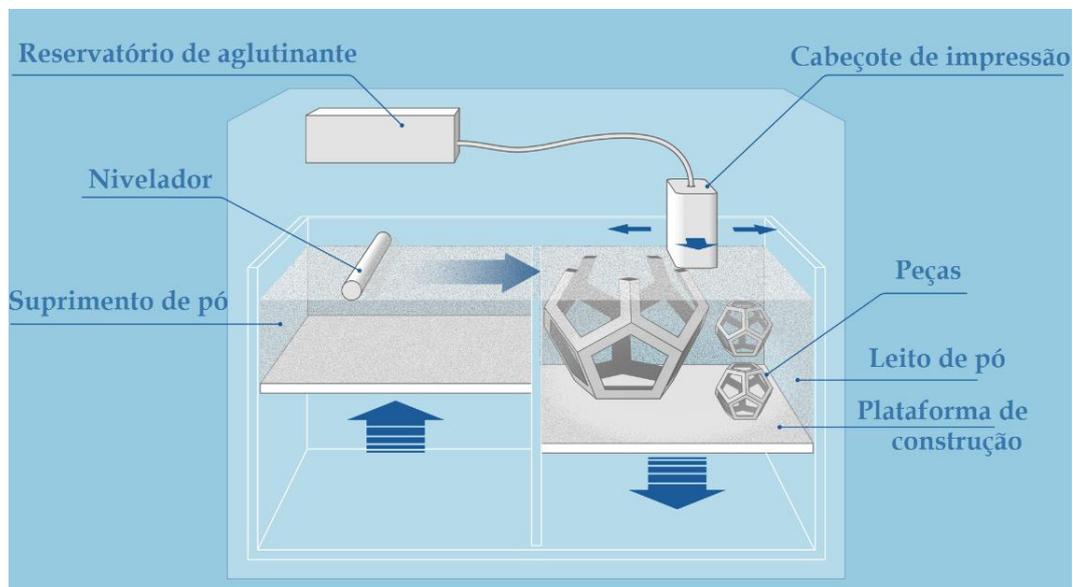


Figura 2.4 – Princípio de jateamento de aglutinante
Fonte: adaptado de Additively, [s.d.].

Para se obter sucesso na construção de peças de material cerâmico pelo princípio de jateamento de aglutinante é necessária boa combinação de pó e aglutinante, parâmetros de máquina e pós-processamento adequados. Utela et al. (2008) sugerem cinco etapas a serem seguidas: a seleção de um método de aglutinação, a formulação do pó, a formulação do

aglutinante, o processamento e o pós-processamento. Nas próximas seções cada uma destas etapas será detalhadamente descrita.

2.5 MÉTODOS DE AGLUTINAÇÃO

Existem 9 métodos para aglutinar o pó: líquidos orgânicos, adesivos em leito, sistemas de hidratação, sistemas ácido/base, inorgânicos, sais metálicos, solventes, materiais com mudança de fase e auxiliares/inibidores de sinterização (UTELA et al., 2008). Estes mesmos autores salientam que o método de aglutinação deve ser escolhido com base no tipo do pó empregado, a aplicação final da peça e a importância dada a resíduos que podem ser deixados na peça.

Por ser um método versátil e com baixo resíduo, destaca-se o método de adesivos em leito. Neste, como o nome sugere, o material responsável pela aglutinação das partículas está presente no leito de pó, junto ao material cerâmico, e é ativado apenas ao interagir com o líquido jateado pelo cabeçote. Neste caso, o líquido jateado não precisa conter nenhum componente aglutinante, o que permite que sejam empregados líquidos simples. (MUNIZ, 2015).

2.6 FORMULAÇÃO DO PÓ

Grande parte das pesquisas na área de jateamento de aglutinante se concentra na etapa inicial de formulação de pó, uma vez que sua influência repercute até as etapas finais de pós-processamento. O pó deve conter pelo menos 80% em massa (m.) de material cerâmico, podendo-se adicionar materiais ligantes, responsáveis pela resistência mecânica a verde das peças, plastificantes, que maximizam o efeito dos ligantes, dispersantes, que melhoram a fluidez do pó, auxiliares de sinterização, entre outros (UTELA et al., 2008).

As características mais importantes do pó são depositabilidade e fluidez, para que haja uma distribuição homogênea com alto empacotamento. Essas características são influenciadas pela distribuição granulométrica, morfologia e umidade do pó. A umidade afeta apenas alguns materiais cerâmicos, e em especial os ligantes que, geralmente, são hidrofílicos (MUNIZ, 2015).

2.6.1 Morfologia dos grânulos

São preferíveis grânulos esféricos, pois fluem melhor e geram menor fricção interna, o que acarreta melhor espalhamento do leito de pó. Grânulos esféricos só podem ser obtidas por meios como a liofilização ou a atomização, técnicas as quais exigem equipamentos específicos. Métodos menos elaborados, como a moagem, dificilmente geram grânulos esféricos. Grânulos de formato irregular possuem como desvantagem elevado grau de fricção interna que dificulta o espalhamento. Neste caso o mais indicado é a adição de lubrificantes para redução do atrito (UTELA et al., 2008; MUNIZ; 2015).

2.6.2 Tamanho dos grânulos

O tamanho dos grânulos é o que define a forma de deposição do pó, a espessura de camada a ser utilizada, e com isso o acabamento superficial que será obtido no componente produzido.

Grânulos $\geq 20 \mu\text{m}$ são depositadas secas, o que torna a deposição fácil, rápida e gera poros grandes que facilitam a migração do fluido aglutinante através do leito, o que por sua vez gera peças mais homogêneas. Grânulos entre 1 e 5 μm são depositadas preferencialmente úmidas, pois as forças coesivas entre os grânulos os tornam difíceis de serem espalhados. A deposição úmida gera peças mais densas, melhora a sinterabilidade, o acabamento superficial e a resolução, pois permite camadas mais finas. Porém, a deposição a úmido não é viável em parte das máquinas comerciais. Grânulos menores que 1 μm podem se ligar por forças de Van der Waals e a deposição mecânica não é adequada (LANZETTA e SACHS, 2003; UTELA et al., 2008; IPAR et al., 2012).

Pós-bimodais

Uma forma de combinar os benefícios de grânulos $\geq 20 \mu\text{m}$ com grânulos entre 1 e 5 μm é utilizar pós-bimodais, compostos de um pó com granulometria maior, e um pó com grânulos menores, chamados de pó principal e pó aditivo respectivamente. Lanzetta e Sachs (2003) desenvolveram um pó bimodal sendo o pó principal alumina esférica de 20 a 30 μm e os pós aditivos alumina em plaquetas com 2,5 μm e esférica de 5 μm . Os pós-aditivos foram misturados entre 10 a 25% m. do pó principal. Os resultados mostram que o pó aditivo se concentra na superfície da peça, enquanto o interior é preenchido majoritariamente pelo pó principal, como apresentado na Figura 2.5. Os pós-bimodais melhoram o acabamento superficial, pois os grânulos menores completam os vazios dos grânulos maiores, aumentam a densidade de empacotamento e facilitam a deposição (UTELA et al., 2008).



Figura 2.5 – Comportamento de um pó bimodal em uma linha de impressão
Fonte: Lanzeta e Sachs (2003).

2.6.3 Ligantes

Ligantes são materiais higroscópicos, que atuam como pontes entre as partículas cerâmicas enquanto a peça ainda está verde. Sua principal função é propiciar adequada resistência para o manuseio e limpeza da peça (ZHANG, 2010). Quando colocados em contato com água, esses materiais sofrem enfraquecimento da força de Van der Waals que liga suas moléculas, o que torna suas cadeias moleculares flexíveis e propicia a aglutinação (MUNIZ, 2015). Alguns materiais empregados como ligantes no princípio de jateamento de aglutinante e seus respectivos pós-cerâmicos são apresentados no Quadro 2.1.

Muniz (2015) analisou como diferentes ligantes aplicados como recobrimento do pó de alumina influenciam nas propriedades das peças geradas por jateamento de aglutinante. A autora testou diferentes percentuais de 3 diferentes materiais, sendo eles: goma arábica, álcool polivinílico (PVA) e cola branca escolar – que é PVA diluído com alguns aditivos. As peças geradas foram sinterizadas a temperatura de 1500 °C e obtiveram resultados de densidade e porosidade aparente variando de $2,8 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ e $19 \pm 5\%$, para a que foi considerada como melhor formulação, que consistia em pó, passante em mesh 325, de Al_2O_3 com 5,0% de PVA como ligante e 1,0% de poliacrilato de amônia (empregado como dispersante); a $1,79 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$ e $49 \pm 2\%$ para a formulação com 96% de Al_2O_3 , 3,0% de cola branca escolar e 1,0% de poliacrilato de amônia.

Melcher et al. (2011), com uma formulação contendo Al_2O_3 revestida com 6,0% de dextrina e 1% de Darvan C (que atua como dispersante aniônico), obtiveram valores de densidade aparente e porosidade aparente similares a formulação que leva 5,0% de PVA de Muniz (2015). Os corpos de prova foram sinterizados até 1600 °C, e apresentaram densidade aparente de $2,8 \text{ g/cm}^3$ e porosidade aparente de 22%.

Material	Ligante	Referência
Al ₂ O ₃	Dextrina	LI et al., 2016; LUNKES, 2015; TITTON et al., 2014; MELCHER et al., 2011; ZHANG et al., 2009; MELCHER et al., 2006
	PVA	MUNIZ, 2015; TANAKA et al., 2006; MALEKSAEEDI et al., 2014
	PAA	TANAKA et al., 2006
	PVAc	MUNIZ, 2015
	Goma arábica	MUNIZ, 2015
	NaHCO ₃	GALDINO, 2003
Ti ₃ SiC ₂	Dextrina	CARRIJO, 2016
Ti-Al-O-C	Dextrina	ZHANG, 2010
Nb-Al-O	Dextrina	ZHANG, 2010
Nb-Al-C	Dextrina	ZHANG, 2010
Hidroxiapatita	Maltodextrina	SUWANPRATEEB et al., 2010
	Celulose e amido	WILL et al., 2008
Polifosfato amorfo de cálcio	PVA	VLASEA et al., 2015
Argila	Maltodextrina e açúcar	WITHELL et al., 2011
Ágata	Maltodextrina e açúcar	IPAR et al., 2012

Quadro 2.1 – Materiais utilizados como ligantes aplicados a cerâmicos processados por AM por jateamento de aglutinante, compilado com base nas referências indicadas no quadro

Titton et al. (2014) revestiu a alumina (A1000 SG da Almatiss), com 6,3% de dextrina, processo esse que foi realizado via liofilização. A alumina recoberta foi processada pelo princípio de jateamento de aglutinante em uma impressora ZPrinter 450. Foram realizadas análises de tensão de ruptura a flexão de 4 pontos e retração sobre os corpos pré-sinterizados a 1200 °C. A tensão de ruptura dos corpos pré-sinterizados foi de $6,53 \pm 0,01$ MPa, com retrações de aproximadamente 2% na largura, - 4% na altura e 3% no comprimento.

Dextrina

Como observado no Quadro 2.1, a dextrina é um dos materiais mais empregados como ligante. As dextrinas são polissacarídeos naturais derivados do amido, podendo ser do milho, da batata, do arroz, da mandioca, do trigo entre outros. Sua estrutura, apresentada na Figura 2.6, possui grupamentos hidroxila que interagem por meio de ligações de hidrogênio ou pela formação de complexos com as hidroxilas adsorvidas na superfície dos materiais cerâmicos.

Zhang et al. (2009) e Zhang (2010) em seus trabalhos analisaram o emprego da dextrina como ligante para diversos materiais, obtendo sempre bons resultados de resistência à verde das peças, e pouco resíduo pós sinterização, o que a valida como um bom material ligante.

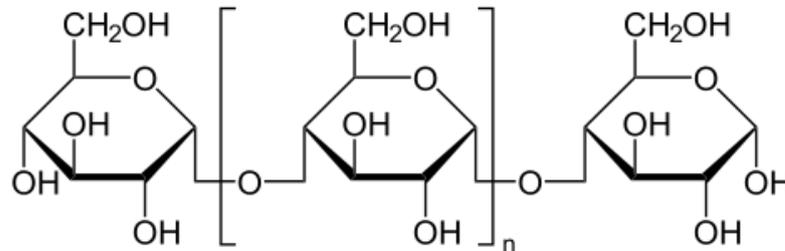


Figura 2.6 – Estrutura atômica da dextrina
Fonte: Lunkes (2015).

Os percentuais em massa de dextrina adicionados à alumina pelos autores citados no Quadro 2.1 são apresentados no Quadro 2.2. Li et al. (2016) não figuram neste quadro por não relatarem o percentual de dextrina utilizado.

% m. de dextrina	Referência
1,5%	LUNKES, 2015
6,3%	TITTON et al., 2014
6,0%	MELCHER et al., 2011
6,4%	ZHANG et al., 2009
6,0%	MELCHER et al., 2006

Quadro 2.2 – Percentuais de dextrina adicionados a alumina com base nas referências indicadas no Quadro 2.1

Com exceção de Lunkes (2015), todos os autores citados no Quadro 2.2 utilizaram de liofilização para revestir da alumina por dextrina. Um percentual mais elevado de dextrina em relação à alumina garante boa resistência a verde das peças, pois há abundância de material ligante no pó, todavia um percentual tão elevado limita a produção deste pó a meios em que a mistura líquida é transformada diretamente em pó, como a liofilização ou a atomização. Procedimentos mais simples, como a secagem e posterior moagem em moinho ou gral se tornam ineficazes, pois o resultante da secagem é um bloco de material cerâmico extremamente duro.

Todavia, empregando o percentual sugerido por Lunkes (2015) de 1,5% m. em relação à alumina, mesmo os procedimentos menos elaborados, como a moagem, com gral e pistilo, são capazes de processar a mistura. Lunkes (2015) estudou especificamente a interação entre a dextrina e a alumina visando à produção de pós para o princípio de jateamento de aglutinante.

Um de seus resultados é a capacidade de adsorção superficial de dextrina pela alumina. O autor identificou que em pH 6, 1,5% m. de dextrina gera uma monocamada ideal de revestimento sobre a alumina. Ainda segundo o autor, percentuais maiores geram excesso de dextrina que pode não ser adsorvida na alumina ou é adsorvida pela própria dextrina, resultando em uma dupla camada de revestimento que desfavorece o ganho de resistência mecânica da peça, e também dificulta a sinterização. Percentuais menores, por sua vez, geram peças verdes menos resistentes.

2.6.4 Dispersantes

Uma dispersão eficaz possibilita que ocorra uma distribuição homogênea de partículas ou grânulos, evitando que elas se aglomerem, aumentando assim a fluidez e a densidade de sólidos da solução (MUNIZ, 2015). Na literatura, encontra-se uma vasta gama de dispersantes utilizados no preparo de pós cerâmicos processados pelo princípio de jateamento de aglutinante. Em especial, em pós com base de Al_2O_3 tem-se o Dolapix A88 (com base de aminoálcool), utilizado por Zhang, et al. (2009), o ácido poliacrílico (PAA-NH₄), utilizado por Muniz, (2015), e o ácido oleico, utilizado por Somasundaram et al. (2009). Estes 3 dispersantes utilizam o mesmo mecanismo de dispersão, o eletroestérico ou estérico-eletrostático, que é uma combinação dos mecanismos eletrostático e estérico. A Figura 2.7 apresenta esquematicamente os dois mecanismos.

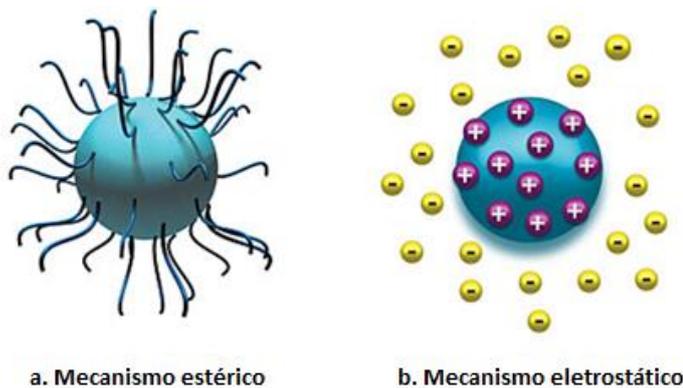


Figura 2.7 – Mecanismos de dispersão (a) estérico (b) eletrostático
 Fonte: Morfesis (2010).

No mecanismo estérico, apresentado na Figura 2.7(a), cria-se uma barreira mecânica do dispersante adsorvido na interface partícula/líquido. No mecanismo eletrostático, apresentada na Figura 2.7(b), um composto com carga (positiva ou negativa) fica adsorvido na

superfície das partículas, conferindo-lhes potencial eletrostático. Esta carga impede que as demais partículas aproximem-se diminuindo a viscosidade da solução (MORFESIS, 2010).

Para que alguns dispersantes atuem sobre a superfície das partículas cerâmicas, muitas vezes é necessário regular o pH do meio para que a interação ocorra de forma efetiva. O pH deve estar dentro da faixa estabelecida pelo dispersante e também deve ser regulada em função do ponto de carga zero (PCZ) do material cerâmico (TECHNISCHE UNIVERSITÄT HAMBURG-HARBURG, 2008).

Quando o pH da solução em que o sólido está inserido é menor que o PCZ, a superfície do sólido apresentará carga elétrica positiva; já se o pH for maior que o PCZ, a superfície será carregada negativamente. O PCZ da alumina é tipicamente de 9,5, como pode ser visto na Figura 2.8.

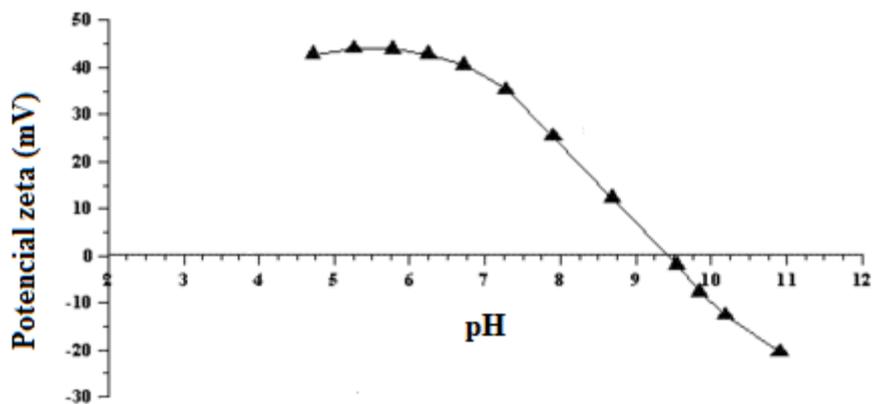


Figura 2.8 - Potencial zeta da alumina
Fonte: Deolin et al. (2013).

Neste pH, a superfície das partículas de alumina tem carga neutra, logo não é um pH adequado para se produzir uma suspensão, pois as partículas não apresentaram forças repulsivas, as quais ocorrem entre superfícies carregadas com cargas de sinais iguais. Na faixa compreendida entre 10 e -10mV, a suspensão tem maior probabilidade de instabilidade e floculação. O mais indicado é trabalhar acima de 10 mV ou abaixo de -10 mV no caso da alumina, acima de pH 10,0 ou abaixo de pH 8,5 (DEOLIN et al., 2013).

2.6.5 Lubrificantes

Os lubrificantes atuam reduzindo o atrito que existe entre os próprios grânulos e também entre os grânulos e o rolo nivelador da máquina. Quando o atrito é reduzido, a depositabilidade do pó melhora, o pó é distribuído uniformemente nas camadas e, uma vez que

os grânulos estão mais bem arranjados há maior índice de empacotamento e maior densificação das peças (SANTOS, 2012).

Lunkes (2015) identificou que a dextrina em concentrações de até 2,5% pode atuar como lubrificante para partículas de alumina, porém em concentrações superiores a 5,0% não mais atua como lubrificante por afastar excessivamente as partículas. Entre os lubrificantes orgânicos que podem ser empregados tem-se: o ácido esteárico, a estearina, o ácido butanoico, entre outros (SANTOS, 2012; SNEL et al., 2007).

Ácido esteárico

O ácido esteárico é um ácido graxo saturado, encontrado em óleos e gorduras animais e vegetais, altamente hidrofóbico, solúvel em acetona, clorofórmio e álcoois. Sua obtenção provém da saponificação dos triglicerídeos da gordura ou óleo, seguida de destilação. Em geral, as aplicações do ácido esteárico exploram seu caráter bifuncional, com um grupo de cabeça polar que pode ser ligado a cátions metálicos e uma cadeia não polar que confere solubilidade em solventes orgânicos, como pode ser observado na Figura 2.9. Isto o coloca como um ótimo agente hidrofobilizador (WEBBER, 2014).

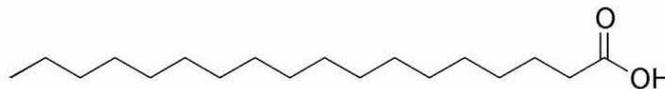


Figura 2.9 – Cadeia do ácido esteárico
Fonte: Webber (2014).

O ácido esteárico é utilizado como lubrificante e/ou hidrofobilizador no processo de RBAO. Luyten et al. (2005) empregaram a técnica de RBAO associada ao método da réplica com espuma de poliuretano. Snel et al. (2007) empregaram a técnica de RBAO em conjunto ao processo de colagem de fita cerâmica, em que se dissolveram 7 g de ácido esteárico em acetona aquecida, adicionaram 100 g do pó para RBAO e em seguida liofilizaram a mistura. Em ambos os casos os processos produtivos envolvem meios aquosos e para que promover a hidrofobilização dos pós foi empregou-se ácido esteárico.

Jaw et al. (2000) analisaram as temperaturas de degradação térmica para o ácido esteárico, por meio de TGA e curva termogravimétrica derivada (DTG). Os resultados são apresentados na Figura 2.10(a) e Figura 2.10(b), respectivamente. O ponto de fusão ocorre em torno de 69 °C, em que há uma variação negativa do fluxo de calor sem que haja variação da massa e a degradação ocorre em torno de 360 °C, em que há um pico do fluxo de calor acompanhado a redução da massa.

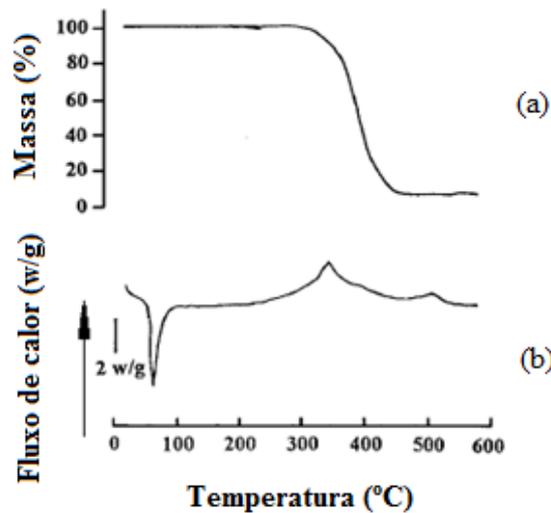


Figura 2.10 – (a) TGA (b) DSC ambas do ácido esteárico
Fonte: adaptado de Jaw et al. (2000).

2.7 FORMULAÇÃO DO LÍQUIDO AGLUTINANTE

Além do pó, o outro item fundamental ao princípio de jateamento de aglutinante é o líquido aglutinante que deve ser jateado sobre o leito de pó para dar início ao processo de aglutinação. O líquido precisa ser capaz de penetrar a camada superior do pó e molhar suficientemente a camada anterior para garantir adesão entre elas. Além disso, a aglutinação do pó deve ser suficientemente rápida para não afetar a deposição da próxima camada (UTELA et al., 2008; IPAR et al., 2012).

O líquido aglutinante deve replicar as características reológicas da tinta original do cabeçote de impressão empregado na máquina de impressão 3D, e possuir estabilidade química para que mantenha o pH, a viscosidade e a tensão superficial constantes, independentemente do tempo de permanência dentro do cabeçote (UTELA et al., 2008; IPAR et al., 2012).

