

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**DESENVOLVIMENTO DE ROTA DE *DEBINDING* E SINTERIZAÇÃO DE ALUMÍNIO
LIGADO AO POLÍMERO PLA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

LEONARDO GONÇALVES DA SILVA

RIO GRANDE, RS

2021

LEONARDO GONÇALVES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE ROTA DE *DEBINDING* E SINTERIZAÇÃO DE ALUMÍNIO
LIGADO AO POLÍMERO PLA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG como requisito para obtenção do título de “Mestre em Engenharia Mecânica” – Área de Concentração: Engenharia de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl

RIO GRANDE, RS

2021

Ficha Catalográfica

S586d Silva, Leonardo Gonçalves da.

Desenvolvimento de rota de *Debinding* e sinterização de alumínio ligado ao polímero PLA / Leonardo Gonçalves da Silva. – 2021.
123 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio Grande/RS, 2021.

Orientador: Dr. Luciano Volcanoglo Biehl.

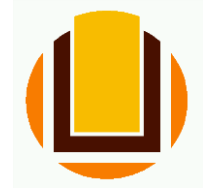
1. *Binder Jetting* 2. Alumínio 3. PLA 4. Sinterização 5. Densificação
I. Biehl, Luciano Volcanoglo II. Título.

CDU 669.71

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica
PPMec

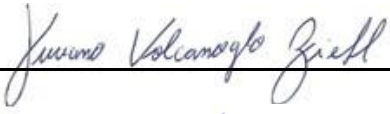


Ata nº **08/2021** da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos vinte e oito dias do mês de setembro de dois mil e vinte e um, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às quatorze horas, online via web conferência, a que se submeteu o mestrando **Leonardo Gonçalves da Silva**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Engenharia de Soldagem e Materiais, com o seguinte título: **DESENVOLVIMENTO DE ROTA DE *DEBIDING* E SINTERIZAÇÃO DE ALUMÍNIO LIGADO AO POLÍMERO PLA**. Referendado pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: Luciano Volcanoglo Biehl, Jorge Luis Braz Medeiros e José de Souza. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

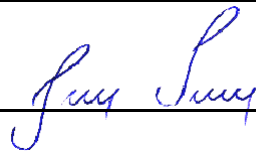
1. Luciano Volcanoglo Biehl: _____ **APROVADO**
2. Jorge Luis Braz Medeiros: _____ **APROVADO**
3. José de Souza: _____ **APROVADO**

Foi concedido um prazo de 30 dias para a candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

1. 
CPF: 575.195.100-00

2. 
CPF: 588.871.210-87

3. 
CPF: 914.626.140-00

Leonardo Gonçalves da Silva: 

Av. Itália km 08 – Campus Carreiros - Rio Grande/RS - Caixa Postal: 474 -
CEP 96203900 - Fone: (053) 3293.5218 – (053) 3293.5119 - Email: ppmec@furg.br

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família,
pelo imenso apoio, compreensão e amor.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, que me deram a vida e me ensinaram os principais valores que carrego. Através de exemplos, pude aprender com meus pais sobre a importância do amor, da honestidade, da dedicação, da humildade e da busca pelo conhecimento. De forma alguma eu poderia resumir neste texto a quantidade de ensinamentos e de amor que recebo todos os dias de vocês. Só quero dizer muito obrigado, por cada momento, por cada palavra, por cada carinho. Sou eternamente grato por tê-los em minha vida, amo vocês de todo o coração, Dona Lúcia e Seu Pedro.

À minha avó Gerlaine, exemplo de pessoa doce, amorosa e feliz, meu muito obrigado por tudo. Vó, tu és um exemplo de luta e de amor. Tu nos ensina todos os dias a importância da família e da vida. Te amo, Vó! Aos meus irmãos, Luceandro e Luciane, parceiros de vida e de caminhada desde o início e até o final, também tenho muito a agradecer. Pelo carinho, acolhimento, compreensão, conselhos e amor. Amo vocês!