Cabeçotes de impressão

Os cabeçotes que jateiam o aglutinante sobre o leito de pó nas máquinas de AM são os mesmos de impressoras a jato de tinta convencionais que realizam impressão em papel, sendo do tipo *Drop-on-demand* (DoD), variando entre piezoelétricos ou térmicos.

Ambos os tipos de cabeçotes possuem duas câmaras: a principal, que é o reservatório de tinta, e uma câmara de disparo que armazena uma pequena quantidade de tinta a ser prontamente impressa.

Nos piezoelétricos, um pulso elétrico é aplicado a uma cerâmica piezoelétrica que se flete, criando uma pressão negativa que empurra o líquido aglutinante da câmara principal à câmara de disparo. A carga elétrica é invertida, fazendo com que a cerâmica piezoelétrica seja rapidamente fletida na direção oposta, impelindo uma gota de líquido aglutinante em direção ao leito de pó (DISCHER, 2014). Na Figura 2.11 (a), é apresentado, simplificada, o funcionamento de um cabeçote de tinta DoD piezoelétrico. Estes cabeçotes possuem alta resolução, operam a baixa temperatura e têm como exigência que a reologia do líquido a ser jateado seja compatível com a da tinta original (UTELA et al., 2008).

Nos cabeçotes térmicos, um resistor aquece rapidamente o líquido aglutinante dentro da câmara de disparo até ela formar uma bolha de ar. Em um μ segundo a bolha de ar cresce até explodir, impelindo uma gota de líquido aglutinante para fora. Após expelir a gota, a bolha resfria, contrai e colapsa gerando vácuo dentro da câmara de disparo, que puxa mais líquido aglutinante da câmara principal e o ciclo se repete (DISCHER, 2014). O funcionamento esquemático de um cabeçote de tinta DoD térmico é apresentado na Figura 2.11 (b). Estes cabeçotes empregam calor e podem queimar caso o líquido de impressão acabe, pois ele é o responsável por resfriar o cabeçote ou caso o líquido não replique as características da tinta original como viscosidade e tensão superficial (KIPPHAN, 2001).

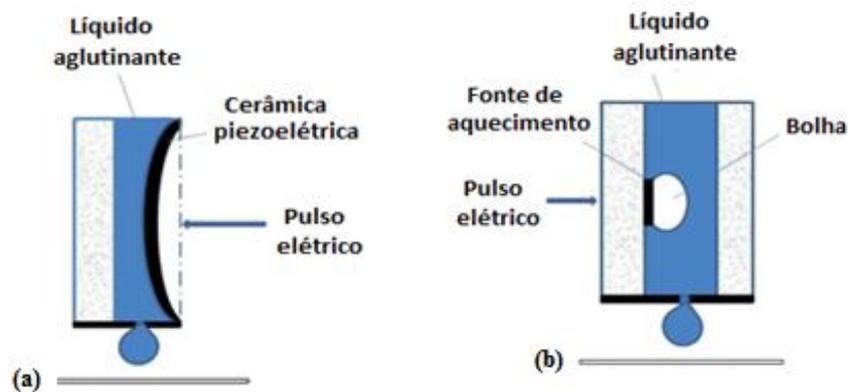


Figura 2.11 – Esquemático do funcionamento de um cabeçote (a) piezoelétrico DoD (b) térmico DoD
 Fonte: Kipphan (2001).

Ganter et al. (2009) formularam aglutinantes simples, para emprego com pós comerciais - Xtra-White e Redart TerraCotta – empregando o método de aglutinação de adesivos em leito. Os líquidos jateados foram uma solução de água destilada com 23% de álcool isopropílico com concentração de 91% e outra solução de água destilada com 33,33% de etanol desnaturado, ambos apresentaram resultados satisfatórios quanto à resistência a verde das peças geradas. Vale salientar de que este resultado apenas indica que estes líquidos aglutinantes são

compatíveis com os cabeçotes, e não de que eles possam ser aplicados a diferentes pós. A interação pó/líquido aglutinante deve ser analisada caso a caso.

Tendo pó e líquido de jateamento prontos e com boa compatibilidade entre si, passa-se a etapa de impressão.

2.8 PROCESSO DE IMPRESSÃO

Os principais parâmetros de processamento que afetam a qualidade da peça final são: tempo entre as camadas, espessura de camada, distância entre o cabeçote de impressão e o leito de pó, e orientação construtiva.

Orientação construtiva

Vlasea et al. (2015) identificaram que diferentes orientações construtivas acarretam diferentes concentrações de volume de aglutinante, e com isso diferentes porosidades e propriedades mecânicas. O material empregado foi polifosfato amorfo de cálcio com partículas irregulares e PVA como ligante. Foram produzidas peças em 5 diferentes orientações em relação ao eixo Z, a 0° , 30° , 45° , 60° e 90° , como mostra a Figura 2.12. Neste estudo, os corpos de prova estavam alinhados com o eixo X, direção de deslocamento do rolo espalhador.

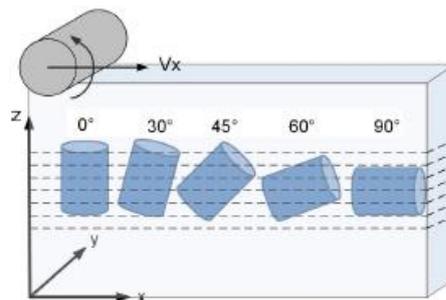


Figura 2.12 – Orientações construtivas empregadas por Vlasea et al., 2015

Fonte: Vlasea et al. (2015).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.13. A orientação de 90° obteve a menor porosidade e com isso a maior resistência a compressão, o que é esperado, uma vez que a porosidade diminui a resistência mecânica das peças. De forma análoga, as orientações de 0° e 45° que resultaram nas maiores porosidades obtiveram as menores resistências à compressão. Isso se deve ao fato de que durante a sinterização as ligações entre as partículas em um mesmo

plano (XY ou de uma camada) são mais fortes do que as ligações entre as partículas ao longo do plano z (entre camadas), devido a maior aproximação entre elas.

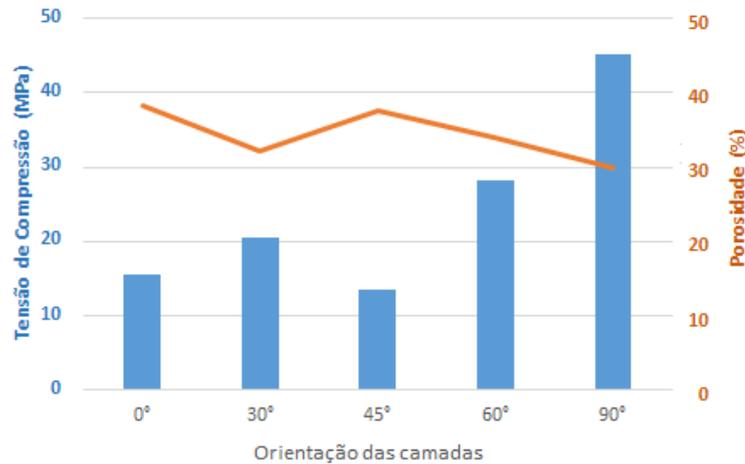


Figura 2.13 – Variação da tensão de compressão e da porosidade em relação a orientação construtiva
Fonte: adaptado de Vlasea et al. (2015).

Distância cabeçote/leito

O voxel de construção de uma peça é chamado de primitivo, que é a aglomeração de pó resultante da interação de uma única gota de líquido com o leito, como apresentado na Figura 2.14. Percebe-se a geração de uma esfera de pó, e ao seu redor uma trincheira sem pó devido ao impacto da gota do aglutinante (LANZETA e SACHS, 2003).

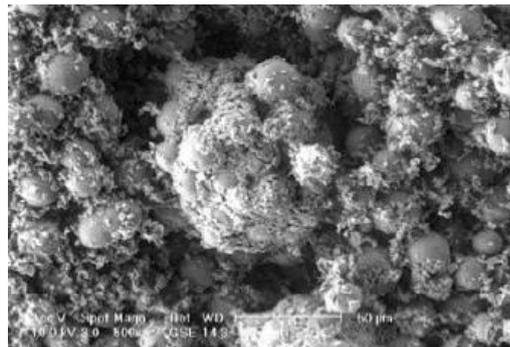


Figura 2.14 – Primitivo resultante da interação de uma única gota de líquido com o leito de pó
Fonte: Lanzeta e Sachs (2003).

Lanzeta e Sachs (2003) identificaram que uma vez que a energia do impacto da gota jateada pelo cabeçote com o leito de pó lança partículas de pó para novas posições, uma distância excessivamente grande entre o leito de pó e o cabeçote aumentam esta energia e, com isso, tanto pó quanto líquido aglutinante podem ser lançados fora da região delimitada, o que prejudica o acabamento superficial e a precisão dimensional da peça.

Tempo entre as camadas (*delay*)

Farzadi et al. (2015) avaliaram a influência do tempo entre camadas, para tal, empregaram insumos comerciais da empresa Z Corporation, o pó ZP 150 e o líquido aglutinante ZB63 (ambos insumos comerciais da Z Corporation). Os autores identificaram que o aumento do tempo entre as camadas resulta em melhor espalhamento e uniformidade do líquido aglutinante, o que por sua vez, favorece o ganho de resistência mecânica da peça. Isto ocorre, devido ao aumento do tempo que permite que o líquido jateado penetre de forma mais efetiva, tanto vertical quanto lateralmente, resultando na diminuição do espaço entre as partículas de pó.

Espessura de camada

Lu e Reynolds (2008), processaram por jateamento de aglutinante um pó de $Ti_{35}Ni_{50}Hf_{15}$ passante em 635 mesh. Os autores identificaram que a gota de aglutinante ao tocar o leito de pó se espalha por capilaridade vertical e horizontalmente. Se a espessura da camada de pó depositado for muito fina, a gota irá saturar a vertical, e o excesso de aglutinante se espalhará para as laterais. Se a camada for muito grossa, a gota não penetrará totalmente. Em ambos os casos há perda dimensional e fragilização da peça. A saturação do líquido aglutinante, ou seja, o volume de aglutinante em um voxel, afeta da mesma forma. Segundo os autores, altos índices de saturação geram ligações mais fortes, o que significa peças mais resistentes à quebra quando verdes, porém saturação excessiva causa espalhamento lateral e perda da precisão dimensional, além de prejudicar a sinterabilidade das peças. Os autores concluem que se deve identificar uma relação espessura de camada/saturação de líquido aglutinante ótima que espalhe igualmente o aglutinante horizontal e verticalmente, como apresentado na Figura 2.15 (b).

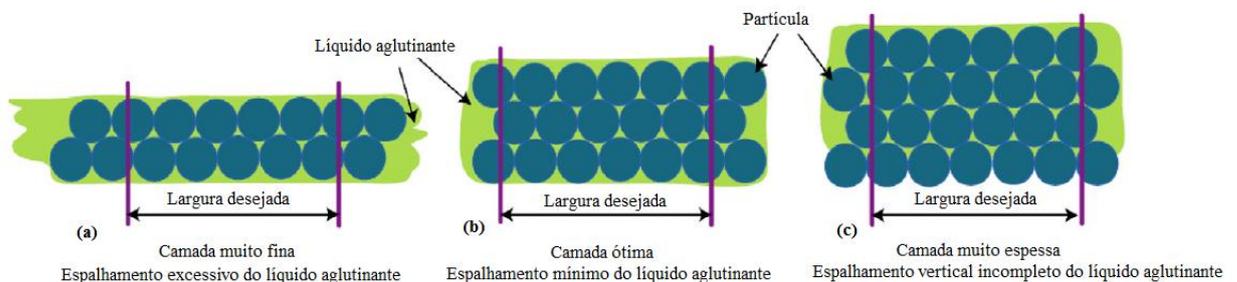


Figura 2.15 – Camada de pó (a) muito fina (b) ótima (c) muito espessa

Fonte: adaptado de Lu e Reynolds (2008).

Muitos autores como Ipar et al. (2012), Muniz (2015) e Lanzetta e Sachs (2003) determinam a espessura de camada como ao mínimo 3 vezes o tamanho da maior partícula de

pó. Porém, Lu e Reynolds (2008) apresentam que para se obter uma espessura de camada ótima é necessário analisar a distribuição de frequência do tamanho das partículas, como a do exemplo apresentado na Figura 2.16. Neste caso, uma espessura ótima de camada seria em torno de 30 μm , uma vez que mais de 95% das partículas tem até 10 μm . Se fosse empregada uma espessura de camada de 60 μm – que representa 3 vezes o tamanho da maior partícula (20 μm) – haveria penetração incompleta de aglutinante na camada.

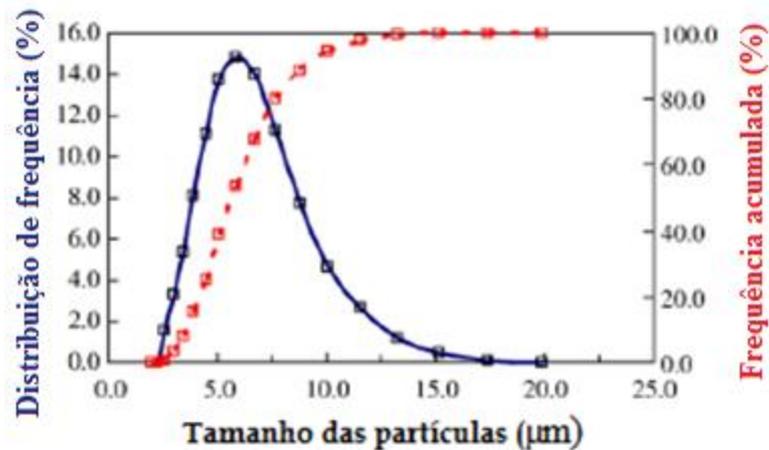


Figura 2.16 – Distribuição de frequência *versus* tamanho das partículas
Fonte: adaptado de Lu e Reynolds (2008).

Zhang et al. (2009) identificaram que o aumento da espessura de camada, mantendo-se o mesmo nível de saturação de aglutinante, gera aumento da porosidade das peças. Camadas de 90 μm resultaram em porosidades de $19,0 \pm 0,5\%$ vol., enquanto camadas do mesmo pó com espessura de 150 μm resultaram em porosidades de $39 \pm 2\%$ vol.

2.9 PÓS-PROCESSAMENTO

Terminado o processo de jateamento ainda há etapas a serem realizadas até se obter a peça final. A primeira é a secagem, que elimina o excesso de líquido e garante que todo o agente de aglutinação contribua para a resistência mecânica a verde da peça. O tempo e a temperatura de secagem variam com o pó e o líquido aglutinante utilizados.

Tendo a peça seca, passa-se à remoção o pó não aglutinado, quando a deposição for realizada a seco, a remoção pode ser feita também a seco, por jateamento de ar, vácuo, manualmente com auxílio de um pincel ou por vibração (UTELA et al., 2008). Quando for realizada deposição úmida ou a remoção a seco não for suficiente, o pó solto deve ser removido

via úmida, pelas técnicas de ultra-sonicação, ebulição induzida por micro-ondas ou geração de bolhas de CO₂ (MEIRA et al., 2013). Neste caso, é importante que o pó e o aglutinante não solubilizem no fluido de limpeza e que terminada a remoção do pó seja realizada uma nova secagem antes de se passar a procedimentos adicionais.

Posteriormente à remoção do pó não aglutinado, para se obter melhor acabamento superficial, pode-se realizar o revestimento da peça com uma fina camada de pequenas partículas. O material de revestimento pode ou não ser o mesmo da peça, porém, quando se deseja sinterizar a peça, materiais diferentes podem causar gradientes térmicos e ocasionar trincas. Vale salientar de que esta etapa não é obrigatória, podendo-se realizar a infiltração ou sinterização diretamente após a remoção do pó (UTELA et al., 2008).

A infiltração produz peças altamente densas sem retração, porém não são geradas peças 100% cerâmicas, uma vez que os infiltrantes são geralmente poliméricos, com cera ou cianoacrilato (IPAR, 2011).

A sinterização é capaz de produzir peças 100% cerâmicas, porém não 100% densas, uma vez que o princípio de jateamento de aglutinante não inclui em nenhuma etapa a aplicações de pressão. A pressão, quando aplicada, aproxima as partículas cerâmicas, e favorece a formação de pescoços durante a sinterização e com isso aumenta densificação. Os trabalhos que buscam densificação em peças de alumina processadas por jateamento de aglutinante, como Muniz (2015), optam por empregar pós finos, que também auxiliam na densificação, porém ainda as peças possuem porosidades de aproximadamente 15%.

Outra consequência da pouca aproximação entre as partículas cerâmicas devido ao processamento, é a necessidade de altas temperaturas para sinterização (seguindo o processo tradicional de sinterização), em torno de 1600 °C (MUNIZ, 2015). Em contrapartida processos de fabricação em que há aplicação de pressão conseguem resultados efetivos de sinterização da alumina a temperaturas inferiores. Olszyna et al. (1997), por exemplo, empregaram pó de alumina com partículas de 0,55 a 0,69 µm e obtiveram peças com 99,5% densas sinterizadas em temperaturas de 1500 °C.

2.10 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA

Os trabalhos encontrados na literatura, como os de Melcher (2011), Zhang et al., (2009), Lunkes (2015), Muniz (2015), entre outros, demonstram que o princípio de jateamento de aglutinante é aplicado na produção de peças cerâmicas de alumina é promissor. Um dos

principais focos de estudo são as formulações de pós de alumina, de forma a torná-las mais bem adaptadas ao princípio de jateamento de aglutinante, especialmente no quesito materiais ligantes e suas proporções. A dextrina, como pode ser visto na seção 2.6.3, se mostra propícia a ser empregada como ligante, por conferir resistência a verde às peças cerâmicas, ser um produto de baixo custo e de fácil manuseio.

Paralelamente, outros estudos buscam a produção de peças em alumina com redução da retração e também da temperatura de sinterização. Nesse enfoque, destaca-se o trabalho de Claussen et al. (1989), que desenvolveram técnica de RBAO, em que a adição de pó de alumínio, que oxida durante a sinterização, se contrapõe a retração cerâmica além de permitir utilizar temperaturas de sinterização reduzidas. E também de Yao et al. (2015) que produziram peças com pó de alumínio metálico e sinterizaram em atmosfera oxidativa, obtendo assim peças em alumina com variação dimensional inferior a 2%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e os métodos empregados neste trabalho para se atingir os objetivos propostos.

3.1 MATERIA-PRIMA

As matérias-primas empregadas foram:

- Alumina A1000 SG da Almatis com diâmetro médio de partícula de 2 μm
- Dextrina Vegecol 25 B da Poliamidos – empregada como ligante
- Dolapix CE 64 da Zschimmer-Schwarz – empregado como dispersante
- Água deionizada – empregada como meio de dispersão na preparação da alumina
- Hidróxido de amônio – empregado como regular de pH
- Pó de alumínio 1403 da Alcoa com diâmetro médio de partícula de 3 μm
- Ácido esteárico puro – empregado como lubrificante
- Acetona – empregada como meio de dispersão na preparação do pó de alumínio

Foi dada preferência aos materiais comerciais com documentação técnica e também aqueles cujas empresas fornecedoras generosamente os doaram para este trabalho. A alumina foi doada pela Almatis, a dextrina, pela Poliamidos e o Dolapix CE 64 (com base de ácido carboxílico), pela Zschimmer-Schwarz. O pó de alumínio foi cedido pela Alcoa S. A. Justificativas adicionais à utilização destes materiais são apresentadas junto à definição dos métodos e mecanismos de atuação pretendidos nas formulações propostas.

Caracterização da Matéria-Prima

A alumina e o alumínio, ambos em estado de fornecimento, foram caracterizados quanto à granulometria, possibilitando a discussão dos resultados granulométricos após o recobrimento. O pó de alumínio também passou por análise de difração de raios X (DRX), para avaliar a pureza e averiguar se não havia sofrido hidratação, oxidação ou algum tipo de contaminação em decorrência do modo de armazenamento.

Como a quantidade de pó envolvido na caracterização granulométrica é pequena, as amostras foram selecionadas fazendo uso de um quarteador, para garantir que fossem um

representativo fiel do todo. A granulometria de ambos os materiais foi realizada na UTFPR, no granulômetro de difração a laser Microtrac, capaz de identificar partículas de 0,0215 a 2000 μm . Ambos os materiais foram dispersos em álcool isopropílico (com índice de refração de 1,38), sendo submetidas a ultrassom para desaglomeração e posteriormente levadas ao granulômetro. O índice de refração considerado para a alumina foi de 1,76 e o para o alumínio 1,09.

A análise de DRX também foi realizada na UTFPR por um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu®, com radiação de Cu- α com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão de 40KV, corrente de 40 mA e ângulo de varredura de 20° a 90° para 2θ , com velocidade de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

3.2 MÉTODOS

Uma visão geral das etapas de preparação e processamento dos materiais realizadas neste trabalho é apresentada no fluxograma das atividades na Figura 3.1. Estas atividades são detalhadas nas próximas seções.

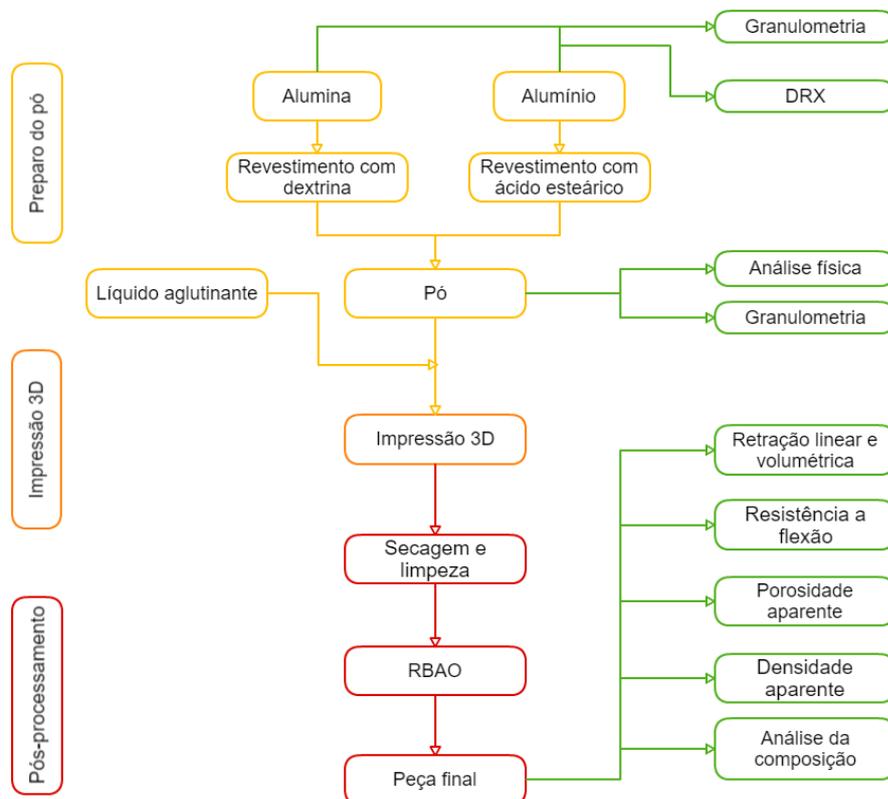


Figura 3.1 – Fluxograma das atividades programadas para este trabalho ¹

¹ Figuras não referenciadas são de autoria própria

Os métodos empregados para realização deste trabalho foram divididos em três seções:

1. **Preparo do líquido aglutinante e do pó**, que envolve o revestimento dos pós de alumina e alumínio;
2. **Impressão 3D**, em que foram definidos os parâmetros de processamento;
3. **Pós-processamento**, que envolve a secagem, limpeza e sinterização das peças.

A cada seção foram associadas etapas de caracterização e análise, sendo elas: caracterização da matéria-prima, caracterização do pó preparado para impressão e análise das peças obtidas.

3.2.1 Preparo dos líquidos aglutinantes

Em função da não absorção de água pela alumina, da necessidade de que não houvessem contaminantes na peça final, e da versatilidade oferecida por este método, optou-se por utilizar a aglutinação por adesivo em leito de pó. Neste método, o líquido aglutinante desempenha exclusivamente a função de ativar o ligante presente no pó. Como ligante, escolheu-se a dextrina em função de ser um material orgânico, que é consumido durante o processo de queima, sem deixar resíduos, e também por já ter sido utilizado em outros estudos, citados na seção 2.6.3, como ligante em conjunto a alumina, e que é facilmente ativada apenas com água.

Além de ativar a dextrina, o líquido aglutinante também deve possuir compatibilidade com o cabeçote de impressão da máquina, a fim de que seja jateado de modo satisfatório. No caso da impressora Z310 Plus (detalhada na seção 3.2.6), disponibilizada para este estudo, o cabeçote de impressão é o modelo C4800a da Hewlett-Packard Company.

Foram formulados três diferentes líquidos aglutinantes a serem avaliados, suas formulações são apresentadas na Tabela 3.1. O W100 A0 é composto exclusivamente por água deionizada, o W77 A23, proposto por Ganter et al. (2009), é uma solução de água deionizada com 23% de álcool isopropílico. O W70 A30 é similar ao W77 A23, porém com aumento do percentual de álcool isopropílico de 23% para 30%, para analisar se há melhora da jateabilidade do líquido pelo cabeçote em função do aumento da volatilidade da solução.

Tabela 3.1 – Líquidos aglutinantes utilizados nos testes preliminares

	Água deionizada	Álcool isopropílico
W100 A0	100%	0%
W 77 A23	77%	23%
W 70 A30	70%	30%

Os três líquidos passaram por análise qualitativa de interação com o leito de pó e de jateabilidade. A interação com o pó foi avaliada através da capacidade de consolidação de camadas. A jateabilidade, por sua vez, foi avaliada através da qualidade dos jatos, ou seja, se ocorrem entupimentos ou se os jatos eram direcionados diretamente contra o leito de pó. O teste de jateabilidade também deve provar a compatibilidade dos fluidos com o cabeçote de impressão, evitando principalmente o sobreaquecimento do cabeçote,

Os resultados descritos na seção 4.2, demonstram que apenas o W77 A23 obteve uma compatibilidade satisfatória com o cabeçote e, portanto, foi definido como líquido aglutinante a ser utilizado.

3.2.2 Revestimento do pó de alumina por dextrina

Dada a vasta literatura sobre o uso da dextrina como ligante para o princípio de jateamento de aglutinante, optou-se por utiliza-la no método de adesivos em leito. Porém o pó de alumínio não deve ter contato com a água, que é o material ativador da dextrina. Logo, o pó de alumínio não poderia ser recoberto com dextrina, pelo contrário, é necessário hidrofobizar o pó de alumínio. Desta forma o revestimento dos pós foi realizado separadamente para a alumina e para o alumínio, uma vez que cada um dos pós foi revestido com um material distinto.

O revestimento da alumina pela dextrina foi realizado seguindo as instruções da Technische Universitat Hamburg-Harburg (2008), sendo as etapas seguidas apresentadas na Figura 3.2. Primeiramente, adicionou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) à água deionizada até que o pH desta solução fosse estabilizado em 10,5. Empregou-se o NH_4OH por ser uma base orgânica que após a queima não deixa resíduos na peça, diferentemente de bases como o hidróxido de sódio (NaOH) que contaminaria a amostra com sódio (Na). O pH foi calibrado com auxílio de um pHmetro ION PHB500 cedido pelo Departamento Acadêmico de Física (DAFIS) da UTFPR. A necessidade de se empregar uma solução alcalina veio da faixa de pH na qual o dispersante Dolapix CE 64 atua e também pelo ponto de carga zero (PCZ) da alumina.

A esta solução adicionou-se 0,7% m., de Dolapix CE 64, e em seguida adicionou-se a alumina. Ao obter-se uma mistura homogênea, sem aglomerados de alumina, adicionou-se 1,5% m., de dextrina Vegecol 25 B, seguindo o percentual ótimo dextrina/alumina definido por Lunkes (2015). Esta solução foi seca em estufa a 50 °C e posteriormente moída com gral e pistilo. O procedimento de desaglomeração foi realizado até que todo o pó fosse passante em peneira granulométrica malha 120 mesh.

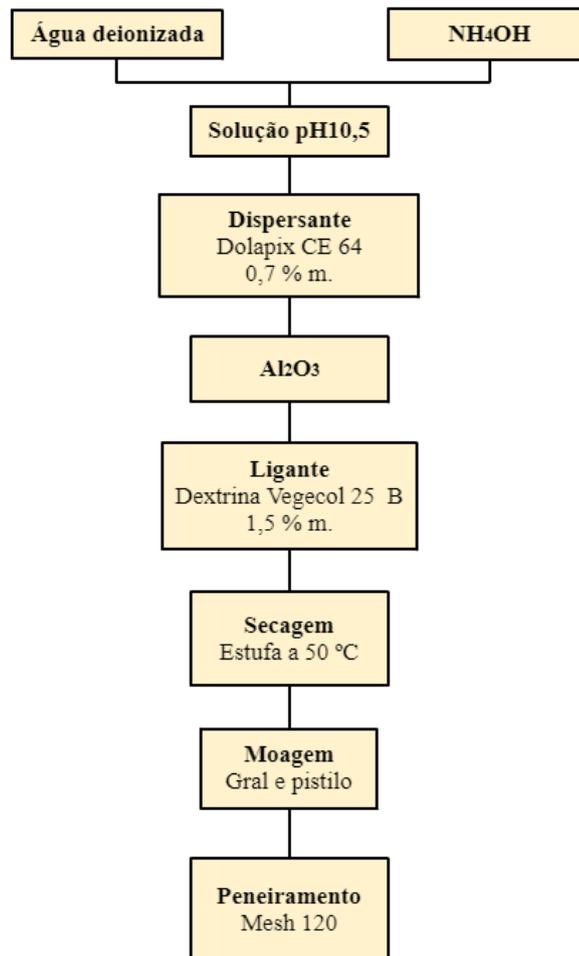


Figura 3.2 – Fluxograma do preparo do pó de alumina

3.2.3 Revestimento do pó de alumínio com ácido esteárico

O pó de alumínio 1403 da Alcoa, utilizado neste trabalho é fornecido recoberto por Terpeno-ol que atua como camada protetiva das partículas de alumínio, e evita que elas oxidem quando em contato com o ar. A oxidação de partículas finas de alumínio é uma reação explosiva extremamente perigosa. Todavia, este recobrimento é suficiente apenas para armazenagem e manuseio. No processamento por jateamento de aglutinante, como um líquido é jateado sobre o pó, torna-se necessário um novo recobrimento para garantir que não haja formação de hidróxidos de alumínio durante a impressão.

No processamento por jateamento de aglutinante é conveniente que seja adicionado um material lubrificante ao pó, para que assim, ele adquira boa depositabilidade. Como foi proposta a realização do revestimento da alumina com um material com forte poder ligante, foi decidido revestir o alumínio com o material lubrificante. Seguindo o proposto por Luyten et al. (2005) e Snel et al. (2007), empregou-se ácido esteárico como revestimento do pó de alumínio,

uma vez de que este atua tanto como lubrificante, quanto como hidrofobilizador para o pó de alumínio.

Todavia, não há literatura de referência que empregue o ácido esteárico como recobrimento do pó de alumínio aplicado ao princípio de jateamento de aglutinante, logo, o percentual de ácido esteárico empregado teve que ser definido experimentalmente. Para tal, foi necessário produzir não apenas o pó de alumínio recoberto, mas também misturá-lo ao pó de alumina recoberta, uma vez que apenas esta continha material ligante, necessário para fornecer resistência ao corpo de prova verde.

Vale salientar de que a manipulação do pó de alumínio exige cuidados como: evitar a formação de nuvens de pó, não o armazenar em grandes quantidades, usar máscara com filtro específico para pós, evitar o contato com a pele, e com os olhos, inibir o contato com a água, e descargas elétricas.

Os testes experimentais buscaram obter um pó com boa depositabilidade, interação eficiente com o líquido aglutinante e capaz de gerar peças verdes suficientemente resistentes à serem limpas e manuseadas. A depositabilidade foi considerada boa quando a camada depositada era uniforme, com um leito homogêneo, sem que houvessem irregularidades. A interação do líquido aglutinante com o leito de pó também foi avaliada de forma qualitativa.

Foram necessárias definições de algumas formulações com diferentes teores de ácido esteárico para possibilitar a definição de parâmetros adequados ao estudo. Isto foi feito através de combinações de variáveis, tais como: volume de alumínio em relação a alumina, saturação de líquido aglutinante e percentual de ácido esteárico em relação ao alumínio.

O percentual de saturação é um parâmetro de máquina que mensura a quantidade de líquido aglutinante jateado sobre determinada região do leito de pó. A quantia equivalente em litros não foi mensurada, devido a incapacidade de se armazenar uma quantia mensurável de líquido aglutinante. Cada pulso de jateamento corresponde uma quantia de líquido da ordem de picolitros, logo, até que fosse armazenada uma quantia mensurável parte do álcool isopropílico presente na formulação do líquido já teria volatizado, invalidando a medida. Devido a esta incapacidade, a saturação foi analisada apenas em sua forma percentual.

Cada uma das formulações analisadas para que fossem obtidos os parâmetros são apresentadas na Tabela 3.2.

Os resultados descritos na seção 4.3 demonstraram que para o pó ter boa depositabilidade e também boa interação com o líquido aglutinante deve haver 0,5% m. de ácido esteárico em relação ao alumínio. O método de preparo utilizado nos testes preliminares

e definido para o revestimento do pó de alumínio com ácido esteárico é apresentado na Figura 3.3.

Tabela 3.2 - Formulações preliminares para identificação dos percentuais de ácido esteárico

#	% vol. Al	% m. de ácido esteárico	% Saturação
01	30	2,0	125
02	25	2,0	125
03	30	1,5	125
04	25	1,5	125
05	25	1,0	125
06	25	0,5	125
07	25	0,25	125
08	25	1,5	115
09	25	1,5	100
10	30	1,5	100
11	35	1,5	100
12	25	0,5	115
13	25	0,5	110
14	30	0,5	110
15	35	0,5	110
16	40	0,5	110
17	50	0,5	110

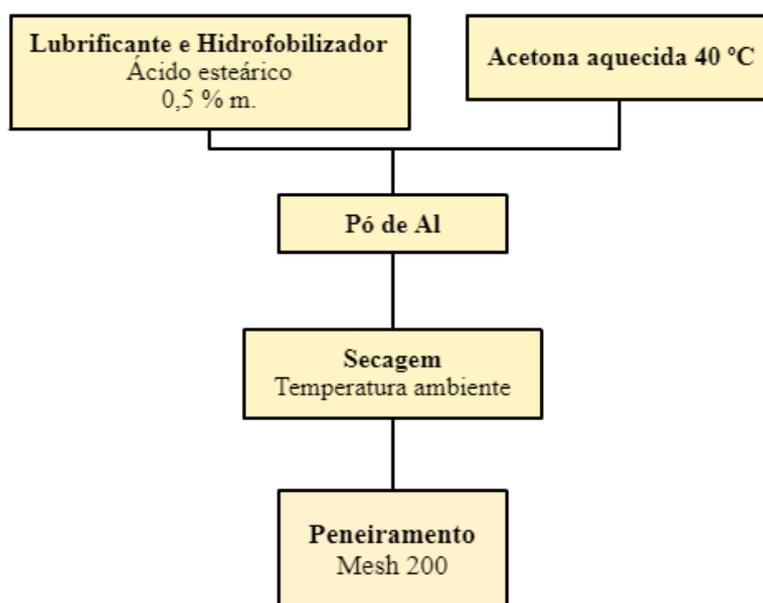


Figura 3.3 - Fluxograma do preparo do pó de alumínio revestido

Primeiramente, misturou-se 0,5% m. de ácido esteárico em relação ao alumínio a acetona aquecida a 40 °C. Após completa dissolução do ácido esteárico na acetona, adicionou-se o pó de alumínio, e agitou-se manualmente esta solução por 5 min para homogeneização. A mistura foi vertida em um refratário e aguardou-se 1 h até que toda a acetona evaporasse e restasse apenas o pó de alumínio revestido. Como não havia material ligante no preparo deste pó, não houve a necessidade de realizar desaglomerar, o pó foi diretamente peneirado em peneira granulométrica malha 200 mesh.

3.2.4 Preparo do pó para impressão

Tendo ambos os pós revestidos, eles foram misturados por 20 min em um misturador Y para que houvesse homogeneização. Analisaram-se 5 diferentes percentuais de Al em relação à Al_2O_3 , a fim de verificar como a variação deste percentual afeta as propriedades das peças finais. Os percentuais propostos foram de 25%, 30%, 35%, 40% e 50% em volume. Vale salientar de que estes percentuais são do Al em relação à Al_2O_3 e não do pó de alumínio revestido em relação ao pó de alumina revestida, uma vez de que os revestimentos atuam apenas como meio para que os pós possam ser processados por jateamento de aglutinante.

A formulação global em massa dos pós é apresentada na Tabela 3.3. Os percentuais são considerados em relação ao todo, e não apenas a massa dos sólidos.

Tabela 3.3 – Percentual global em massa dos componentes de cada formulação de pó

Denominação	% vol Al / Al_2O_3	Al_2O_3 (%m.)	Dolapix CE 64 (%m.)	Dextrina (%m.)	Al (%m.)	Ácido esteárico (%m.)
25 Al	25	83,77	0,59	1,26	14,32	0,07
30 Al	30	81,43	0,57	1,22	16,70	0,08
35 Al	35	79,21	0,55	1,19	18,95	0,09
40 Al	40	77,11	0,54	1,16	21,08	0,11
50 Al	50	73,23	0,51	1,10	25,03	0,13

3.2.5 Caracterização do pó preparado

Para determinação da espessura de camada, os pós foram avaliados quanto à distribuição de tamanho de grânulos. A granulometria foi realizada na UTFPR, no granulômetro de difração a laser Microtrac 3500. Como a dextrina e o ácido esteárico, utilizados como revestimento, possuem índices de refração diferentes (1,67 para a dextrina e 1,46 para o ácido esteárico), foi necessário realizar medições distintas para o pó de alumina revestido com

dextrina e o pó de alumínio revestido com ácido esteárico, uma vez que, a medição simultânea dos dois pós não seria válida. Ambos foram dispersos em álcool isopropílico resfriado a 5 °C para evitar que qualquer forma de interação do meio com os recobrimentos.

Para determinar a granulometria dos pós após a mistura do alumínio revestido com a alumina revestida, foi necessário interpolar os resultados de granulometria dos pós, este procedimento foi realizado com auxílio do *software* Origin. Para a formulação 25 Al, considerou-se 75% vol. do pó composto pelo pó recoberto de alumina e os 25% vol. restantes composto pelo pó de alumínio recoberto, obtendo-se assim a granulometria teórica do pó 25 Al. O mesmo procedimento foi realizado para as demais formulações considerando os percentuais relativos de cada pó. Optou-se, para determinação da espessura de camada para cada um dos pós, empregar-se 3 vezes o tamanho de grânulo que abrangesse 95% do pó, seguindo a recomendação de análise da distribuição granulométrica proposta por Lu e Reynolds (2008), uma vez de que os resultados granulométricos demonstram uma larga distribuição de tamanho de partículas.

Também foi realizada análise física dos grânulos via microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss/EVO MA 15 disponível na UTFPR, para complementar os resultados obtidos pelo granulômetro. O pó preparado foi colado sobre uma fita de carbono que foi colada por sua vez ao suporte (*stub*). Este conjunto foi metalizado por fina camada de ouro em sua superfície por meio do metalizador Quorum, modelo Q150R ES antes de ser levada ao MEV.

3.2.6 Impressão 3D

O equipamento empregado foi uma impressora Z310 Plus produzida pela ZCorporation, cedida pelo Departamento Acadêmico de Design (DADIN) da UTFPR, as impressões foram realizadas no Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental (NUFER), também da UTFPR. O modelo Z310 Plus é monocromático, possui resolução de 300 x 450 dpi, espessuras de camada de 0,0875; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175 ou 0,2 mm e volume máximo de construção de 203 x 254 x 203 mm³.

Para construção de uma peça, independentemente de seu tamanho, é necessário preencher completamente a área construtiva da máquina com pó. Para reduzir o consumo de pó produziu-se um sistema que reduz o volume construtivo para 75 x 75 x 125 mm³, conforme apresentado na Figura 3.4.

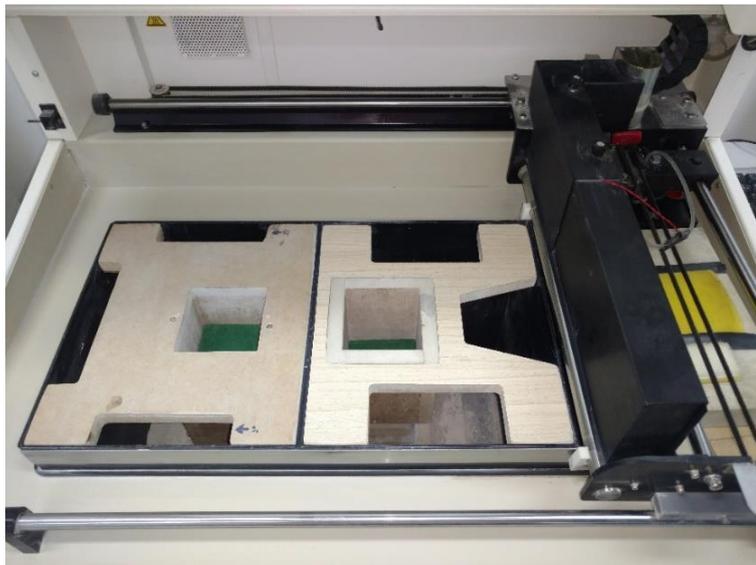


Figura 3.4 – Adaptação para redução do volume construção

As peças foram construídas sobre blocos de madeira, em forma de paralelepípedos, sendo a sua superfície recoberta com o lado “macho” de velcro 3M, conforme apresentado na Figura 3.5. Isto foi feito pois, nas primeiras camadas, em virtude do pequeno volume, o pó que compõem o substrato da peça a ser construída tende a ser arrastado pelo rolo laminador no momento do espalhamento de novas camadas, o que ocasiona desvios de forma a peça no momento da construção, como ilustrado na Figura 3.6.

Com o velcro sobre o bloco de madeira, conforme apresentado na Figura 3.5, aumenta-se o ancoramento das primeiras camadas de pó sobre o substrato que compõe a plataforma de construção.

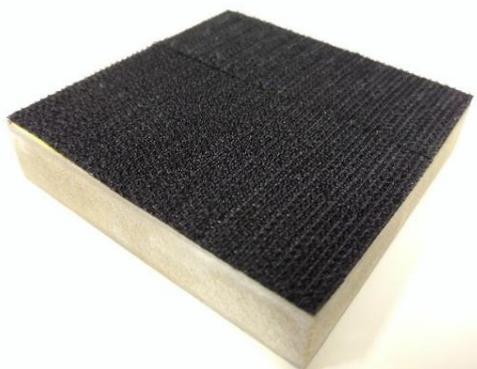


Figura 3.5 – Paralelepípedo de madeira com velcro utilizado como substrato de impressão

Esta solução foi suficiente para resolver o desvio de forma das peças. Além disso, o uso dos blocos de madeira permitiu que as peças fossem impressas em sequência, sob as mesmas condições. O princípio de jateamento de aglutinante permite que peças sejam impressas

umas sobre as outras apenas deixando um colchão de pó entre elas. Todavia, este procedimento poderia causar variações entre as peças por serem construídas sob substratos diferentes. O uso dos paralelepípedos permitiu que fossem impressos 5 corpos de prova sobre cada um, que eram prontamente retirados da máquina, ao final do processo de impressão, e levados a estufa para secagem 60 °C por 24 h.

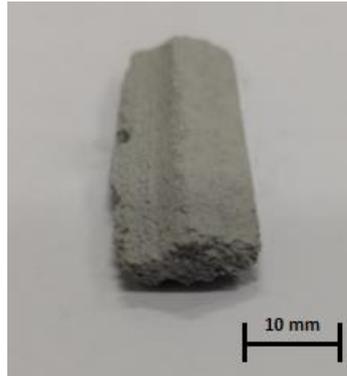


Figura 3.6 – Corpo de prova deformado devido ao mal ancoramento do pó ao substrato

Foram produzidos 20 corpos de prova prismáticos de 50 x 8 x 6 mm³ para cada formulação da Tabela 3.3. A orientação construtiva dos corpos de prova seguiu o modelo apresentado na Figura 3.7, com a menor dimensão, de 6 mm, normal ao eixo Z. Esta orientação gera um menor número de camadas, em relação as demais orientações, o que reduz o tempo de impressão. Segundo Vlasea et al. (2015), essa redução do número de camadas afeta nas características da peça final, reduzindo a porosidade e consequentemente aumentando a resistência mecânica da peça.

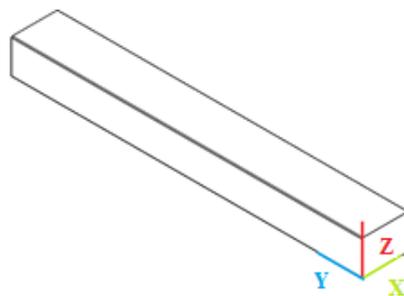


Figura 3.7 – Orientação construtiva das peças

Durante a impressão, o cabeçote de jateamento inicia a impressão sempre no canto superior direito e se desloca de cima para baixo, com incrementos da direita para esquerda, como apresentado esquematicamente na Figura 3.8. O espalhamento do pó por sua vez ocorre sempre da esquerda para direita.

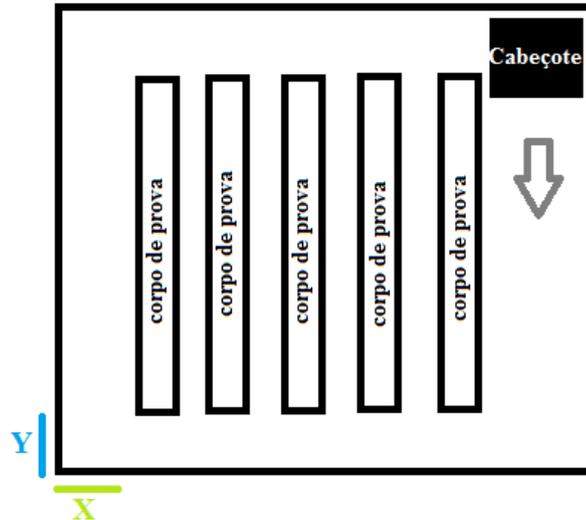


Figura 3.8 – Direção de deslocamento do cabeçote de impressão

Entre os parâmetros de processo que podem ser modificados pela interface do software da máquina tem-se apenas: espessura de camada e saturação. Os demais parâmetros, como velocidade de deposição do pó, tempo entre camadas (*delay*) e distância do cabeçote de jateamento em relação ao leito não podem ser alterados pelo software da máquina Z310 Plus e, portanto, foram mantidos seguindo o *default* do pó comercial ZP150.

A espessura das camadas foi definida em 0,1 mm, com base na granulometria do pó. A espessura de camada e a saturação são parâmetros atrelados, a determinação de um limita os valores permitidos para o outro. Como discutido na seção 4.3, optou-se por utilizar a maior saturação possível disponível pela máquina nesta espessura de camada para se obter peças verdes mais resistentes. De forma a atender estes requisitos a saturação foi definida em 110%.