Também quero agradecer de forma especial às minhas sobrinhas maravilhosas, inteligentes e amorosas. Sou muito privilegiado em tê-las em minha vida, muito obrigado! O tio ama vocês! Aos meus dindos, tios, primos, cunhados e família em geral: meu muito obrigado! Todos vocês têm uma grande importância para mim e, de uma forma ou de outra, me incentivaram para o desenvolvimento pessoal e profissional.

Em especial e com muito amor quero agradecer à Yasmin, minha companheira de vida. Tu estive ao meu lado durante todo este processo, me apoiando, me dando amor, compreendendo minhas dificuldades. Tu foste importantíssima para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado por acreditar tanto em mim e por sempre me alegrar. Os dias são muito melhores ao teu lado, tua luz me encanta. Te amo, dengo! Também quero agradecer o apoio e o carinho dos meus sogros, Theo e Queles, e avós, Antonio e Teresa, que me receberam com tanto amor em sua família.

Muito obrigado aos meus filhos amados, Yoko e Meigo, que me deram a oportunidade e o privilégio de cuidá-los e amá-los. Através da adoção e da convivência com uma cachorrinha e um gatinho eu aprendi o que é o amor de

verdade. Amo vocês, meus filhos! Obrigado por existirem e tornarem a minha vida muito mais feliz!

Ao meu orientador, o grande professor Luciano Biehl, muito obrigado por confiar em mim, por apostar no meu potencial e por sempre me motivar a seguir em frente. Desde que te conheci, em sala de aula, no início do curso de Engenharia Mecânica Empresarial, te admiro muito. Um excelente professor, uma pessoa muito querida e acessível, com quem tenho o privilégio de conviver e aprender. Tuas aulas e ensinamentos me inspiraram o desejo de também ser professor. Novamente, muito obrigado por tudo!

Além do professor Luciano, também quero agradecer aos queridos professores Alano, Alice e Ederson. Muito obrigado por todo o apoio, dedicação e confiança. Graças a pessoas como vocês que conseguimos fazer ciência neste país, profissionais preocupados com o desenvolvimento dos alunos, sempre prontos para ajudar. Em momentos críticos deste trabalho vocês estavam lá para elucidar dúvidas e auxiliar a resolver problemas. Muito obrigado! Por fim, agradeço a todos os professores que já tive em minha vida: graças aos ensinamentos de vocês é que estou aqui hoje.

Ao técnico Jorge, do Laboratório de Metalografia da FURG, muito obrigado! Meu grande amigo, parceiro de viagens, almoços e conversas. Um excelente profissional, extremamente correto e competente. Obrigado por todo o auxílio e parceria. Além disso, quero agradecer ao Edilson, um ótimo colega que conheci no Laboratório de Pesquisa em Materiais da UFPel. Uma pessoa sempre disposta a ajudar, foi fundamental no período em que estive trabalhando no LAPEM.

Quero agradecer ao CEME-SUL e seus técnicos, profissionais maravilhosos que auxiliam toda a comunidade acadêmica da nossa região. Graças ao trabalho de vocês é que esta e tantas outras pesquisas podem ser desenvolvidas. Além disso, também quero agradecer às instituições públicas de ensino da região, em especial à FURG e à UFPel, universidades em que, além de desenvolver minha pesquisa, tive a oportunidade de evoluir como ser humano. Seguimos na luta pela manutenção de universidades públicas, gratuitas e de qualidade: um ambiente democrático em prol da formação humana e do desenvolvimento social e econômico.

Obrigado também a todos os colegas de mestrado, estivemos juntos nessa caminhada e o apoio mútuo foi indispensável para a conclusão desta etapa. Desejo muito sucesso a todos! Aos amigos Cauê, Gustavo, João e Yuri, ilustríssimos

Champz's, obrigado por existirem. Ter encontrado vocês mudou minha vida; estar com vocês deu sentido a muitos momentos de minha vida. Cada instante juntos foi uma *delicatéssen*. Amo vocês!

Por fim, agradeço ao universo e à vida. Agradeço pelos questionamentos e mistérios. Agradeço a capacidade de pensar. E como tudo é cíclico, sobretudo a vida, retomo o agradecimento inicial aos meus pais, estou aqui graças a vocês e por vocês. Muito obrigado!