3.2.7 Pós-processamento

Após o procedimento de secagem em estufa a 50 °C durante 24 h, os corpos de prova foram limpos manualmente com auxílio de um pincel e ar comprimido e colocados no forno para o pós-processamento pela técnica de RBAO.

Para garantir que houvesse oxigênio suficiente para oxidação do Al foi insuflado ar dentro do forno com auxílio de um compressor. O ar (não tratado) foi insuflado pela chaminé do forno por um tubo de aço inoxidável posicionado dentro do forno, conforme apresentado na Figura 3.9, do início do processo até a temperatura de 900 °C, em que o tubo foi retirado e a chaminé fechada. O tempo total de ciclo é de aproximadamente 24 h, sendo que o ar é insuflado para dentro do forno pelas primeiras 17 h.

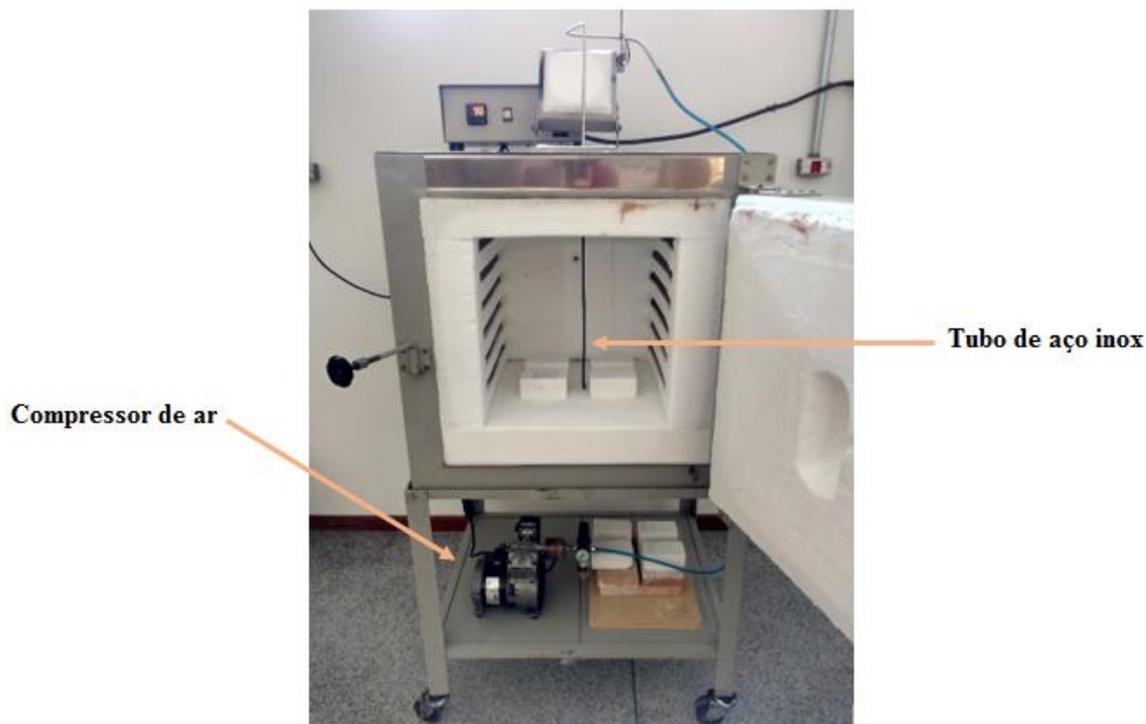


Figura 3.9 – Sistema adaptado para insuflação de ar no forno

A sinterização reativa foi realizada em um forno Jung modelo 7012, com temperatura máxima de 1200 °C, e o controle das rampas e patamares de temperatura foi feito por um controlador universal N1200HC. O processo de RBAO seguiu como o ciclo térmico apresentado na Figura 3.10.

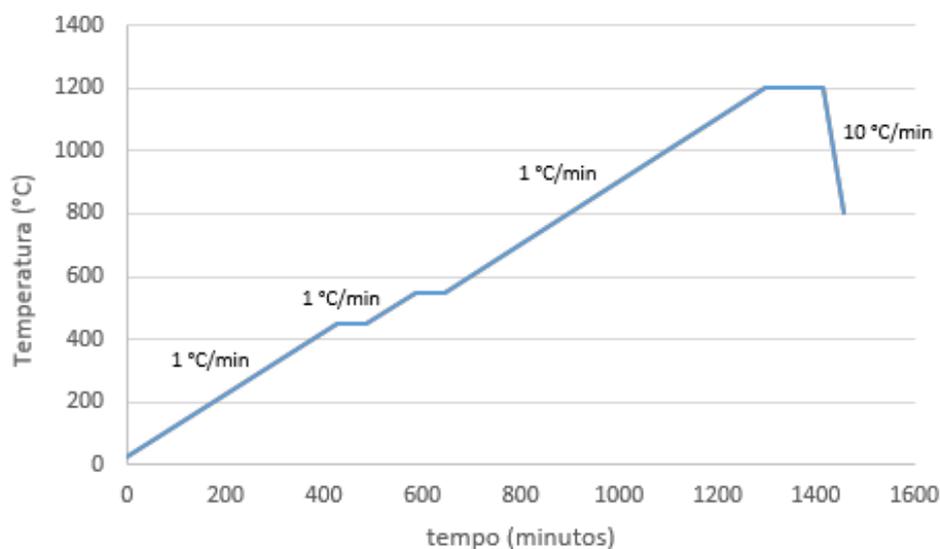


Figura 3.10 - Ciclo de aquecimento do forno para sinterização dos corpos de prova

Todas as rampas de aquecimento foram realizadas a taxa de 1 °C/min, seguindo o recomendado pela literatura, para que haja suficiente tempo para completa oxidação do Al ainda

em estado sólido. Foram realizados 3 patamares, um a 450 °C, mantido por 1 h, o segundo a 550 °C, também mantido por 1 h e o terceiro a 1200 °C mantido por 2 h. Os patamares de 450 °C e 550 °C foram realizados a fim de equalizar a temperatura das amostras, uma vez que segundo a literatura, como descrito na seção 2.3, a faixa principal de reação é delimitada entre estas temperaturas. O patamar de 1200 °C por sua vez serviu para que as partículas iniciais de Al₂O₃ fossem ligadas pela alumina formada *in situ* (alumina gerada a partir da oxidação do Al). O resfriamento foi controlado até 800 °C a uma taxa de 10 °C/min, e após esta temperatura o forno resfriou sem que houvesse controle de temperatura. As peças foram retiradas do forno apenas quando se alcançou a temperatura ambiente.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS FINAIS

Os corpos de prova foram caracterizados quanto à retração linear e volumétrica, porosidade aparente, densidade aparente, resistência a flexão e composição final. Os corpos de prova foram identificados por um código e cores, em que cada formulação recebeu uma cor referente, além da identificação individual de cada corpo de prova por meio de um código binário.

3.3.1 Retração linear e volumétrica

A retração linear foi avaliada com auxílio da Equação 3.1.

$$RL(\%) = \left(\frac{L_o - L_f}{L_o} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Na Equação 3.1, RL representa a retração linear, L_o o comprimento do corpo de prova ainda verde, e L_f o comprimento do corpo de prova pós-sinterização.

Para retração volumétrica calculou-se o volume dos corpos verde e sinterizados. A retração volumétrica foi calculada pela Equação 3.2, em que R_v representa a retração volumétrica, V_o o volume do corpo de prova verde, e V_f o volume do corpo de prova sinterizado.

$$RV(\%) = \left(\frac{V_o - V_f}{V_o} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

As medições foram realizadas nos 20 corpos de prova de cada formulação com um paquímetro digital da marca Mitutoyo, modelo 500-172-30B, com resolução de 0,01 mm.

3.3.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) mede a porcentagem de poros abertos em relação ao volume do corpo de prova. Não há norma para este ensaio dentro do grupo das cerâmicas avançadas e, portanto, os ensaios foram realizados com base na norma ASTM 373-16 (2016), destinada a cerâmicas brancas.

Para tanto, 10 corpos de prova de cada uma das formulações foram secos em estufa a temperatura de $150 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 h, resfriados até a temperatura ambiente, e posteriormente pesados em uma balança analítica Shimadzu AY220 com resolução de 0,001 g. Em seguida, os corpos de prova foram imersos em água deionizada, e fervidos durante 300 ± 5 min., como apresentado na Figura 3.11.



Figura 3.11 – Disposição dos corpos de prova durante a fervura

Para evitar contato entre os corpos de prova, uma placa foi impressa em ABS na máquina UPrint da fabricante Stratasys localizada no NUFER. Terminado o tempo de fervura os corpos de prova foram mantidos imersos por 1440 ± 30 min, para então serem pesados pelo método da balança hidrostática.

Este método da balança hidrostática se baseia no princípio de Arquimedes em que um corpo perde aparentemente um peso igual à quantidade de líquido que ele desloca. Para calcular a PA foram necessárias três medições. A da massa do corpo de prova seco (S), do corpo de prova imerso (I) em que é considerado o empuxo a que está sendo submetido o corpo de prova e do corpo de prova após imersão (U), em que é retirado o excesso de água superficial do corpo

de prova com um pano úmido e então pesado normalmente. Estas três medições são relacionadas pela Equação 3.3 para fornecer a PA.

$$PA(\%) = \left(\frac{U - S}{U - I} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

3.3.3 Densidade aparente

A densidade aparente (DA) é definida como a massa por unidade de volume. A DA foi calculada com o uso da equação 3.4. Nela S é a massa do corpo de prova seco, U é a massa do corpo de prova após imersão, I é a massa do corpo de prova imerso, e ρ a densidade da água (1 g/cm³).

$$DA(g/cm^3) = \left(\frac{S}{U - I} \right) \times \rho \quad (\text{Equação 3.4})$$

3.3.4 Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados em uma máquina de ensaios universal EMIC® DL100T, disponível na UTFPR. Foram ensaiados 12 corpos de prova de cada formulação proposta.

Optou-se por um ensaio de flexão em 3 pontos com aplicação de carga uniaxial a temperatura ambiente seguindo a norma ASTM C 1161-02 c (2002). A norma exige que haja um paralelismo entre as faces do corpo de prova de até 0,03 mm. Como não se pode garantir esta tolerância, utilizou-se um aparato, previsto em norma, em que o corpo de prova é posicionado sobre dois roletes para compensação de desvios geométricos, como o apresentado na Figura 3.12.

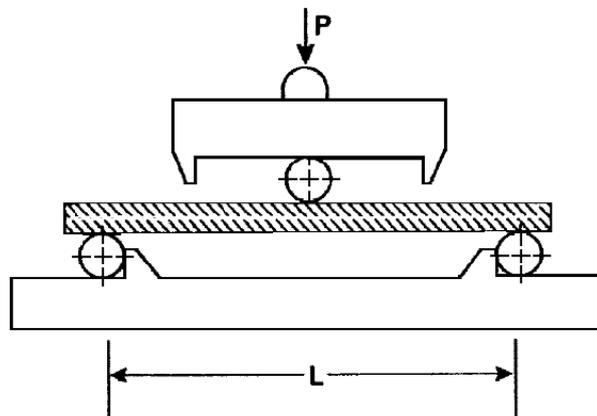


Figura 3.12 – Aparato utilizado no ensaio de flexão para corrigir possíveis desvios geométricos
Fonte: adaptado de ASTM C 1161-02 c

O carregamento (P) é realizado sobre uma esfera que transmite a força a um rolete que efetivamente atua sobre o corpo de prova. A distância entre os apoios (L) é de 40 mm e a velocidade com que ocorre o ensaio é de 1 mm/min, ambas normalizadas. O cálculo da tensão de ruptura foi realizado conforme a Equação 3.5, em que σ representa tensão de ruptura, P a força máxima, L a distância entre apoios, e a espessura do corpo de prova e l a largura do corpo de prova.

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{3 P L}{2 l e^2} \quad \text{(Equação 3.5)}$$

A norma salienta de que podem haver variações nos resultados quando realizados em diferentes dias, diferentes máquinas de ensaio, por mais que sejam do mesmo modelo, dotadas da mesma célula de carga, e também diferentes aparatos de apoio, por mais que sejam do mesmo modelo. Testes realizados dentro de um mesmo laboratório, com 3 diferentes máquinas, em 3 diferentes dias, e 3 diferentes aparatos de apoio do mesmo modelo, geraram variação da resistência média a flexão de 2,4 %. Com isso, percebe-se de que a resistência a flexão de uma cerâmica, não é uma medida determinística, mas varia de uma amostra para outra. Uma forma de modelar esta variabilidade estatística é por meio da distribuição de Weibull (ĆURKOVIĆ et al. 2010). Esta distribuição permite uma análise mais confiável do comportamento de materiais frágeis, no que diz respeito a modelos de falha, do que a simples análise das tensões de ruptura pela média aritmética dos resultados experimentais. Isto porque, a distribuição de Weibull permite analisar o quão uniformemente estão distribuídos os defeitos no conjunto de corpos de prova analisados (ĆURKOVIĆ et al. 2010).

A equação proposta por Weibull (1939), define a probabilidade de falha de uma amostra (P_f) como função: da tensão de ruptura (σ), da menor tensão abaixo da qual o corpo de prova não irá quebrar (σ_u), de um parâmetro de escala característico (σ_c), que é dependente da configuração do ensaio e do corpo de prova, e também de um parâmetro de forma (m), chamado módulo de Weibull. Estes parâmetros são relacionados conforme apresentado na Equação 3.6.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_c} \right)^m \right] \quad \text{(Equação 3.6)}$$

Para que os resultados fossem facilmente comparáveis, adota-se uma simplificação da Equação 3.6, amplamente empregada por autores com: Babu e Jayabalan, 2009; Ćurković et

al., 2010 e Kirtay e Dispinar, 2011, em que se extrai a variável σ_u , e o parâmetro σ_c , é associado a um nível de tensão que causa falha em 63,2% dos corpos de prova. Desta forma, a equação passa a ser definida como apresentado na Equação 3.7.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^m \right] \quad (\text{Equação 3.7})$$

Para resolução da Equação 3.7, inicialmente realiza-se sua linearização, por meio de duplo logaritmo, em que se obtém a Equação 3.8.

$$\ln \{ \ln [1 / (1 - P_f)] \} = m * [\ln(\sigma) - \ln(\sigma_c)] \quad (\text{Equação 3.8})$$

Para identificação do valor de P_f , diferentes estimadores podem ser empregados, dentre eles os apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Estimadores que podem ser empregados associados ao método de Weibull

Fonte: Kirtay e Dispinar (2011).

Estimadores	
Bernard	$\frac{i - 0,3}{n + 0,4}$
Média	$\frac{i}{n + 1}$
Hazen	$\frac{i - 0,5}{n}$

O uso dos estimadores exige primeiramente que os valores de tensão de ruptura obtidos no ensaio de flexão sejam listados em ordem crescente, em que $i=1$ corresponde ao menor valor de tensão de ruptura e $i = n$ corresponde ao maior valor de ruptura. Desta forma, i representa a posição de determinado valor de tensão de ruptura dentro do ranking de valores, e n o número total de amostras. A principal diferença entre os estimadores é a quantidade de amostras necessárias para que se alcance um valor preciso Babu e Jayabalan (2009) empregaram o estimador de Bernard com o uso de uma quantia reduzida de amostras, em que 12 amostras foram ensaiadas, e permitiram que fossem alcançados resultados satisfatórios que representavam o comportamento do material em análise.

Com uso do estimador, tem-se o lado esquerdo da Equação 3.8 definido. Com isso pode-se aproximar a Equação 3.8 a uma equação linear ($Y = mX + r$) e, pelo método dos mínimos

quadrados, obter-se os valores de σ_c e m . Em que, m é o ângulo de inclinação da reta, e σ_c é obtido pela Equação 3.9 a partir do valor de r em que a linha gerada intercepta o ponto zero do eixo Y.

$$\sigma_c = e^{-\left(\frac{r}{m}\right)} \quad (\text{Equação 3.9})$$

Com estes parâmetros, é possível obter a curva de probabilidade de ruptura, dada pela Equação 3.10, que representa a probabilidade de a resistência a ruptura ser de pelo menos a tensão aplicada σ .

$$R = e^{-\left[\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^m\right]} \quad (\text{Equação 3.10})$$

3.3.5 Material final

Para verificar a ocorrência da oxidação do alumínio, foram realizadas análise de DRX e também um procedimento via MEV / EDS de mapeamento dos elementos presentes.

Para a análise por DRX, duas peças de cada formulação de pó foram moídas com auxílio de gral e pistilo. O pó obtido de cada formulação foi analisado na UTFPR por um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu®, com radiação de Cu- α com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão de 40KV, corrente de 40 mA e ângulo de varredura de 20° a 90° para 2θ , com velocidade de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. Estes foram os mesmos parâmetros empregados para análise da matéria-prima.

Como complementação aos resultados obtidos via DRX foram realizadas análises de *mapping* via MEV Carl Zeiss/EVO MA 15, pois caso a análise de DRX indicasse a presença de Al, na análise via *mapping* seria possível identificar em qual região houve o acúmulo de Al. Na análise de *mapping*, seleciona-se uma região da amostra e verifica-se quais elementos estão presentes. Os elementos identificados são mapeados por cor.

Foram analisadas as superfícies superior e transversal das amostras, como apresentado na Figura 3.13. A análise da superfície superior foi realizada sem que houvesse qualquer tipo de preparo da amostra. A análise da superfície transversal foi realizada após embutimento das amostras em resina epóxi.

As amostras embutidas foram lixadas com uso de lixas d'água com *mesh* crescente de 80 até 2500, posteriormente pulidas em uma politriz com pasta de diamante e então submetidas a ultrassom durante 10 minutos, imersas em álcool etílico 99,3° INPM. Antes de serem levadas

ao MEV as amostras foram metalizadas com ouro utilizando um aparato da marca Quorum, modelo Q150R ES.

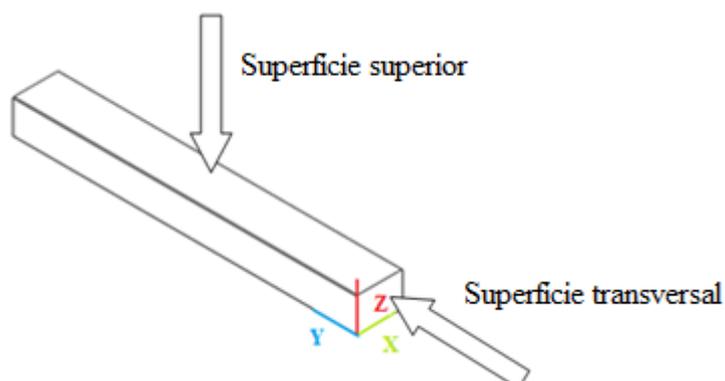


Figura 3.13 – Indicação das superfícies frontal e superior das amostras analisadas via MEV

3.4 IMPRESSÃO DE UMA PEÇA COM GEOMETRIA COMPLEXA

Além dos corpos de prova prismáticos para ensaios, foi produzida também uma peça com geometria complexa, apenas para validar esta possibilidade, uma vez que a AM é especialmente voltada à produção de peças com geometrias complexas.

O modelo escolhido foi um Bulbassauro, apresentado na Figura 3.14, um personagem fictício do universo Pokémon.

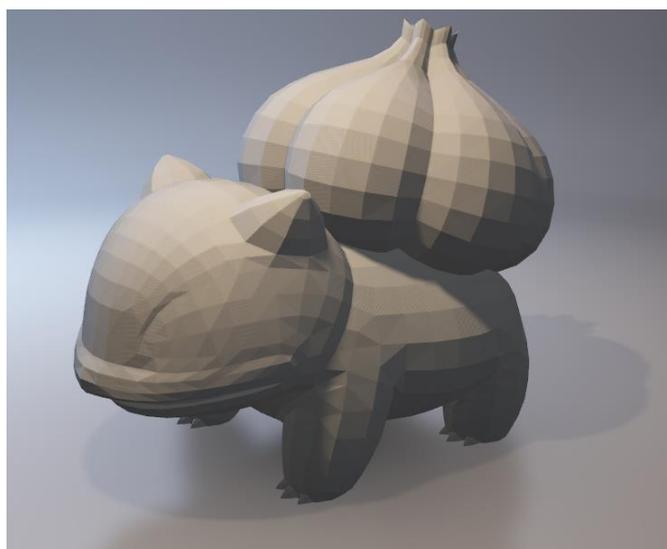


Figura 3.14 – Modelo 3D do Bulbassauro
Fonte: THINGIVERSE, [s. d.]

Optou-se pelo Bulbassauro por ser uma forma orgânica, com detalhes pequenos, com partes suspensas, como a cabeça, e o próprio corpo que é apoiado sobre as quatro patas. As dimensões do modelo foram definidas em 46,22 x 70 x 59,11 mm³, e o pó empregado foi o 30 Al, pois conforme apresentado na seção 4.6 este apresentou menores índices de retração do que as demais formulações. Todos os demais parâmetros, tanto de impressão quanto de sinterização, foram os mesmos empregados para construção dos corpos de prova. O Bulbassauro não sofreu nenhum tipo de análise física ou química, servindo apenas como modelo de validação à possibilidade de geração de geometrias complexas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são expostos e discutidos os resultados obtidos aplicando-se os materiais e métodos descritos no capítulo 3.

4.1 ANÁLISES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

O resultado da análise de difração de raios X (DRX) do pó de alumínio é apresentado na Figura 4.1. No item (a) tem-se os picos característicos que identificam o alumínio e em (b) os picos obtidos. Com base neste resultado pode-se constatar de que não houve qualquer tipo de alteração durante sua armazenagem, seja hidratação, devido ao contato com água ou umidade, oxidação, devido ao contato com ar ou contaminação por outros materiais. Caso houvesse alguma alteração, a curva gerada pela análise de DRX, apontaria a presença de hidróxidos, óxidos ou outros elementos.

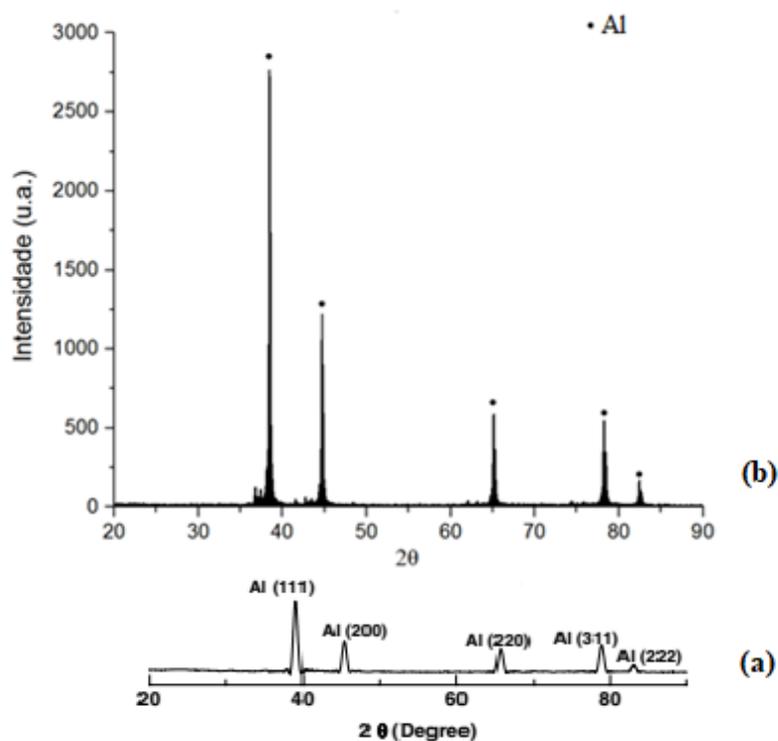


Figura 4.1 – Diagrama de DRX do pó de alumínio empregado como matéria-prima (a) picos característicos do alumínio (b) picos obtidos

4.1.2 Granulometria da matéria-prima

A Figura 4.2 apresenta a distribuição granulométrica do pó de alumina em estado de fornecimento. Pode-se constatar de que a alumina apresenta uma distribuição granulométrica monomodal, o que significa que ela possui uma única moda, ou tendência central. O tamanho médio de partícula é de $1,1 \pm 0,6 \mu\text{m}$.

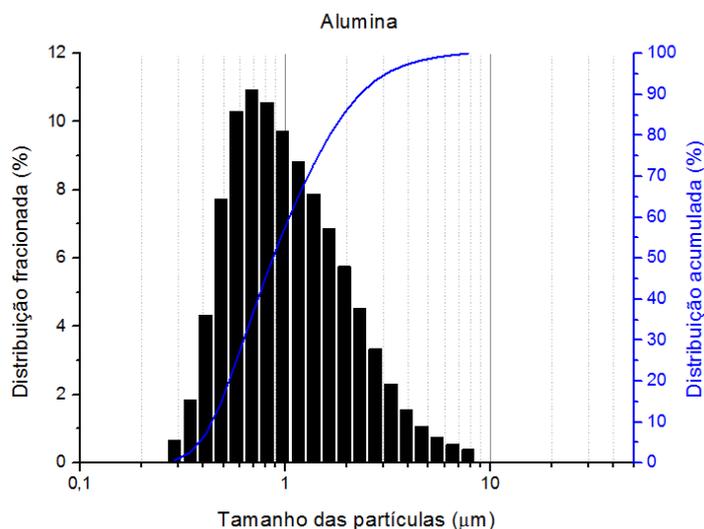


Figura 4.2 – Distribuição granulométrica do pó de alumina em estado de fornecimento

O pó de alumínio em estado de fornecimento possui uma distribuição granulométrica bimodal, o que significa que existem duas tendências, como apresentado na Figura 4.3. A primeira moda compreende 5,0% do volume total de partículas com tamanho médio de 0,22 μm , os demais 95,0% têm tamanho médio de 3,2 μm .

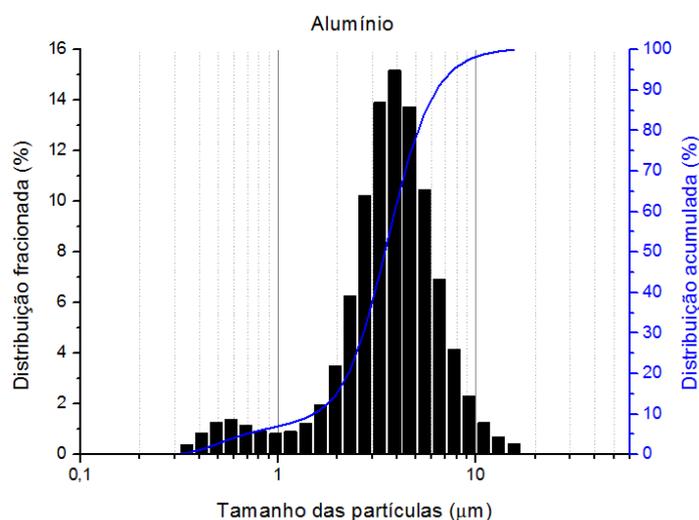


Figura 4.3 - Distribuição granulométrica do pó de alumínio em estado de fornecimento

4.2 ANÁLISE DE JATEABILIDADE DO LÍQUIDO AGLUTINANTE

Buscou-se um líquido com jateabilidade similar à obtida por líquidos aglutinantes comerciais, como representado esquematicamente na Figura 4.4 (a). Nela, os jatos são direcionados do cabeçote de impressão, diretamente contra o leito de pó, em um ângulo de 90° entre o leito de pó e os jatos, sem que haja falhas nas linhas de impressão.

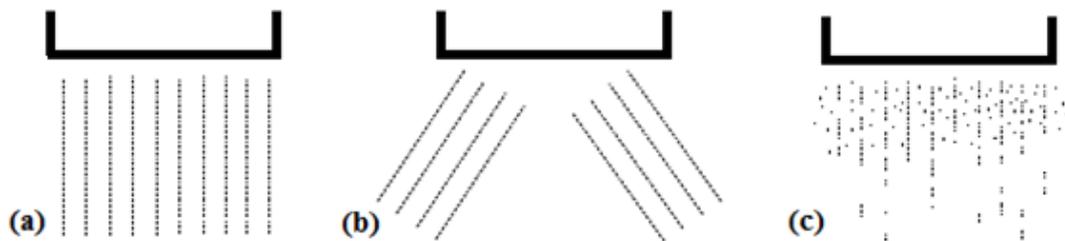


Figura 4.4 – Representação esquemática do jateamento do cabeçote com diferentes líquidos (a) ideal (b) angulada ou dispersiva (observado na água deionizada) (c) nuvem (observado no fluido com excesso de álcool)

O W100 A0, composto apenas de água deionizada, não se mostrou jateável de forma satisfatória. Os jatos de impressão foram direcionados contra o leito de pó de forma “angulada”, como apresentado na Figura 4.4 (b). Este comportamento gera redução da resistência mecânica e perda dimensional nas peças, pois o líquido que deveria ser jateado sobre determinada região, passa a ser jateado em uma região adjacente. O líquido W77 A23, proposto por Ganter et al. (2009), obteve um resultado satisfatório, similar ao apresentado na Figura 4.4 (a).

O líquido W70 A30 por sua vez, não apresentou comportamento satisfatório no jateamento. O excesso de álcool em sua formulação gerou uma “nuvem”, em que as gotas ejetadas pelo cabeçote permaneciam em suspensão, e não eram direcionadas contra o leito de pó. O comportamento obtido pelo W70 A30 é apresentado esquematicamente na Figura 4.4 (c).

Como apenas o líquido W77 A23 se mostrou efetivamente compatível com o cabeçote de impressão e também capaz de molhar o leito de pó ele foi utilizado neste trabalho.

4.3 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE ÁCIDO ESTEÁRICO PARA REVESTIMENTO DO PÓ DE ALUMÍNIO

A Tabela 4.1 compila os resultados obtidos nos estudos preliminares que proporcionaram identificar os percentuais a serem utilizados tanto de ácido esteárico, quanto de saturação de líquido aglutinante.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos nos estudos preliminares realizados para identificação dos percentuais de ácido esteárico e saturação

#	% vol. Al	% m. de ácido esteárico	% Saturação	Depositabilidade	Interação líquido/leito de pó	Peças verdes
01	30	2,0	125	Boa	Ruim	--
02	25	2,0	125	Boa	Ruim	--
03	30	1,5	125	Boa	Ruim	--
04	25	1,5	125	Boa	Ruim	--
05	25	1,0	125	Boa	Ruim	--
06	25	0,5	125	Boa	Ruim	Trincas
07	25	0,25	125	Ruim	--	--
08	25	1,5	115	Boa	Ruim	--
09	25	1,5	100	Boa	Boa	Frágeis
10	30	1,5	100	Boa	Boa	Frágeis
11	35	1,5	100	Boa	Boa	Frágeis
12	25	0,5	115	Boa	Ruim	--
13	25	0,5	110	Boa	Boa	Satisfatória
14	30	0,5	110	Boa	Boa	Satisfatória
15	35	0,5	110	Boa	Boa	Satisfatória
16	40	0,5	110	Boa	Boa	Satisfatória
17	50	0,5	110	Boa	Boa	Satisfatória

No experimento 01 empregou-se 30% vol. de Al em relação a Al_2O_3 , 2,0% m. de ácido esteárico em relação ao Al e saturação de 125%. Com estes parâmetros, o pó obteve boa depositabilidade; porém, o líquido aglutinante jateado pelo cabeçote era incapaz de penetrar no leito de pó. O líquido aglutinante era acumulado na superfície do leito de pó e, a cada nova camada depositada, era empurrado pelo rolo nivelador junto a nova camada, como apresentado na Figura 4.5.

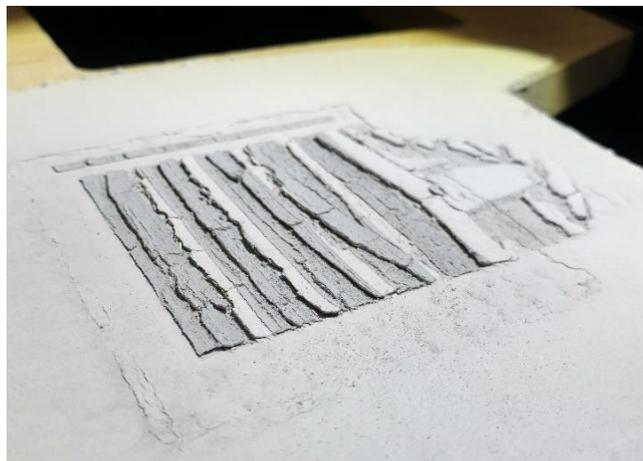


Figura 4.5 – Resultado da deposição de nova camada realizada sobre leito de pó incapaz de absorver o líquido aglutinante jateado – Experimento 01

Creditou-se esta incapacidade de penetração do líquido aglutinante no leito de pó ao ácido esteárico, que, por possuir caráter hidrofóbico, não permitia ao pó absorver o líquido jateado. No experimento 02, reduziu-se o percentual global de ácido esteárico no pó, reduzindo o percentual de Al em relação a Al_2O_3 para 25% vol, porém não houve melhora quanto a absorção do líquido aglutinante.

Os experimentos 03 e 04, em que houve redução do percentual de ácido esteárico em relação ao Al para 1,5% m. em relação aos experimentos 01 e 02, respectivamente, não deram bom resultado. A redução não foi suficiente para que o pó interagisse com o líquido aglutinante.

Nos experimentos 05, 06 e 07, que fixou o percentual de Al em relação a Al_2O_3 em 25%, a saturação em 125% e reduziu-se progressivamente o percentual de ácido esteárico em relação ao Al. No experimento 07, o percentual de ácido esteárico, que também atua como lubrificante, foi tão baixo que afetou negativamente a depositabilidade do pó. Logo, chegou-se à conclusão de que não poderia ser utilizado um percentual tão baixo de ácido esteárico.

Uma ideia para resolver o problema foi reduzir a saturação de líquido aglutinante, o que foi testada no experimento 08 (foi empregado 25% vol. de Al em relação a Al_2O_3 , 1,5% m. de ácido esteárico em relação ao Al com uma saturação de 115%), para evitar de que ele ficasse acumulado na superfície do leito de pó. Todavia houve novamente acúmulo de líquido aglutinante sobre a superfície do leito. O resultado dos experimentos 09, 10 e 11, em que se reduziu saturação, para 100%, e realizou-se com percentuais de Al em relação a Al_2O_3 de 25%, 30% e 35% respectivamente, foram uma boa interação entre leito de pó e líquido aglutinante, como pode ser visto na Figura 4.6.

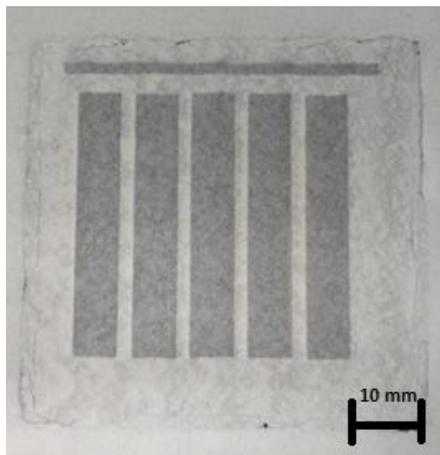


Figura 4.6 – Boa interação entre leito de pó e líquido aglutinante – Experimento 09

Entretanto, por mais que tenha ocorrido boa interação entre leito de pó e líquido aglutinante, as peças geradas por estas combinações de parâmetros foram extremamente frágeis,

e impossíveis de serem manuseadas. Concluiu-se, que a saturação não poderia ser reduzida a um percentual tão baixo quanto 100%, pois isto reduz a quantidade de água disponível para a ativação da dextrina, e, tendo-se menos ligante, tem-se menor resistência mecânica.

Retornou-se a saturação a 115% e reduziu-se o percentual de ácido esteárico, o que foi testado no experimento 12 (foi empregado 25% vol. de Al em relação a Al_2O_3 , 0,5% m. de ácido esteárico em relação ao Al). O resultado foi novamente acúmulo de líquido aglutinante sobre a superfície do leito. Reduziu-se saturação, para 110%, e realizou-se os experimentos 13, 14, 15, 16 e 17 com percentuais de Al em relação a Al_2O_3 de 25%, 30%, 35%, 40% e 50%, respectivamente. Em todos estes experimentos houve boa interação entre leito de pó e líquido aglutinante e peças verdes geradas foram suficientemente resistentes para serem limpas e manuseadas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS PRODUZIDOS

4.4.1 Granulometria

A Figura 4.7 apresenta a distribuição granulométrica do pó de alumina revestido com dextrina.

O resultado mostra que existem dois picos definidos, o que a classifica como bimodal, diferentemente da alumina em estado de fornecimento, apresentada na Figura 4.2, em que há apenas uma concentração de tamanho de partículas. Nesta distribuição 69,6% do volume dos grânulos está concentrado no primeiro pico, que tem média em $0,82 \mu m$ e o segundo pico concentra 30,4% do volume dos grânulos e tem média de $18,5 \mu m$.

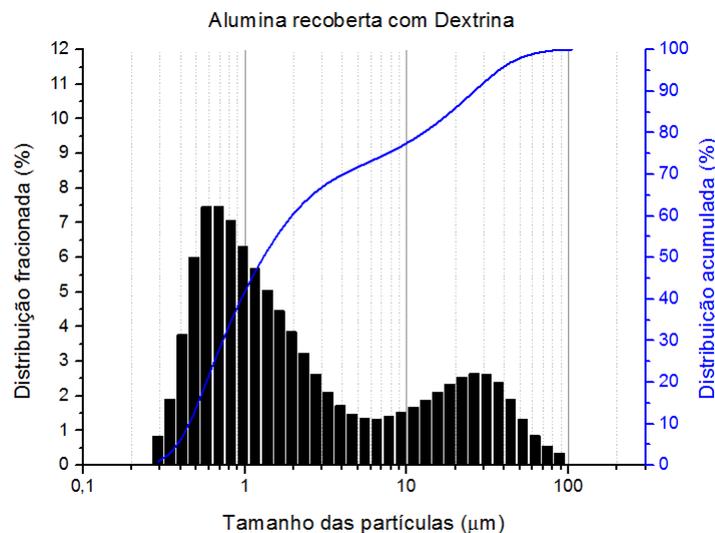


Figura 4.7 – Distribuição granulométrica da alumina recoberta com dextrina

Enquanto na alumina em estado de fornecimento mais de 99,0% das partículas possuíam menos de 7,7 μm ; na alumina revestida, aproximadamente 25% dos grânulos são maiores do que 7,7 μm , sendo que as maiores partículas possuem até 88,0 μm . A divisão em percentis, como apresentado na Tabela 4.2, demonstra que 50% do pó revestido possui menos de 1,3 μm , e a variação de tamanho, até este percentual, é de menos de 1 μm . Porém, acima de 50%, a variação de tamanho dos grânulos é maior que 30 μm . Entre os percentis de 80% e 90% há uma variação de 13,48 μm no tamanho dos grânulos, e entre 90% e 95% a variação é de 10,82 μm . Esta variação irregular provém do processo de desaglomeração, que não garante que haja a dispersão completa de aglomerados.

Tabela 4.2 – Percentis do tamanho de partícula do pó de Al_2O_3 recoberta com dextrina

% Tamanho (μm)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
	0,455	0,578	0,731	0,949	1,300	1,953	4,05	12,73	26,21	37,03

Diferentemente da alumina recoberta, a distribuição granulométrica do pó de alumínio após recobrimento com 0,5% m. de ácido esteárico se manteve similar à distribuição granulométrica do pó em estado de fornecimento. Isto pode ser visto comparando-se as Figuras 4.3 e 4.8, que representa a distribuição granulométrica do alumínio recoberto com ácido esteárico. A primeira moda passou a representar 5,7% do volume de partículas com média em 0,228 μm , e 94,3% do volume de partículas restantes passaram a ter média em 3,41 μm .

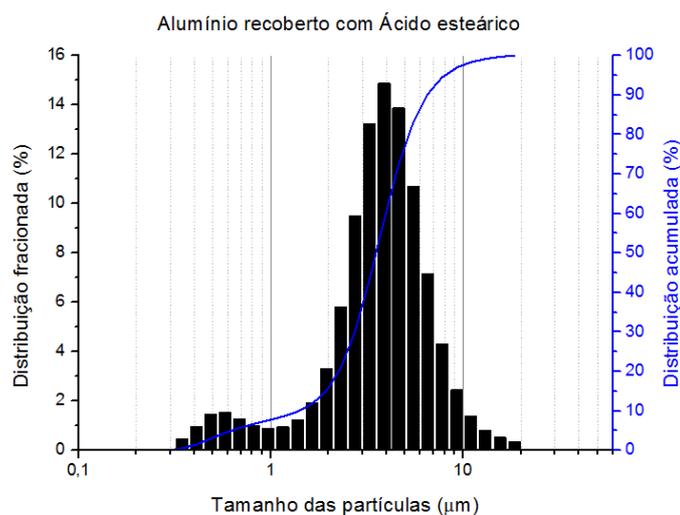


Figura 4.8 - Distribuição granulométrica do alumínio recoberto com ácido esteárico

Os resultados obtidos pelas interpolações das granulometrias dos pós são apresentados na Figura 4.9, nos itens (a), (b), (c), (d) e (e) que são referentes às formulações 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al respectivamente.

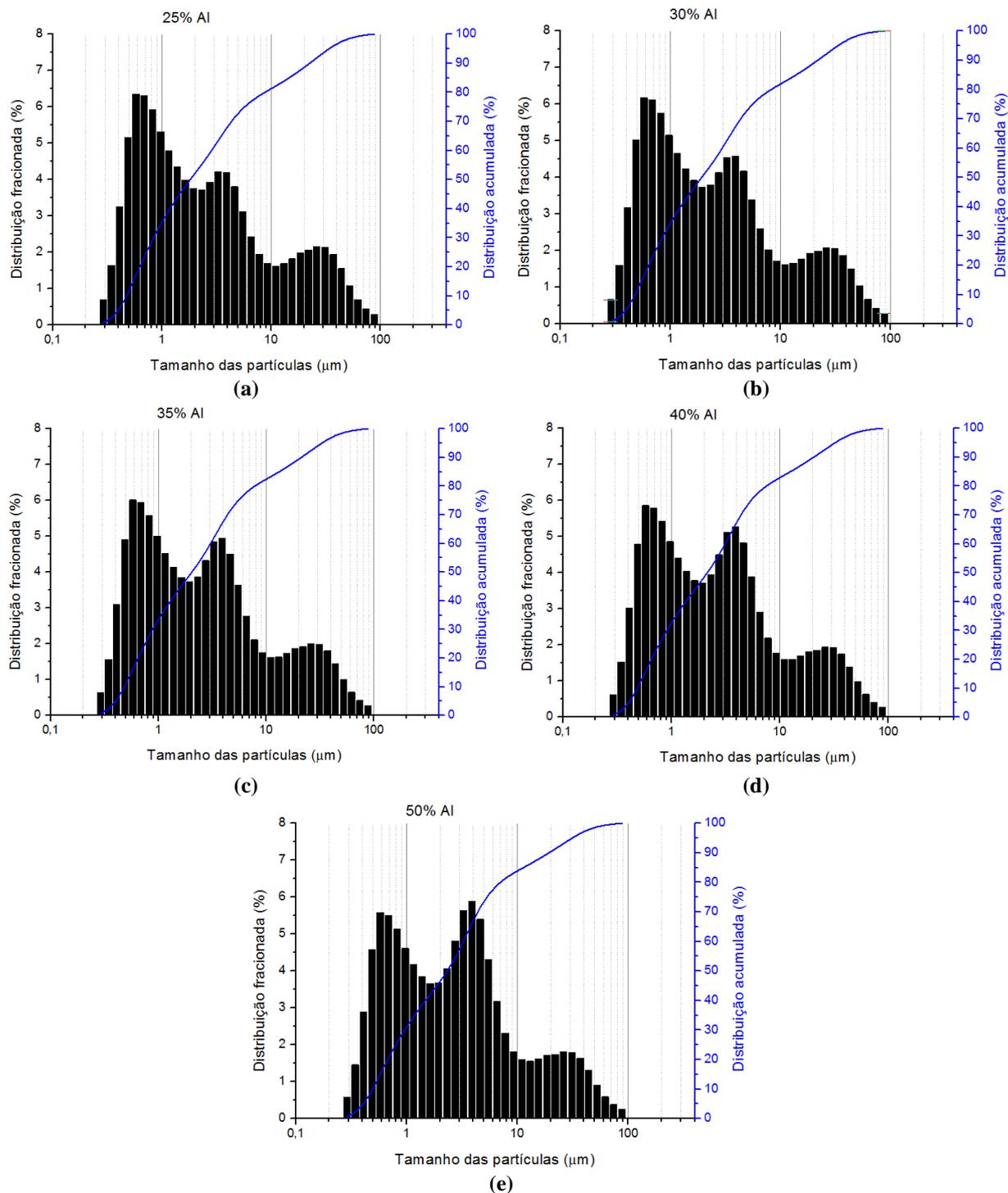


Figura 4.9 - Distribuição granulométrica teórica dos pós (a) 25 Al (b) 30 Al (c) 35 Al (d) 40 Al (e) 50 Al

Percebe-se que há um crescimento na Figura 4.9 do item (a) ao item (e) do pico localizado em aproximadamente 3 μm , referente ao pó de alumínio recoberto. O que, de certa forma, valida as curvas obtidas.

A espessura de camada para cada um dos pós foi definida aplicando 3 vezes o tamanho de grânulo que abrangesse 95% do pó. Com base nos resultados obtidos, apresentados na Tabela 4.3, e as espessuras de camada permitidas pela máquina, definiu-se a espessura de camada de 100 μm para todos os pós.

Tabela 4.3 – Espessura de camada determinada para cada um dos pós

Pó	Espessura de camada (μm)
25 Al	99,66
30 Al	98,31
35 Al	96,12
40 Al	94,80
50 Al	92,67

4.4.2 Análise física do pó preparado

Na Figura 4.10 tem-se o pó de alumínio recoberto com ácido esteárico e na Figura 4.11 o pó de alumina recoberto com dextrina. Percebe-se que os pós têm aspectos distintos. O pó de alumínio se apresenta na forma de esferas e esferas alongadas de aspecto superficial liso, enquanto a alumina apresenta-se na forma de aglomerados irregulares.

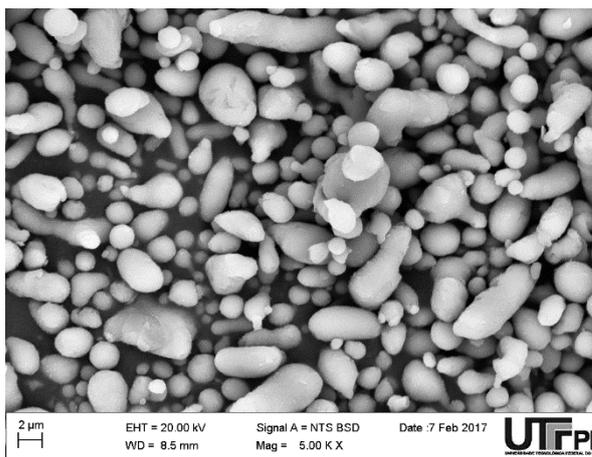


Figura 4.10 –Pó de alumínio recoberto com ácido esteárico

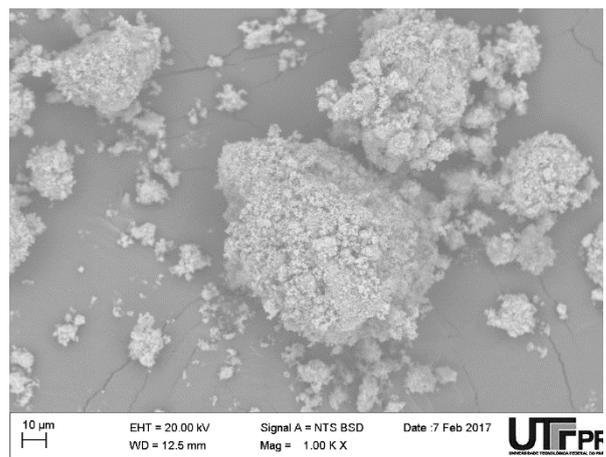


Figura 4.11 - Pó de alumina recoberta com dextrina

Analisando os resultados obtidos quanto a caracterização dos pós percebe-se que todas as formulações apresentam distribuição plurimodal, o que pode ser visto na Figura 4.9 e também

pela clara distinção que ocorre após a mistura do alumínio recoberto com a alumina recoberta, observada na Figura 4.12, que corresponde ao pó 30 Al, mas é extensível as demais formulações. Nela, os grandes aglomerados são a alumina recoberta e as partículas menores o pó de alumínio recoberto. Esta plurimodalidade é uma característica vantajosa, pois aumenta a densidade de empacotamento e facilita a deposição.