*“Todos os caminhos são iguais
O que leva à glória ou à perdição
Há tantos caminhos, tantas portas
Mas somente um tem coração.”*

- Trecho de “Meu Amigo Pedro”,
de Raul Seixas e Paulo Coelho

RESUMO

A impressão 3D metálica é um processo de fabricação que vem se consolidando cada vez mais na indústria. Normalmente, métodos complexos são utilizados para a produção de componentes metálicos por manufatura aditiva, através do emprego de feixes de *laser* ou de elétrons como fontes de energia para fusão e sinterização da matéria-prima. Um processo alternativo, conhecido como *Binder Jetting*, usa um ligante para aglutinar pós metálicos durante a impressão da peça verde e, em seguida, ciclos de aquecimento para retirada do ligante (*debinding*) e sinterização da matriz metálica. O processo *Binder Jetting* serviu como inspiração para o método de produção de peças empregado neste trabalho, que tem como objetivo a obtenção de amostras metálicas a partir de uma combinação inicial de pó de alumínio e de ácido polilático (PLA). Diferentes proporções em volume de alumínio-PLA foram testadas, são elas 70/30%, 65/35%, 60/40% e 55/45%. Nesta etapa, uma matriz de aço ferramenta foi utilizada para receber a mistura metal-ligante e, em seguida, o conjunto foi aquecido em uma estufa resistiva para obtenção das peças verdes, sem fazer uso de compactação. A qualidade das peças verdes foi avaliada através da perda percentual de massa ocorrida entre as fases inicial e final desta etapa produtiva. Na sequência, para os ciclos de *debinding* e sinterização das peças, foram empregados fornos resistivos com dois tipos diferentes de atmosferas controladas: nitrogênio e argônio. A temperatura de sinterização e a taxa de aquecimento aplicadas foram de 600 °C e 10 °C/minuto, respectivamente. Os tempos de sinterização utilizados foram de 6, 9 ou 12 horas, variando de amostra para amostra. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi empregado para avaliar o surgimento de pescoços de sinterização nos contornos de partículas. Verificou-se que o método desenvolvido para a produção de peças verdes em estufa resistiva é viável, desde que seja utilizada uma etapa de mistura a quente. Além disso, foi constatado que quanto maior a quantidade de PLA na proporção metal-ligante, menor é a perda percentual de massa na produção das peças verdes. No que diz respeito aos ciclos térmicos, observou-se que maiores tempos de sinterização favorecem a estruturação das amostras. Ademais, percebeu-se uma tendência de crescimento na densidade de sinterização, na densificação e na contração de volume das peças quanto maior a quantidade inicial de alumínio na proporção de metal-ligante. Em relação às porosidades, valores menores estão associados às amostras que possuem maiores volumes de alumínio na proporção inicial. Todas as peças que tiveram suas seções transversais avaliadas no MEV apresentaram pescoços de sinterização interligando partículas. A proporção de alumínio-PLA de 70/30% é a que ostenta os melhores resultados de sinterização, uma vez que possui as maiores taxas de densificação e de contração de volume, a maior densidade relativa e a menor porosidade final entre todas as proporções testadas. Apesar dos altos níveis de porosidade associados, as amostras produzidas por este trabalho possuem características desejáveis para determinadas aplicações industriais.

Palavras-chave: *Binder Jetting*; Alumínio; PLA; Sinterização; Densificação.

ABSTRACT

3D metallic printing is a manufacturing process that has been increasingly consolidated in the industry. Usually, complex methods are used to produce metallic components by additive manufacturing, using laser or electron beams as sources of energy for melting and sintering the raw material. An alternative process, known as Binder Jetting, uses a binder to agglutinate metal powders during the printing of the green part and then heating cycles for removing the binder (debinding) and sintering the metallic matrix. The Binder Jetting process served as inspiration for the method of production of parts used in this work, which aims to obtain metallic samples from an initial combination of aluminum powder and polylactic acid (PLA). Different proportions in volume of aluminum-PLA were tested, they are 70/30%, 65/35%, 60/40% and 55/45%. In this step, a tool steel matrix was used to receive the metal-binder mixture and then the set was heated in a resistive oven to obtain the green parts, without using compaction. The quality of the green parts was evaluated through the percentage loss of mass that occurred between the initial and final phases of this production stage. Then, for the debinding and sintering cycles of the parts, resistive furnaces were used with two different types of controlled atmospheres: nitrogen and argon. The sintering temperature and heating rate applied were 600 °C and 10 °C/minute, respectively. The sintering times used were 6, 9 or 12 hours, varying from sample to sample. The Scanning Electron Microscope (SEM) was used to verify the appearance of sintering necks in the particle contours. It was found that the method developed for the production of green parts in a resistive oven is viable, as long as a hot mixing step is used. Furthermore, it was found that the greater the amount of PLA in the metal-binder ratio, the lower the percentage loss in mass in the production of green parts. With regard to thermal cycles, it was observed that longer sintering times favor the structuring of the samples. Furthermore, it was noticed a growing trend in the sintering density, densification, and volume contraction of the pieces the greater the initial amount of aluminum in the proportion of metal-binder. Regarding porosity, lower values are associated with samples that have higher volumes of aluminum in the initial proportion. All samples that had their cross-sections evaluated in the SEM showed sintering necks interconnecting particles. The 70/30% aluminum-PLA ratio is the one with the best sintering results, as it has the highest densification and volume shrinkage rates, the highest relative density, and the lowest final porosity among all tested ratios. Despite the high levels of porosity associated, the samples produced by this work have desirable characteristics for certain industrial applications.

Keywords: Binder Jetting; Aluminum; PLA; Sintering; Densification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação geral do processo de manufatura aditiva metálica	23
Figura 2 - Impressão 3D <i>Binder Jetting</i>	25
Figura 3 - Formação de pescoços de sinterização entre as partículas	30
Figura 4 - Formação inicial de pescoços de sinterização	31
Figura 5 - Estágios da sinterização de estado sólido de partículas	32
Figura 6 - Diferentes formações de pescoços de sinterização entre partículas	33
Figura 7 - Sinterização: mecanismos de transporte de massa entre partículas	34
Figura 8 - Processo SDS: <i>Shaping, Debinding and Sintering</i>	37
Figura 9 - Medição de massas no ensaio de Arquimedes	38
Figura 10 - Porosidades fechada e aberta	39
Figura 11 - Fluxograma metodológico	44
Figura 12 - Matriz e matéria-prima utilizadas para a produção das peças verdes	47
Figura 13 - Peça verde 455 pronta para entrar no forno EDG.....	57
Figura 14 - Peças verdes 360 e 555 prontas para entrar no forno INTI	57
Figura 15 - Amostras submersas em água bidestilada	58
Figura 16 - Ensaio de Arquimedes: medição de massa aparente	59
Figura 17 - Amostras embutidas em epóxi para análise no MEV	62
Figura 18 - Escala aplicada no ImageJ para imagens com magnificação de 100x ...	63
Figura 19 - DRX do pó metálico e espectro padrão do alumínio	65
Figura 20 - DRX: planos de difração dos picos do pó de alumínio	66
Figura 21 - Pó de alumínio: aumento de 250x no MEV	67
Figura 22 - Pó de alumínio: aumento de 500x no MEV	68
Figura 23 - Ensaio de TGA: formação das peças verdes	69
Figura 24 - Ensaio de TGA: análise do processo de <i>debinding</i>	74
Figura 25 - Peça 155 fragmentada após a sinterização	77
Figura 26 - Peça 355 fragmentada após a sinterização	77
Figura 27 - Peça 455 após a sinterização	78
Figura 28 - Peça 555 após a sinterização	78
Figura 29 - Peça 360 após a sinterização	79
Figura 30 - Peça 165 após a sinterização	80
Figura 31 - Peça 365 após a sinterização	80
Figura 32 - Peça 370 após a sinterização	81