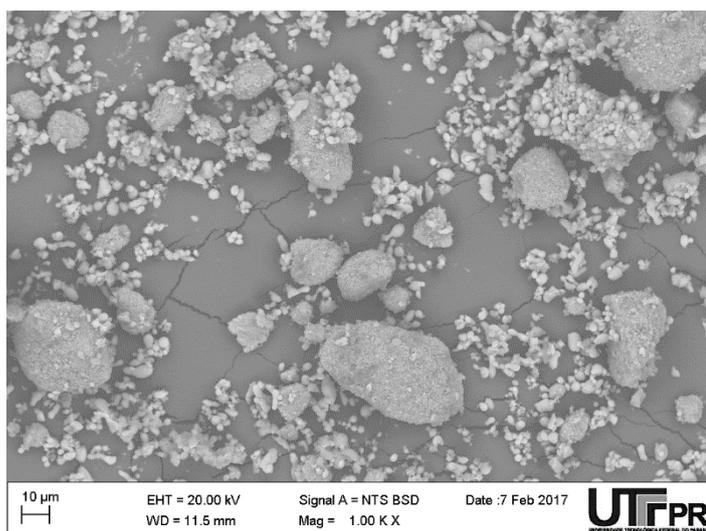


Figura 4.12 – Ampliação em do pó 30 Al

4.5 PEÇAS OBTIDAS

Os corpos de prova verdes, referentes a formulação 40 Al, são apresentadas na Figura 4.13. As demais formulações geraram resultados similares, sem que houvesse nenhuma diferença visível. Todos geraram corpos de prova íntegros, suficientemente resistentes a limpeza e manuseio, com arestas bem definidas, sem desvios de forma, trincas, delaminações ou empenamento.



Figura 4.13 – Corpos de prova verdes construídos com o uso da formulação 40 Al

Após o processo de sinterização os corpos de prova mantiveram suas características sem apresentar desvios de forma, trincas, delaminações ou empenamento, como pode ser visto na Figura 4.14. A única variação visível entre os corpos verdes e sinterizados foi a mudança de cor, devido à oxidação do alumínio, que passa de cinza (alumínio) à branco (alumina). Visualmente não se pode identificar variações dimensionais ou geométricas.



Figura 4.14 – Corpos de prova sinterizados referentes a formulação 40 Al

4.6 RETRAÇÃO LINEAR

Os resultados obtidos nas medições dos corpos de prova ainda verdes são apresentados na Tabela 4.4. As dimensões de comprimento e largura mantiveram-se próximas as dimensões do modelo. No entanto, as espessuras obtidas foram maiores do que os 6,0 mm definidos no modelo CAD 3D. Isto se deve ao efeito chamado bônus Z (VOLPATO et al., 2017). Como a primeira camada da peça é produzida sobre um leito de pó pré-depositado (substrato), o líquido aglutinante a ser jateado permeia à região adjacente às primeiras camadas incorporando-as a peça.

Tabela 4.4 – Dimensões médias dos corpos de prova verdes

Pó	Comprimento (mm)		Largura (mm)		Espessura (mm)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Modelo	50,00		8,00		6,00	
25 Al	49,93	0,05	8,09	0,03	6,34	0,05
30 Al	49,99	0,04	8,09	0,03	6,35	0,05
35 Al	49,97	0,05	8,08	0,03	6,22	0,07
40 Al	49,96	0,03	8,08	0,03	6,30	0,04
50 Al	49,97	0,03	8,07	0,03	6,24	0,06

As dimensões lineares dos corpos de prova produzidos a partir das diferentes formulações não apresentam variações dimensionais significativas. Além disso, o desvio padrão (DP) dos corpos não ultrapassou 0,07 mm o que representa alta repetitibilidade de resultados.

Os valores de retração linear, que comparam as dimensões dos corpos de prova verdes e sinterizados são apresentados na Tabela 4.5, e comparados graficamente na Figura 4.15.

Tabela 4.5 – Retração linear dos corpos de prova

Pó	Comprimento (%)		Largura (%)		Espessura (%)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
25 Al	0,25	0,00	-0,23	0,01	-0,67	0,01
30 Al	0,07	0,00	-0,65	0,00	0,26	0,01
35 Al	-0,23	0,00	-0,76	0,01	-3,17	0,01
40 Al	-0,67	0,00	-1,40	0,00	-2,50	0,01
50 Al	-0,92	0,00	-1,72	0,01	-4,27	0,01

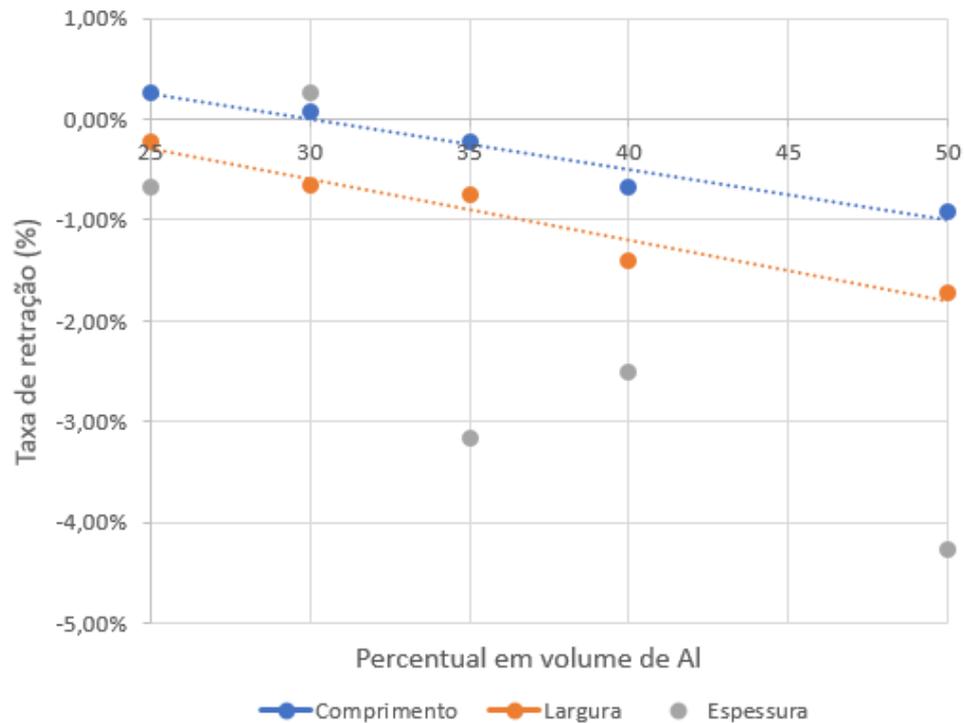


Figura 4.15 – Comparativo dos percentuais das dimensões de comprimento, largura e espessura dos corpos de prova

As dimensões de comprimento apresentaram variações aproximadamente lineares com uma retração mínima de 0,07% para os corpos de prova produzidos a partir do pó 30 Al e máxima de -0,92% para o pó 50 Al. O valor negativo para retração representa expansão das

dimensões do corpo de prova. As variações de largura também foram aproximadamente lineares com mínimo de retração de 0,23% para os corpos de prova produzidos a partir do pó 25 Al e máximo de -1,72% para o pó 50 Al. As retrações de largura e comprimento seguiram taxas similares, como pode ser observado na Figura 4.15, em que as linhas de tendência destas grandezas são aproximadamente paralelas. Este comportamento pode ser justificado pela boa depositabilidade dos pós e conseqüente homogeneidade das camadas no plano XY.

A espessura dos corpos de prova por sua vez, não teve o mesmo comportamento. A menor retração para espessura foi do pó 30 Al de 0,26%, enquanto as demais expandiram, em percentuais que variaram de -0,67% para o pó 25 Al até -4,27% para o pó 50 Al. Estes resultados já eram esperados, pois, quão maior for a adição de alumínio na formulação do pó, maior será sua expansão, uma vez de que a oxidação do alumínio é a responsável por este efeito.

Os valores de retração volumétrica são apresentados na Tabela 4.6. Pode-se observar que todas as amostras expandiram, em percentuais que variam de 0,31% para os corpos de prova produzidos a partir do pó 30 Al, até 7,05% para os corpos de prova produzidos a partir do pó 50 Al.

Comparando os resultados obtidos aos encontrados na literatura, limitando-se a autores que empregaram o princípio de jateamento de aglutinante e obtiveram peças em alumina, nota-se que as retrações obtidas foram consideravelmente pequenas. Muniz (2015) teve em média 50% de retração volumétrica em seus corpos de prova, Tilton et al. (2014) aproximadamente 3% de retração linear no comprimento dos corpos de prova pré-sinterizados a 1200 °C. Yao et al. (2015) entre 1 e 2% de retração linear, Melcher et al. (2006) 17,7% de retração linear e 44,2% de retração volumétrica e Melcher et al. (2011) 17,1% de retração linear.

Tabela 4.6 - Retração volumétrica dos corpos de prova

Pó	25 Al	30 Al	35 Al	40 Al	50 Al
Retração volumétrica (%)	-0,64	-0,31	-4,18	-4,63	-7,05
DP (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02

4.7 DENSIDADE APARENTE E POROSIDADE APARENTE

Os resultados dos ensaios de densidade aparente e porosidade aparente são mutuamente influentes, uma vez que alterações nos percentuais de porosidade aparente geram mudanças de densidade aparente, desta forma estas propriedades foram analisadas em conjunto.

Como pode-se observar pela Tabela 4.7, estatisticamente o aumento do percentual de Al nas formulações não gerou variações na densidade aparente nem na porosidade aparente dos corpos produzidos. A média da densidade aparente das amostras variou entre de 1,34 g/cm³ para as formulações 25 Al, 30 Al e 50 Al e 1,37 g/cm³ para as formulações 35 Al e 40 Al. A porosidade aparente teve um máximo de 65,12% para a formulação 30 Al e um mínimo de 64,02% para a formulação 35 Al. Tanto densidade aparente quanto porosidade aparente apresentaram desvios padrão baixos, o que representa alta repetitibilidade do processo.

Tabela 4.7 – Resultados de densidade aparente e porosidade aparentes

Pó	Densidade aparente (g/cm³)	Porosidade aparente (%)
25 Al	1,34 ± 0,02	64,78 ± 0,68
30 Al	1,34 ± 0,02	65,12 ± 0,77
35 Al	1,37 ± 0,02	64,02 ± 0,44
40 Al	1,37 ± 0,02	63,95 ± 0,57
50 Al	1,34 ± 0,01	64,72 ± 0,45

Os resultados obtidos não são diretamente comparáveis aos obtidos na literatura, uma vez que geralmente quando empregado o princípio de jateamento de aglutinante as temperaturas de sinterização utilizadas variam entre 1500 °C e 1600 °C, para alumina. Romano e Pandolfelli (2006) assim como Titton et al. (2014) demonstram que o aumento da temperatura de sinterização, aumenta a densificação dos corpos e reduz sua porosidade, o que resulta em aumento da resistência mecânica. Comparando os resultados obtidos aos de Melcher et al. (2011) ou de Muniz (2015), em específico sua formulação contendo 5,0% de PVA, que sinterizam a temperaturas de 1600 °C e 1500 °C, respectivamente, notou-se um decréscimo de aproximadamente 50% na densidade aparente encontrada, acompanhada de um aumento de aproximadamente 300% na porosidade aparente.

Yao et al. (2015) que utilizam uma variação do método de RBAO obtiveram densidades aparentes aproximadamente 50% maiores, associadas a porosidades aparentes aproximadamente 25% menores, utilizando temperatura de sinterização de 1600 °C. Com estes resultados, é possível concluir que para reduzir a porosidade aparente e/ou aumentar a densidade aparente obtida, deve-se aumentar a temperatura de sinterização, o que trará como consequência aumento da resistência mecânica.

4.8 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os resultados obtidos de força e tensão máximas referentes a cada formulação são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Força e tensão máxima obtidas nos ensaios de flexão

Pó	Força máxima (N)	Tensão máxima (MPa)
25 Al	22,9 ± 1,7	4,1 ± 0,2
30 Al	24,4 ± 1,1	4,4 ± 0,2
35 Al	27,5 ± 1,7	4,8 ± 0,2
40 Al	25,7 ± 1,7	4,5 ± 0,3
50 Al	28,7 ± 1,8	5,0 ± 0,3

Foram realizados testes de hipótese (teste t de Student - bicaudal) a fim de verificar se de fato o aumento do percentual de alumínio adicionado as formulações ocasionou aumento da resistência de ruptura à flexão. Considerou-se um nível de confiança de 95%, e foi definida como hipótese a não influência do percentual de alumínio a variações da resistência de ruptura à flexão das peças. Os resultados de p-valor para cada uma das 10 combinações entre formulações são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Teste t de Student dos resultados de resistência de ruptura à flexão

Combinação	p-valor
25 Al / 30 Al	0,012
25 Al / 35 Al	0,000
25 Al / 40 Al	0,008
25 Al / 50 Al	0,000
30 Al / 35 Al	0,000
30 Al / 40 Al	0,326
30 Al / 50 Al	0,000
35 Al / 40 Al	0,019
35 Al / 50 Al	0,343
40 Al / 50 Al	0,004

Percebe-se que para nenhuma combinação o p-valor foi superior a 0,5, correspondente ao nível de confiança de 95%. Com isso, a hipótese de não influência é refutada, e, pode-se garantir, com 95% de confiança, de que o aumento do percentual de alumínio adicionado as formulações ocasionou aumento da resistência de ruptura à flexão.

Comparando a resistência à flexão das peças obtidas pelo pó 25 Al e 50 Al, nota-se um aumento de mais de 20% da tensão máxima suportada. O que seria esperado neste caso,

seguindo a literatura, seria uma redução da porosidade aparente e/ou aumento da densidade aparente. Todavia, ambas as propriedades são similares nas peças obtidas por estes dois pós. A taxa de retração dos corpos também não teve influência sobre este resultado, uma vez que o cálculo da tensão máxima leva em consideração as dimensões finais.

Mesmo ampliando a seção transversal das amostras, as camadas não se tornam claramente distinguíveis, como pode ser visto nas Figuras 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, e 4.20, referentes as formulações 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al, respectivamente.

Nessas imagens, o tom de cinza mais claro representa a alumina, o tom de cinza mais escuro, a resina epóxi na qual as amostras foram embutidas e os pontos pretos são poros devido a pequenas bolhas de ar que ficaram retidas durante o embutimento. Porém, percebe-se um aumento da quantidade de pequenos grânulos de alumina dispersas, na região provável de entre camadas.

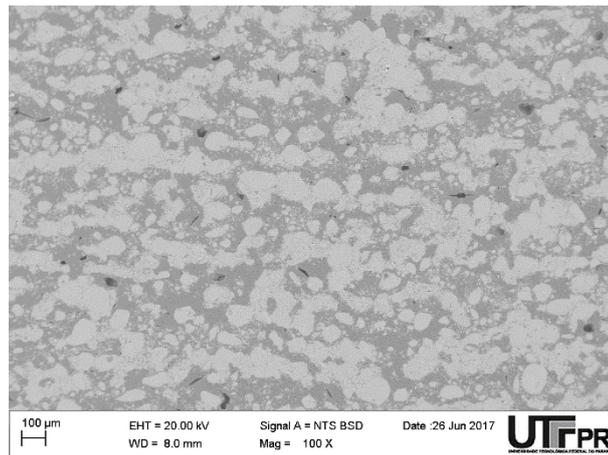


Figura 4.16 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 25 Al

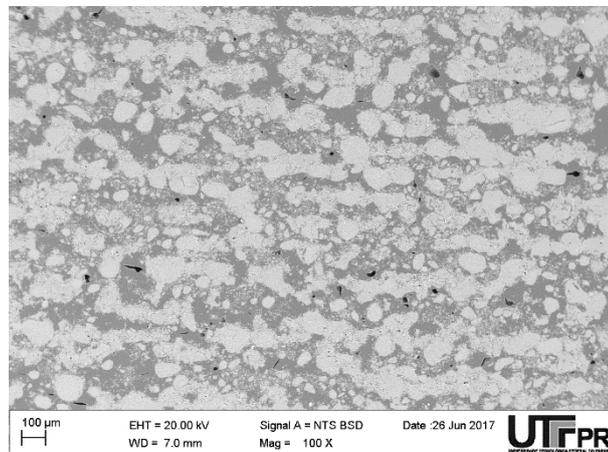


Figura 4.17 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 30 Al

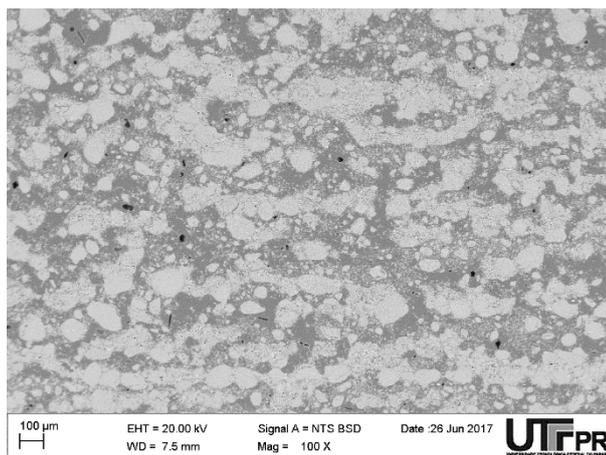


Figura 4.18 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 35 Al

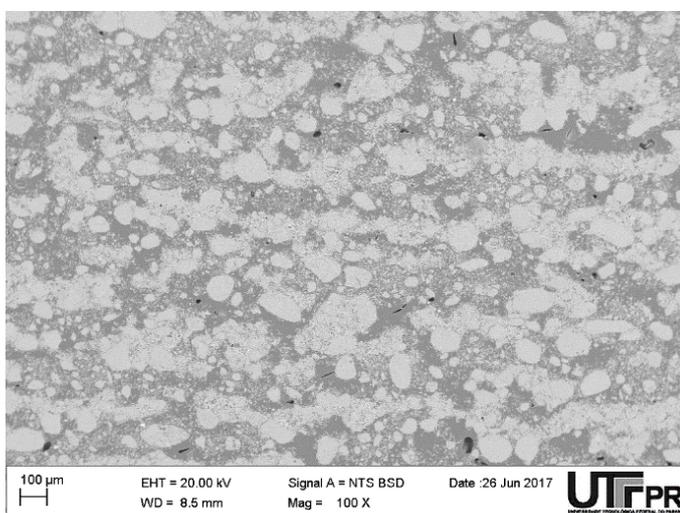


Figura 4.19 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 40 Al

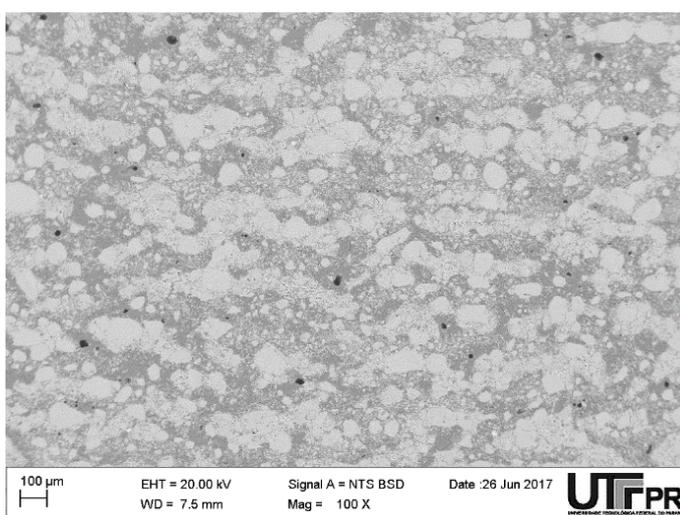


Figura 4.20 - Seção transversal de um corpo de prova embutido em resina produzido a partir do pó 50 Al

Na Figura 4.16, há pó de alumina concentrado em linhas aproximadamente horizontais, que seriam as camadas, com poucos grânulos entre as camadas. Este

comportamento altera-se progressivamente, até a Figura 4.20 em que há uma população maior destes pequenos grânulos dispersos entre camadas. Uma hipótese levantada, é que estes grânulos são responsáveis pelo aumento da interação entre camadas, ou seja, quanto maior for a população destas, maior será a resistência mecânica da peça construída.

Este aumento na interação entre camadas, associado ao aumento do volume de pó de Al era esperado. Pois a alumina formada *in situ*, proveniente da oxidação do alumínio é mais reativa, e também está finamente dispersa no pó, ao contrário da alumina inicial, que está em parte, concentrada em aglomerados.

O aumento da interação entre camadas proporciona um aumento da resistência mecânica das peças. Quando há pouca interação entre as camadas, extrapolando-se, é como se a resistência mecânica medida pelo ensaio de flexão fosse referente apenas a carga suportada pelas camadas inferiores da peça posicionada sobre o aparato utilizado para o ensaio. Esse valor de resistência a ruptura a flexão é inferior à resistência mecânica atrelada à peça inteira, quando as camadas são fortemente conectadas. Em outras palavras, quando a interação entre as camadas é maior, passa-se a medir de fato a resistência a flexão da peça, e não apenas a resistência das últimas camadas.

Como discutido anteriormente, há uma forte influência da temperatura de sinterização sobre a resistência mecânica dos corpos. Romano e Pandolfelli (2006) produziram peças de alumina porosas pela técnica de incorporação de espuma. As amostras sinterizadas a 1100 °C obtiveram porosidade média de 71,5% e resistência mecânica de $3,0 \pm 0,21$ MPa, já as amostras queimadas a 1300 °C obtiveram porosidade média de 69% e resistência mecânica de $11,9 \pm 0,81$ MPa.

Titton et al. (2014) empregaram pó de alumina revestida com dextrina processada pelo princípio de jateamento de aglutinante e caracterizaram as peças mecanicamente por flexão de 4 pontos. As resistências mecânicas obtidas foram de $6,53 \pm 0,61$ MPa para os corpos pré-sinterizados a 1200 °C, $28,97 \pm 0,88$ MPa para os corpos sinterizados a 1400 °C e $56,72 \pm 3,96$ MPa para os corpos sinterizados a 1600 °C. Estes resultados foram obtidos graças ao emprego de pós ultrafinos, obtidos por secagem por liofilização. A espessura de camada empregada pelos autores for de 0,0875 mm, o que mostra que um pó mais fino favorece a interação entre partículas.

Yao et al. (2015) obtiveram resistências à flexão de 37,7 MPa associada a uma porosidade $52,8 \pm 0,8\%$ e de 71,3 $\pm 5,1$ MPa associada a porosidade de $44,7 \pm 1,0\%$. Neste caso, a redução de aproximadamente 15% na porosidade representou um ganho de resistência mecânica de quase 100%.

Aplicando-se a distribuição de Weibull às tensões de ruptura obtidas pelo ensaio de flexão, foram geradas as retas apresentadas na Figura 4.21 (a), (b), (c), (d) e (e), referentes às formulações 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al, respectivamente.

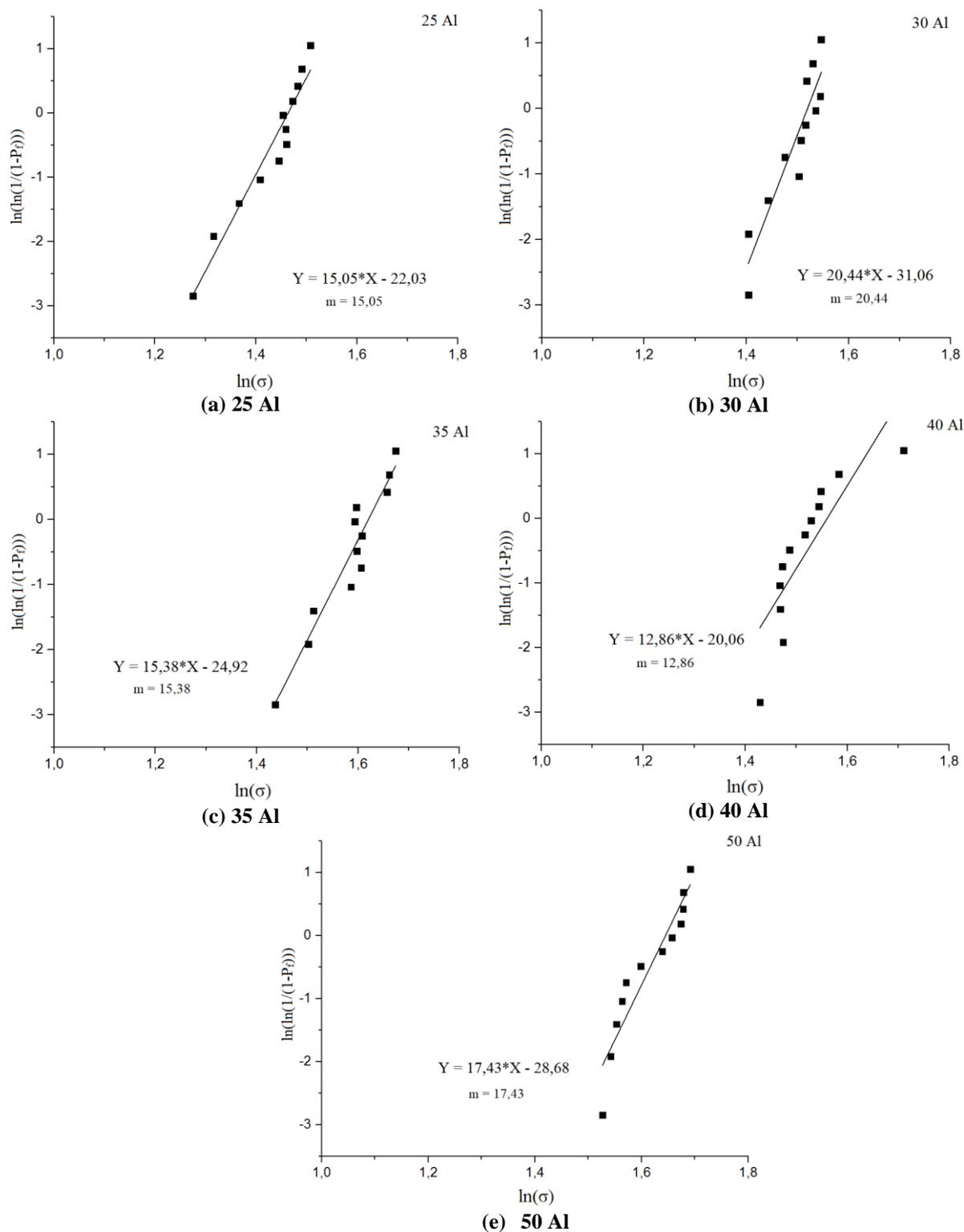


Figura 4.21 –Distribuição de Weibull traçada a partir das tensões de ruptura para as peças produzidas com o pó (a) 25 Al (b) 30 Al (c) 35 Al (d) 40 Al (e) 50 Al

Em todos os casos, o ângulo de inclinação das retas (parâmetro m) é superior a 10, o que caracteriza baixa dispersão dos resultados, o que significa que é menos provável que haja ruptura sob uma tensão distante do valor médio.

As curvas de probabilidade de falha, são apresentadas na Figura 4.22 (a), (b), (c), (d) e (e), referentes as formulações 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al, respectivamente.

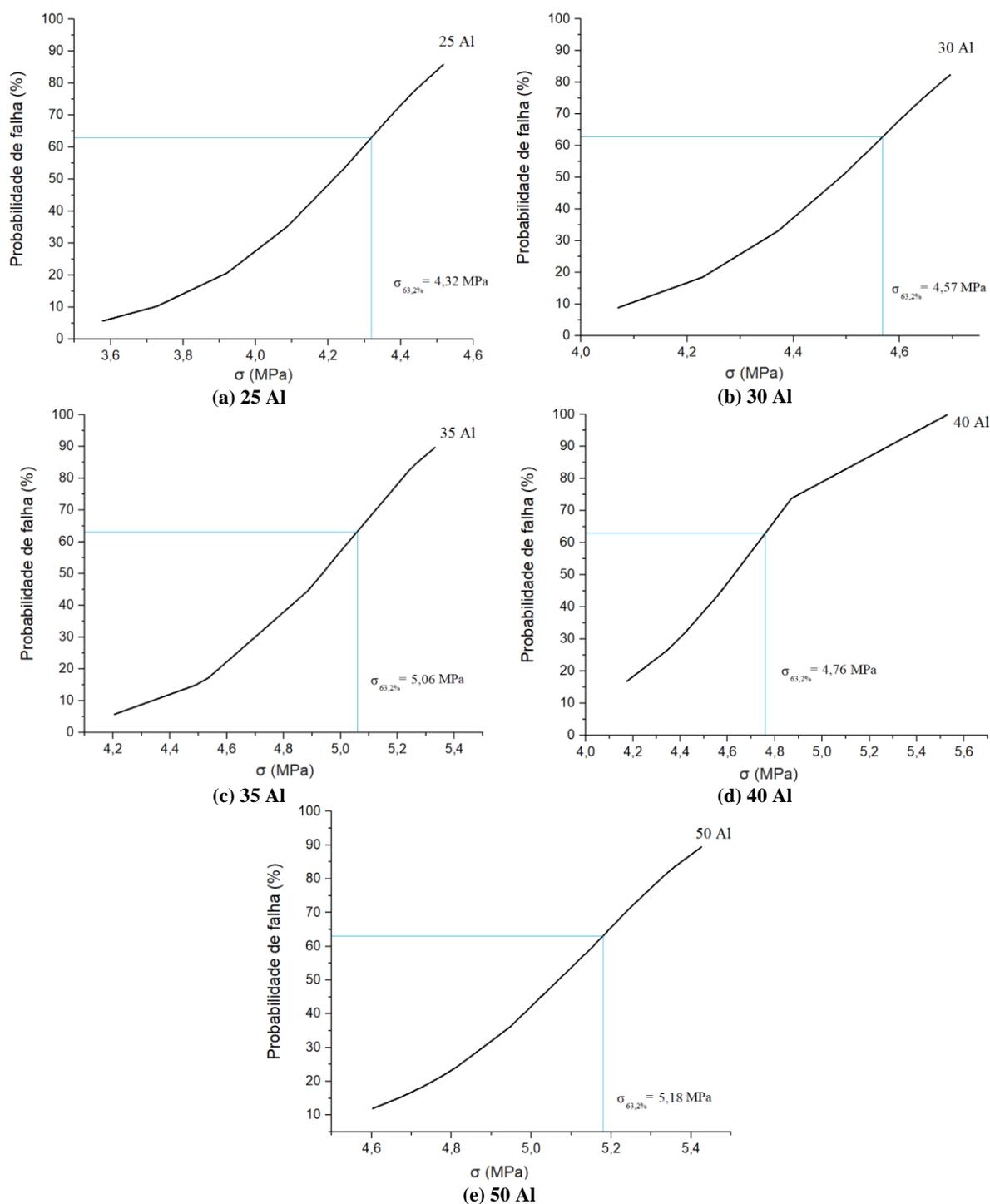


Figura 4.22 – Probabilidade de falha relacionada a tensões aplicadas nas peças produzidas com o pó (a) 25 Al (b) 30 Al (c) 35 Al (d) 40 Al (e) 50 Al

A tensão característica das peças obtidas (tensão em que a probabilidade de falha é de 63,2%) para cada formulação é representada por linhas azuis, e indicadas em cada item. Percebe-se que a tensão característica tem um comportamento similar ao da tensão máxima, com um valor progressivo da formulação 25 Al até 50 Al com exceção da formulação 40 Al que possui um valor de tensão característica inferior à da formulação 30 Al.

O aumento da resistência mecânica das amostras é enfatizado pelas curvas de probabilidade de falha. Enquanto as amostras produzidas pelo pó 25 Al têm 92,35% de probabilidade de ruptura sob tensão de 4,6 MPa, as amostras produzidas pelo pó 30 Al têm menos de 70% de probabilidade de ruptura para esta mesma tensão, valor que é reduzido para 11,85% de probabilidade de ruptura para amostras produzidas pelo pó 50 Al. Isto representa uma redução de mais de 80% da probabilidade de falha sob a tensão de 4,6 MPa entre as peças produzidas pelos pós 25 Al e 50 Al.

A forma com que houve a origem e o crescimento da trinca até a fratura da amostra, indicam fratura de baixa energia, o que corrobora com os resultados obtidos. Neste tipo de fratura, a amostra se separa em apenas duas partes de forma não abrupta, sendo que a separação só ocorre caso o ensaio seja continuado após a fratura. A trinca se origina na parte inferior da amostra (que é tracionada durante o ensaio) e se propaga até o atuador, na parte superior da amostra, parte esta, que é comprimida durante o ensaio. Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.23.



Figura 4.23 – Crescimento da trinca durante o ensaio de flexão

4.9 MATERIAL FINAL

As porções correspondentes às faces superiores e transversais dos corpos de prova foram analisadas via MEV pela técnica EDS para averiguar se a oxidação do alumínio foi homogênea. As imagens obtidas da face transversal são apresentadas nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28 que representam as formulações 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al, respectivamente. Nestas cinco figuras, o item (a) refere-se à seção transversal da amostra, o item (b) as regiões da imagem obtida no item (a) em que há a presença de oxigênio (cor vermelha), e no item (c), as regiões da imagem obtida no item (a) em que há a presença de alumínio (cor verde). Regiões em preto indicam a ausência destes materiais, poros ou vales.

Pode-se identificar pelas Figuras 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28 que, os itens (b) e (c) de todas elas são similares, apenas com a mudança de cor do vermelho para o verde. Isto representa que em todas as regiões em que há a presença de alumínio há simultaneamente a presença de oxigênio, o que leva a crer que houve oxidação efetiva do alumínio presente nas amostras.



Figura 4.24 – Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 25 Al



Figura 4.25 - Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 30 Al



Figura 4.26 – Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 35 Al

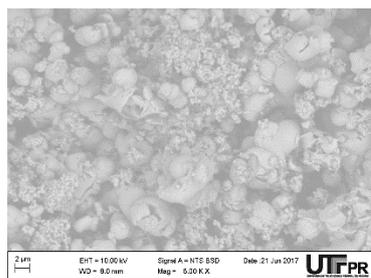


Figura 4.27 - Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 40 Al

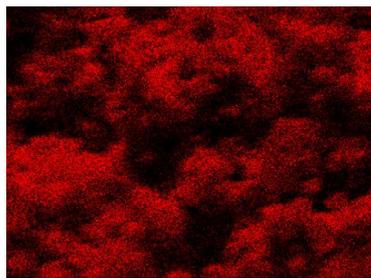


Figura 4.28 – Mapeamentos dos elementos identificados na seção transversal da amostra 50 Al

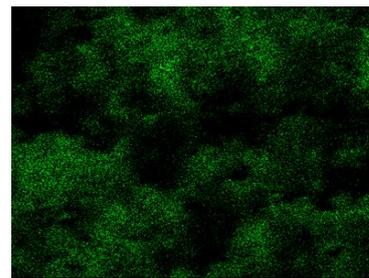
O mesmo procedimento foi realizado na face superior. As imagens obtidas são apresentadas nas Figuras 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33 e que representam as formulações 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al, respectivamente. Da mesma forma, nestas cinco figuras, o item (a) refere-se à seção superior da amostra, o item (b) as regiões da imagem obtida no item (a) em que há a presença de oxigênio (cor vermelha), e no item (c) as regiões da imagem obtida no item (a) em que há a presença de alumínio (cor verde). Regiões em preto indicam a ausência destes materiais, poros ou vales.



(a) Vista superior da amostra 25 Al

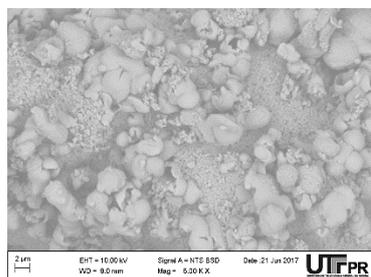


(b) Mapeamento do oxigênio identificado na superfície superior da amostra 25 Al

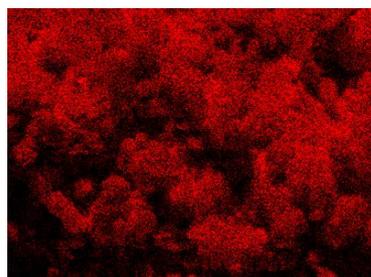


(c) Mapeamento do alumínio identificado na superfície superior da amostra 25 Al

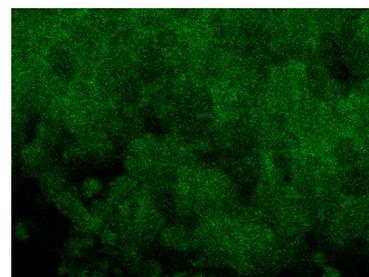
Figura 4.29 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 25 Al



(a) Vista superior da amostra 30 Al

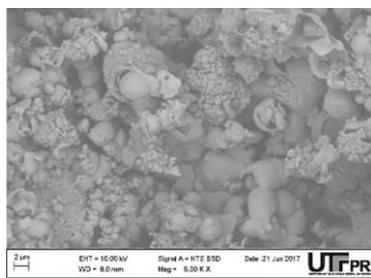


(b) Mapeamento do oxigênio identificado na superfície superior da amostra 30 Al

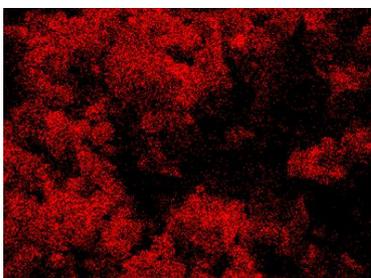


(c) Mapeamento do alumínio identificado na superfície superior da amostra 30 Al

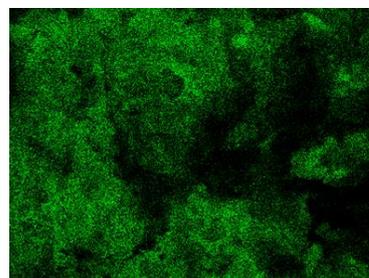
Figura 4.30 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 30 Al



(a) Vista superior da amostra 35 Al

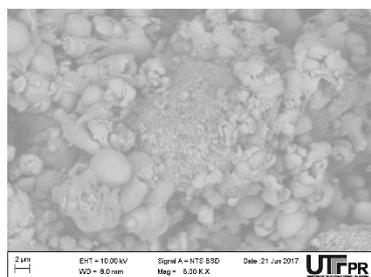


(b) Mapeamento do oxigênio identificado na superfície superior da amostra 35 Al

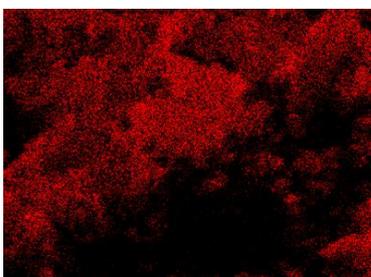


(c) Mapeamento do alumínio identificado na superfície superior da amostra 35 Al

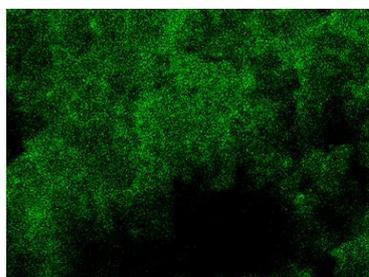
Figura 4.31 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 35 Al



(a) Vista superior da amostra 40 Al



(b) Mapeamento do oxigênio identificado na superfície superior da amostra 40 Al



(c) Mapeamento do alumínio identificado na superfície superior da amostra 40 Al

Figura 4.32 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 40 Al



Figura 4.33 - Mapeamentos dos elementos identificados na vista superior da amostra 50 Al

Igualmente ao observado na seção transversal, comparando os itens (b) e (c) das Figuras 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33, percebe-se que nas regiões em que foi identificada a presença de alumínio também se identificou o oxigênio, o que reforça a hipótese que de fato haja ocorrido oxidação eficaz do alumínio.

A técnica de EDS (*mapping*), fornece uma ideia das características composicionais do material, porém limitado a região observada. Para garantir que houve a completa oxidação do alumínio em toda amostra foi realizada análise de DRX.

Os resultados obtidos via DRX são apresentados na Figura 4.34 (a) em que se apresenta os picos referência para alumina alfa (α), e em (b) para as formulações 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al, e 50 Al. Comparando as curvas obtidas pode-se constatar que houve de fato, oxidação completa do alumínio presente nas amostras, pois não há traços de alumínio residual em nenhuma das formulações, obtendo-se exclusivamente alumina alfa.

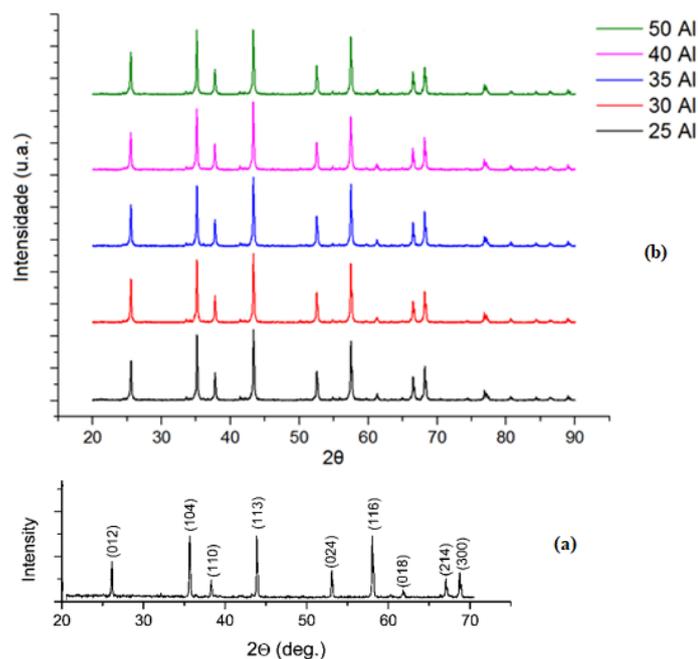


Figura 4.34 – Gráficos da análise DRX (a) picos referência (b) amostras 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al

Por mais que o alumínio, em sua totalidade, tenha sido oxidado, e com isso a composição final das peças produzidas a partir de diferentes formulações seja a mesma; as partículas de alumina iniciais e formada *in situ* mantiveram-se distinguíveis, como pode ser observado nas Figuras 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39, em que são apresentadas ampliações da superfície superior das amostras 25 Al, 30 Al, 35 Al, 40 Al e 50 Al, respectivamente.

Distingue-se claramente duas morfologias de partículas, as com aspecto liso, como “cascas ocas”, provenientes da oxidação das partículas de alumínio e as de aspecto rugoso, que são referentes a alumina inicial. Pode-se observar nas Figuras 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39 que o aumento do percentual de alumínio é visível nas peças finais. Enquanto a Figura 4.35 apresenta principalmente alumina inicial, a Figura 4.39 apresenta uma quantidade considerável de “cascas ocas”, que representam a alumina formada *in situ*.

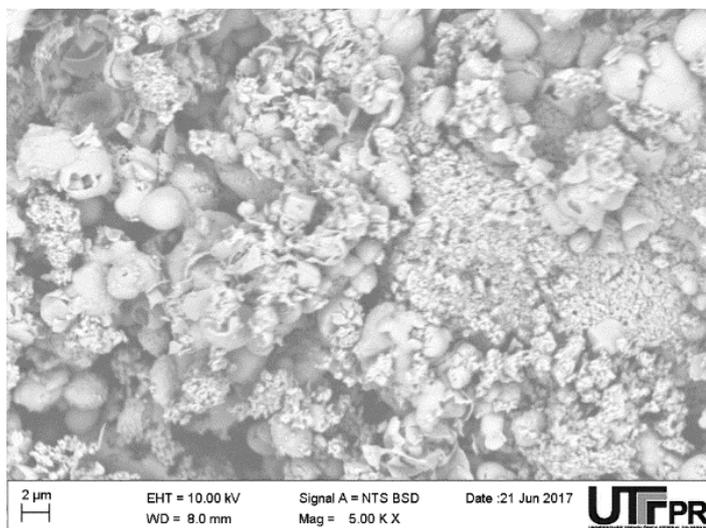


Figura 4.35 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 25 Al

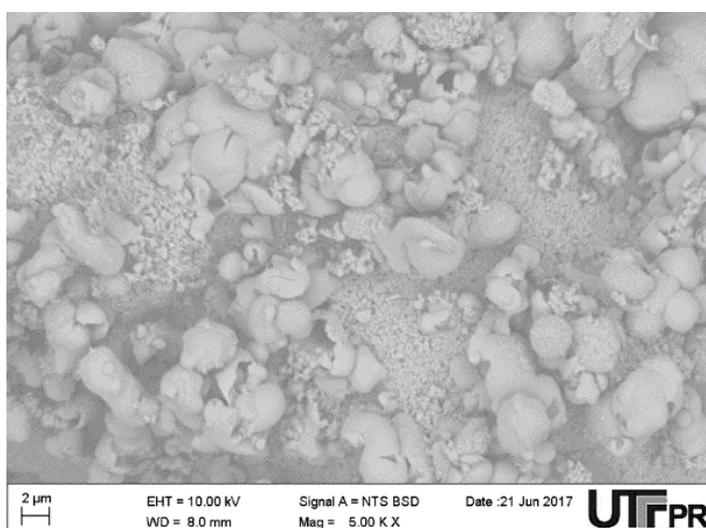


Figura 4.36 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 30 Al

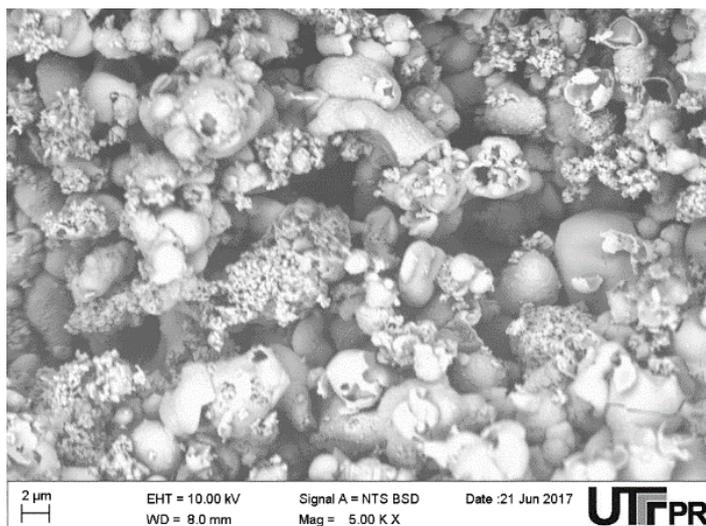


Figura 4.37 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 35 Al

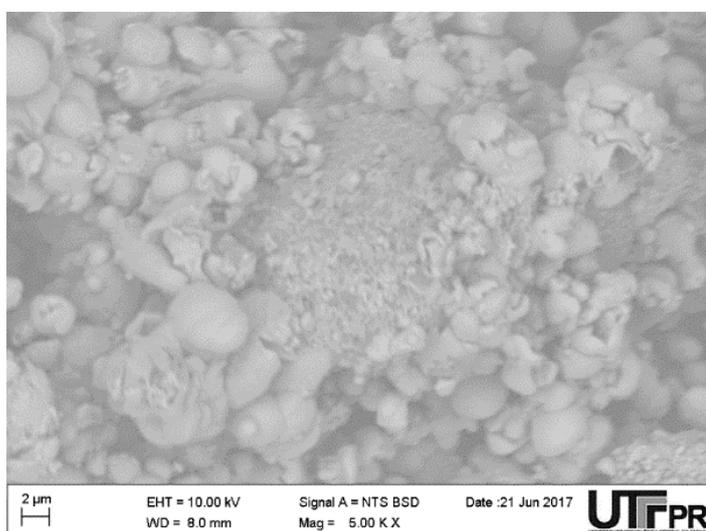


Figura 4.38 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 40 Al

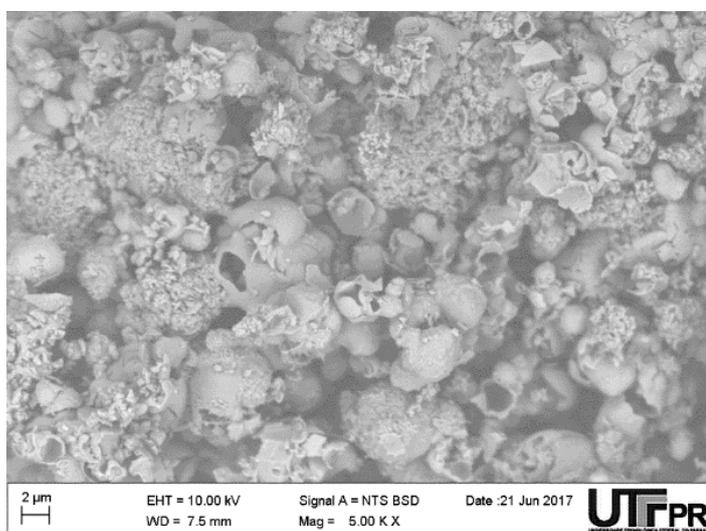


Figura 4.39 - Superfície superior da amostra produzida pelo pó 50 Al

A literatura sugere que após alcançada a temperatura de 1200 °C as partículas de alumina inicial e a formada *in situ* tornam-se indistinguíveis. Neste trabalho, a forma com que foi realizado o recobrimento do pó de alumina gerou a formação de aglomerados de até 100 µm, enquanto o pó de alumínio recoberto possuía partículas de até 15 µm. Outras hipóteses para que haja a clara distinção entre as aluminas inicial e a formada *in situ* são: o fato de que diferentemente do processo tradicional de RBAO, empregando-se o princípio de jateamento de aglutinante, não há aplicação de pressão sobre as peças, e com isso não há deformação plástica das partículas de Al devido à compactação. Ou ainda, o fato de que a oxidação das peças, devido a sua alta porosidade aparente e a insuflação de ar no forno durante a sinterização favoreceram a oxidação de tal forma que possibilitou a distinção entre as partículas.