Figura 33 - Aço SAE 1010: teste de qualidade da atmosfera de nitrogênio	91
Figura 34 - Análise em microscópio óptico: oxidação do aço SAE 1010.....	91
Figura 35 - Peça 455: aumento de 100x no MEV.....	100
Figura 36 - Peça 555: aumento de 100x no MEV.....	101
Figura 37 - Peça 360: aumento de 100x no MEV.....	102
Figura 38 - Peça 165: aumento de 100x no MEV.....	103
Figura 39 - Peça 365: aumento de 100x no MEV.....	104
Figura 40 - Peça 370: aumento de 100x no MEV.....	105
Figura 41 - Peça 455: aumento de 500x no MEV.....	106
Figura 42 - Peça 555: aumento de 500x no MEV.....	107
Figura 43 - Peça 360: aumento de 500x no MEV.....	108
Figura 44 - Peça 165: aumento de 500x no MEV.....	109
Figura 45 - Peça 365: aumento de 500x no MEV.....	110
Figura 46 - Peça 370: aumento de 500x no MEV.....	110
Figura 47 - Peça 365: região sem porosidade.....	111
Figura 48 - Peça 370: região sem porosidade.....	112
Figura 49 - Distribuição das referências bibliográficas por estrato	122
Figura 50 - Distribuição dos artigos científicos pela classificação Qualis	122
Figura 51 - Distribuição dos artigos científicos pela data de publicação	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Peças verdes iniciais	48
Tabela 2 - Peças verdes complementares	53
Tabela 3 - Ciclos gerais de sinterização.....	54
Tabela 4 - Influência do tempo de sinterização em atmosfera de nitrogênio	55
Tabela 5 - Influência da proporção de alumínio-PLA na sinterização em argônio.....	56
Tabela 6 - Influência da atmosfera protetora na sinterização.....	56
Tabela 7 - Massas e perdas das peças verdes iniciais	70
Tabela 8 - Massas e perdas das peças verdes complementares.....	72
Tabela 9 - Volumes das peças verdes	73
Tabela 10 - Ciclos detalhados de sinterização	75
Tabela 11 - Situação das peças após sinterização	76
Tabela 12 - Densidades verdes.....	81
Tabela 13 - Densidade verde ideal x Densidade verde real.....	82
Tabela 14 - Massas e volumes de alumínio e de PLA nas peças verdes	83
Tabela 15 - Volumes de ar, PLA e alumínio nas peças verdes	84
Tabela 16 - Volumes de vazios x Densidades verdes.....	85
Tabela 17 - Massa seca, massa úmida e massa aparente	86
Tabela 18 - Densidade de sinterização e densificação	87
Tabela 19 - Características de sinterização e densificação	87
Tabela 20 - Porosidades	93
Tabela 21 - Porosidades médias para as proporções de alumínio-PLA.....	93
Tabela 22 - Porosidade e densificação	95
Tabela 23 - Volume final das amostras sinterizadas	96
Tabela 24 - Volume efetivo dos poros.....	96
Tabela 25 - Contração de volume na sinterização	97
Tabela 26 - Comprimentos de partículas da peça 455.....	100
Tabela 27 - Comprimentos de partículas da peça 555.....	101
Tabela 28 - Comprimentos de partículas da peça 360.....	102
Tabela 29 - Comprimentos de partículas da peça 165.....	103
Tabela 30 - Comprimentos de partículas da peça 365.....	104
Tabela 31 - Comprimentos de partículas da peça 370.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al - Alumínio