4.10 PEÇA DE GEOMETRIA COMPLEXA

A construção do Bulbassauro gerou uma peça verde íntegra, manipulável e de geometria bem definida, como apresentado na Figura 4.40 (a). A peça sinterizada, apresentada na Figura 4.40 (b), manteve sua geometria original, sem empenos, porém o maxilar inferior, por estar suspenso e possuir uma área de contato muito pequena com o corpo, apresentou uma leve trinca entre a junção do maxilar com o corpo. Este problema poderia ter sido evitado, adicionando-se um suporte durante a sinterização abaixo do queixo. Dessa forma, o peso seria apoiado e não haveria sobrecarga na região em que ocorreu a trinca.

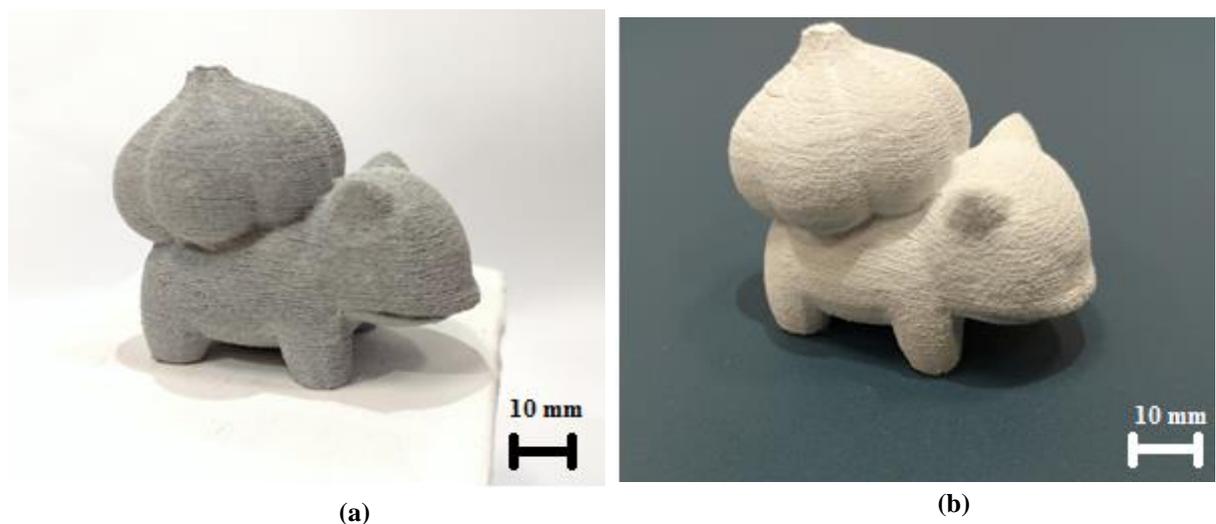


Figura 4.40 – Bulbassauro (a) verde e (b) sinterizado

O resultado obtido comprovou que a formulação de pó obtida foi adequada para obter não somente corpos de prova, mas uma peça de geometria mais complexa.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo, são apresentadas as conclusões geradas a partir da análise dos resultados obtidos, assim como as sugestões para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos comprovam que o uso conjunto do princípio de jateamento de aglutinante e da técnica de sinterização reativa do óxido de alumínio (RBAO), gera resultados promissores.

Os corpos de prova obtidos apresentaram arestas bem definidas, sem trincas, delaminações, empenamentos e/ou distorções de forma, sendo possível produzir uma peça com geometria complexa de forma satisfatória.

O fluido de aglutinação composto por 23% de álcool isopropílico em água deionizada se mostrou apto a ativar a dextrina presente no pó, e também compatível com o cabeçote de jateamento de máquina. O revestimento com 1,5 % de dextrina sobre o pó de alumina mostrou ser uma forma eficaz de adicionar material ligante ao leito de pó. Do mesmo modo, o revestimento do pó de alumínio com 0,5% de ácido esteárico se mostrou uma forma efetiva tanto para hidrofobiliação do pó de alumínio, quanto para adição de material lubrificante à formulação de pó.

Dimensionalmente, as peças tiveram pouca variação em relação ao modelo impresso. As peças produzidas a partir da formulação 30 Al apresentaram os menores desvios dimensionais, com retrações de $0,07 \pm 0,00\%$ no comprimento, $-0,65 \pm 0,00\%$ na largura e $0,26 \pm 0,01\%$ na espessura. As peças produzidas a partir da formulação 50 Al apresentaram os maiores desvios dimensionais, porém ainda assim com baixos níveis de retração, sendo de $-0,92 \pm 0,00\%$ no comprimento, $-1,72 \pm 0,01\%$ na largura e $-4,27 \pm 0,01\%$ na espessura. Os valores negativos de retração apresentados representam expansões dimensionais entre os corpos verdes e sinterizados.

Como era esperado, as peças geradas apresentaram elevada porosidade, devido ao método produtivo, que além de não envolver etapas de compactação tem como característica a geração de peças porosas. Todas as amostras obtiveram porosidades aparentes estatisticamente iguais de aproximadamente 64%, acompanhadas de densidades aparentes estatisticamente

iguais de aproximadamente $1,35 \text{ g/cm}^3$. O fato destas características terem sido similares para as diferentes formulações demonstra que existe maior influência do processo do que da formulação nestas propriedades.

O mesmo comportamento não se aplica a resistência de ruptura à flexão, em que o aumento do percentual de Al foi acompanhado pelo aumento da resistência mecânica à flexão, como avaliado pelo teste de hipótese. As peças geradas pela formulação 25 Al obtiveram tensão máxima de $4,18 \pm 0,28 \text{ MPa}$, enquanto a formulação 50 Al, obteve tensão máxima de $5,04 \pm 0,32 \text{ MPa}$. Este comportamento se deve ao aumento da interação entre camadas, que ocorreu principalmente pela alumina gerada a partir da oxidação do alumínio.

O objetivo geral do trabalho foi atingido de maneira satisfatória, sendo que as peças geradas, independentemente do percentual de alumínio, se mostraram totalmente cerâmicas, em pura alumina, sem nenhum tipo de material contaminante, o que significa que o alumínio envolvido em todas as formulações foi totalmente oxidado.

Os resultados alcançados enfatizam as vantagens do uso conjunto entre o princípio de jateamento de aglutinante e da técnica de sinterização reativa, uma vez que a elevada porosidade gerada durante a construção das peças facilita o contato entre o oxigênio e o alumínio, permitindo uma oxidação mais eficiente.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A baixa resistência mecânica das peças obtidas neste trabalho foi em parte ocasionada ao fato de que a alumina estava concentrada em grandes aglomerados, e com isso não favorecia a interação entre camadas. Estes aglomerados foram causados devido à forma com que a alumina foi recoberta.

A desaglomeração com gral e pistilo não se mostrou um processo eficaz para esta atividade. Neste caso, a liofilização ou a atomização, são processos que podem gerar pós com características melhores ao princípio de jateamento de aglutinante

Além de empregar pós com distribuição de tamanho de grânulos menores, outra forma de aumentar a resistência mecânica das peças obtidas seria o aumento da temperatura final de sinterização. Desta forma, o ganho de resistência mecânica não seria apenas devido à alumina formada *in situ*, mas também à sinterização da alumina inicial.

Outra opção de melhoria do processo seria alterar o método de aglutinação. O método de aglutinação por adesivos em leite é eficiente, porém exige o recobrimento do pó de alumina

com material ligante, processo este que pode gerar grandes aglomerados. Outros métodos de aglutinação, como o de líquidos orgânicos, têm o material ligante presente no líquido jateado e, com isso, não exigem recobrimento do pó.

Pode-se supor de que outras técnicas de sinterização reativa que não a do óxido de alumínio possam ser empregadas associadas ao princípio de jateamento de aglutinante, todavia por não ser o foco deste trabalho, esta possibilidade não foi estudada.

Entre as sugestões para que seja dada continuidade a este trabalho tem-se:

- Mantendo-se os mesmos percentuais de aditivos, produzir o pó de alumina revestido via atomização ou liofilização, para com isso obter grânulos menores e possibilitar o uso de camadas menos espessas e aumentar a interação entre elas;
- Elevar a temperatura de sinterização para averiguar o efeito sobre a porosidade aparente, densidade aparente e resistência mecânica a flexão;
- Analisar a viabilidade de se empregar outros métodos de aglutinação, como o de líquidos orgânicos;
- Analisar a viabilidade de empregar o princípio de jateamento de aglutinante em conjunto a demais técnicas de sinterização reativa, como a sinterização reativa do nitreto de silício (RBSN), sinterização reativa do carbetto de silício (RBSC), sinterização reativa do carbetto de boro (RBBC), entre outras.

REFERÊNCIAS

- AARON, J. M.; CHAN, H. M.; HARMER, M. P.; et al. A phenomenological description of the rate of the aluminum/oxygen reaction in the reaction-bonding of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 3414 – 3425, 2005.
- ADDITIVELY. **Binder Jetting (BJ)**. Disponível em: <<https://www.additively.com/en/learn-about/binder-jetting>> Acesso em: 02 mar. 2016.
- ASTM. **ASTM Standard C 1161 – 02c - Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature**, ASTM International, 2002.
- ASTM. **ASTM Standard C 373 - 16 - Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**, ASTM International, 2016.
- BABU, S. A.; JAYABALAN, V. Weibull probability model for fracture strength of aluminium (1101) - alumina particle reinforced metal matrix composite. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 25, n. 3, p. 343-345, mai. 2009.
- BARSOUM, Michel. W. **Fundamentals of ceramics**. CRC press, 2002.
- CALLISTER, Willian. D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia dos materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARRIJO, M. M. M.; LORENZ, H.; FILBERT-DEMUT, I. et al. Fabrication of Ti₃SiC₂-based composites via three-dimensional printing: Influence of processing on the final properties. **Ceramics International**, v. 42, p. 9557-9564, mar. 2016.
- CERAM TEC. **Technical Ceramics – The material of choice for the most demanding applications**. Munique: Ed. Süddeutscher Verlag onpact GmbH, 2015. v. 3.
- CLAUSSEN, N. Processing, reaction mechanisms and properties of oxidation-formed Al₂O₃-matrix composites. **Journal de Physique**, vol. 3, p. 1327 – 1334, nov. 1993.
- CLAUSSEN, N.; LE, T.; WU, S. Low-shrinkage reaction-bonded alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 5, n. 1, p. 29–35, abr. 1989.
- CLAUSSEN, N.; WU, S.; HOLZ, D. Reaction Bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: processing, reaction mechanisms and properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 14, p. 97 – 109, jan. 1994.
- COLOMBO, P.; DEGISCHER H. P. Highly porous metals and ceramics. **Advance Engineering Materials**. v 14, n.12, dez. 2010.
- CORCIONE, C. E.; MONTAGNA, F.; GRECO, A. et al. Free Form Fabrication of Silica Moulds for Aluminum Casting by Stereolithography. **Rapid Prototyping Journal**, v. 12, n. 4, p. 184-188, 2006.
- ĆURKOVIĆ, L.; BAKIĆ, A.; KODVANJ, J. et al. Flexural Strength of alumina ceramics: Weibull analysis. **Transactions of Famena**, p. 2-8, jan. 2010.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: Encontro Internacional de Produção Científica, 8., 2013.

DISCHER, D. Piezoelectric Print Heads Vs. Thermal Print Heads. **Alder Technology**, fev. 2014.

FARZADI, A.; WARAN, V.; SOLATI-HASHJIN, M. et al. Effect of layer printing delay on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous prototypes in bone tissue engineering. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 8320-8330, ago. 2015.

GALDINO, André G. de S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. 2003. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

GANTER, M.; STORTI, D.; UTELA, B. The Printed Pot: with recipes for Printing Slips. **Ceramics Monthly**, p. 36-39, fev. 2009.

HARPER, D.; TYDINGD, G. The solid state of metal powders in metal fabrication. **The fabricator**, p. 86-88, dez. 2015.

HYDRO. **Aluminium, environment and society**. Oslo: Hydro. 2012.

IPAR, C. E. A. L.; VILASBÔAS, F. S.; BISINELLA, J. C. et al. Revisão da metodologia para desenvolvimento de matéria-prima para impressão tridimensional. **CIATEC- UPF**, v. 4, n.1, p. 33 – 47, mar. 2012.

IPAR, Carlos E. de A. L. **Desenvolvimento de matéria-prima para impressão tridimensional a partir de rejeitos gemológicos de ágata**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

JANSSEN, R.; SCHEPPOKAT, S.; CLAUSSEN, N. Tailor-made ceramic-based components – Advantages by reactive processing and advanced shaping techniques. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1369–1379, 2008.

JAW, K.; HSU, C.; LEE, J. The thermal decomposition behaviors of stearic acid paraffin wax and polyvinyl butyral. **Thermochimica Acta**, v. 367- 368, p. 165 – 168, jun. 2000.

KIPPHAN, Helmut. **Handbook of print media**. Berlin: Springer, Heidelberg, 2001.

KIRTAY, S.; DISPINAR, D. Effect of ranking selection on the Weibull modulus estimation. **Gazi University Journal of Science**, v. 25, p. 175 – 187, 2012.

LANZETA, M.; SACHS, E. Improved surface finish in 3D printing using bimodal powder distribution. **Rapid Prototyping Journal**, v. 9, n. 3, p. 157-166, fev. 2003.

LI, X.; GAO, M.; JIANG, Y. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramic prepared by a combination of 3-D printing and sintering. **Ceramics International**, v. 42, p. 12531 – 12535, mai. 2016.

LU, K.; REYNOLDS, W. T. 3DP process for fine mesh structure printing. **Powder Technology**, v. 187, n. 1, p. 11-18, out. 2008.

LUNKES, Matias S. **Avaliação da dextrina como ligante das partículas de alumina para impressão 3D**. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

LUYTEN, J.; THIJIS, I.; VANDERMWULEN, W.; et al. Strong ceramic foams from polyurethane templates. **Advances in Applied Ceramics**. vol. 104, n. 1, p. 4 – 8, jun. 2005.

MALEKSAEEDI, S.; ENG, H.; WIRIA F. E.; et al. Property enhancement of 3D-printed alumina ceramics using vacuum infiltration. **Journal of Material Processing Technology**, v. 214, p. 1301-1306, fev. 2014.

MASLIN, E. The third 3D industrial revolution. **OE Digital**, out. 2014.

MEIRA, C. R.; CARVALHO, J. de; PURQUEIRO, B. M. et al. Desenvolvimento de pó a base de gesso e aglutinante para prototipagem rápida. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 401-408, set. 2013.

MELCHER, R.; MARTINS, S.; TRAVITZKY, N. et al. Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing. **Materials Letters**, v. 60, p. 572-575, fev. 2006.

MELCHER, R.; TRAVITSKY, N.; ZOLLFRANK, C.; et al. 3D printing of Al₂O₃/Cu-O interpenetrating phase composite. **Journal of Material Science**, v. 46, p. 1203 – 1210, 2011.

MORFESIS, A. Paint formulations and the need for zeta potential. **Paint & Coating Industry**, v. 26, n. 4, p. 60-65, abr. 2010.

MUNIZ, Nathália O. **Obtenção e caracterização de peças de alumina obtidas por impressão 3D jato de tinta**. 2015. 118 f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

NETO, Newton S. G. **Utilização de material alternativo para a obtenção e caracterização de biomodelos, por meio da técnica de impressão 3DPrinter**. 2016. 55f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2016.

OLSZYNA, A. R.; MARCHLEWSKI, P.; KURZYDLOWSKI, K. J. Sintering of high-density, high-purity alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 23, p. 323-328, 1997.

POLZIN, C.; GÜNTHER, D.; SEITZ, H. 3D Printing of porous Al₂O₃ and SiC ceramics. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 141-146, mai. 2015.

QUINN, J. B.; QUINN, G. D. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. **Dental Materials**, v. 26, p. 135-147, set. 2010.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.

RUESCHHOFF, L.; COSTAKIS, W.; MICHIE, M.; et al. Additive Manufacturing of dense ceramic parts via direct ink writing of aqueous alumina suspensions. **International Journal of Applied Ceramics Technology**, v. 13, n. 5, p. 821-830, 2016.

RUNGE, J. M. Enhancing anodic aluminum oxide for bonding applications. In: Anodizing Conference, 24, 2015, San Diego.

SANTOS, Alan A. dos. **Estudo das variáveis no processo de compactação de pós à base de alumina**. 2012. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SHONHIWA, A.; HERRMANN, M.; SIGALAS, I.; et al. Reaction bonded aluminium oxide composites containing cubic boron nitride. **Ceramics International**. vol. 35, p. 909 – 911, 2009.

SNEL, M. D.; WITH, G. de; SNIJKERS, F. et al. Aqueous tape casting of reaction bonded aluminium oxide (RBAO). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 27–33, abr. 2006.

SOMASUNDARAM, R.; KANAGARAJ R.; KALAKKATH P. Dynamic characteristics of drop-substrate interactions in direct ceramic ink-jet printing using high speed imaging system. **Defense Science Journal**, v. 59, n. 6, p. 675-682, nov. 2009.

SUVACI, E.; MESSING, G. L. Processing parameter effects on the reaction bonding of aluminum oxide process. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3249 – 3261, 1999.

SUWANPRATEEB, J.; SANNGAM, R.; PANYATHANMAPORN T. Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, p. 610-617, fev. 2010.

TANAKA, S.; PIN, C. C.; UEMATSU, K. Effect of organic binder segregation on sintered strength of dry pressed alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1903-1907, jun. 2006.

TECHNISCHE UNIVERSITÄT HAMBURG-HARBURG. **Material Science Lab – Experiment 5: “Rheology of watery suspensions and slip casting”**. Harburg, 2008. 14 p.

TITTON, A. P.; ORDONEZ, M. C.; FARIAS, M. C. M. et al. Microestrutura e desempenho mecânico de cerâmicos porosos obtidos por manufatura aditiva (3D Printer). In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 58., 2014, Bento Gonçalves.

UTELA, B.; STORTI, D.; ANDERSON, R. et al. A review of process development steps for new material systems in three-dimensional printing (3DP). **Journal of Manufacturing Process**, v. 10, n. 2, p. 96-104, jul. 2008.

VLASEA, M.; PILLAR, R.; TOYSERKANI, E. Control of structural and mechanical properties in bioceramic bone substitutes via additive manufacturing layer stacking orientation. **Additive Manufacturing**, v. 6, p. 30-38, abr. 2015.

VOLPATO; Neri; CARVALHO, Jonas de. Introdução à manufatura aditiva ou impressão 3D. **Manufatura Aditiva – Tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Blucher, 2017.

VOLPATO; Neri; CARVALHO, Jonas de; FORTULAN, C. A. Processos de AM por jateamento de material e jateamento de aglutinante. **Manufatura Aditiva – Tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Blucher, 2017.

WANG, D.; YANG, Y.; LIU, R.; et al. Study on the designing rules and processability of porous structure based on selective laser melting (SLM). **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, p. 1734 – 1742, mai. 2013.

WEBBER, Jaíne. **Identificação e caracterização dos sítios superficiais de partículas de alumina e interações de adsorção com o ácido esteárico**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

WEIBULL, W. A statistical theory of the strength of materials, Estocolmo, 1939.

WILKES, J.; HAGEDORN, Y.; MEINERS, W.; et al. Additive Manufacturing of ZrO₂-Al₂O₃ Ceramic Components by Selective Laser Melting. **Rapid Prototyping Journal**, v. 19, n. 1, p. 51 – 57. 2013.

WILL, J.; MELCHER, R.; TREUL, C. et al. Porous ceramic bone scaffolds for vascularized bone tissue regeneration. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, n.8, p. 2781-2790, ago. 2008.

WITHELL, A.; DIEGEL, O.; GRUPP, I et al. Porous ceramic filters through 3d printing. In: International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, 2011, Leiria.

WOJNAR, L.; KURZYDŁOWSKI, K. J.; SZALA, J. Quantitative Image Analyses, ASM Handbook, v. 9, Metallography and Microstructures.

YAO, D.; GOMES, C. M.; ZENG, Y.; et al. Near zero shrinkage porous Al₂O₃ prepared via 3D-printing and reaction bonding. **Materials Letters**, v. 147, p. 116- 118, fev. 2015.

ZHANG, W.; MELCHER, R.; TRAVITZKY, N., et al. Three-Dimensional Printing of Complex-Shaped Alumina/Glass Composites. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 12, p. 1039-1043, dez. 2009.

ZHANG, Wei. **Rapid Prototyping of Ceramic/Metal Composites**. 2010. 127f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2010.