CAD - *Computer Aided Design*

CEME-SUL - Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul

CIA - Centro Integrado de Análises

DRX - Difractometria de Raios X

FURG - Universidade Federal do Rio Grande

LAPEM - Laboratório de Pesquisa em Materiais

MAM - Manufatura aditiva metálica

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

PLA - Ácido polilático

SE - Elétrons secundários

TGA - Termogravimetria

UFPEL - Universidade Federal de Pelotas

$A_{\text{círculo}}$ - Área do círculo

$A_{\text{filamento}}$ - Área do filamento

A_{matriz} - Área da matriz

D - Diâmetro

d_{Al} - Densidade do alumínio

d_{fluido} - Densidade do fluido de imersão

d_{PLA} - Densidade do PLA

d_{relativa} - Densidade relativa

$d_{\text{sinterização}}$ - Densidade de amostra sinterizada

$d_{\text{teórica}}$ - Densidade teórica

d_{verde} - Densidade verde

h - Altura

h_{Al} - Altura de alumínio

h_{PLA} - Altura de PLA

L_{PLA} - Comprimento de PLA

m_{Al} - Massa de alumínio

m_{aparente} - Massa aparente

$m_{\text{peça verde}}$ - Massa de peça verde

m_{PLA} - Massa de PLA

m_{seca} - Massa seca

$m_{úmida}$ - Massa úmida

ΔV - Variação de volume

V_0 - Volume inicial

V_{Al} - Volume de alumínio

$V_{Al \text{ pós debind.}}$ - Volume de alumínio pós-*debinding*

$V_{amostra}$ - Volume da amostra

$V_{amostra \text{ sinter.}}$ - Volume de amostra sinterizada

$V_{peça \text{ verde}}$ - Volume de peça verde

V_{PLA} - Volume de PLA

$V_{poros \text{ abertos}}$ - Volume de poros abertos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS GERAIS	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	MANUFATURA ADITIVA	20
2.1.1	Manufatura aditiva metálica.....	20
2.1.2	<i>Binder Jetting</i>	24
2.2	SINTERIZAÇÃO.....	29
2.2.1	Sinterização do alumínio	35
2.2.2	Sinterização em manufatura aditiva metálica	36
2.3	ENSAIO DE ARQUIMEDES, DENSIDADE E POROSIDADE	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1	OBTENÇÃO DAS PEÇAS VERDES.....	45
3.2	<i>DEBINDING</i> E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	54
3.3	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE: ENSAIO DE ARQUIMEDES	58
3.4	ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL: MEV	61
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	64
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ METÁLICO	64
4.2	RESULTADOS DE PRODUÇÃO DAS PEÇAS VERDES	68
4.3	CICLOS DE <i>DEBINDING</i> E SINTERIZAÇÃO	73
4.4	ENSAIO DE ARQUIMEDES: DENSIDADE DE SINTERIZAÇÃO	81
4.5	ANÁLISE DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	99
5	CONCLUSÕES	113
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
7	REFERÊNCIAS	118
7.1	REFERÊNCIAS NOMINAIS	118
7.2	REFERÊNCIAS POR ESTRATO	121
7.3	REFERÊNCIAS POR QUALIS.....	122
7.4	REFERÊNCIAS POR DATA DOS ARTIGOS	123

1 INTRODUÇÃO

A impressão 3D metálica é um processo caracterizado pela produção de componentes camada por camada, através da deposição de material metálico, com a finalidade de formar uma peça final totalmente metálica. Este método favorece a obtenção de geometrias complexas em pequenos tempos de fabricação (ROCA *et al.*, 2016).

Também conhecido como manufatura aditiva metálica (MAM), este processo é tema para inúmeros estudos científicos em âmbito mundial, tendo em vista, segundo Gorsse *et al.* (2017), o potencial produtivo e econômico que esta tecnologia apresenta, com capacidade para revolucionar vários setores industriais.

Apesar disso, a maioria das impressoras 3D metálicas existentes utilizam princípios de funcionamento complexos para a fabricação de peças, que envolvem, segundo Lewandowski e Seifi (2016), a utilização de feixes de *laser* ou de elétrons como fontes de energia para fusão e sinterização de pós metálicos.

Dessa forma, o desenvolvimento de métodos mais simples e, por consequência, mais baratos torna-se importante para a popularização da tecnologia em questão, uma vez que a utilização de equipamentos com feixes de *laser* ou de elétrons limita financeiramente muitas aplicações.

Surge como alternativa o processo de MAM *Binder Jetting*, que utiliza, segundo Gokuldoss *et al.* (2017), um ligante para aglutinar os pós metálicos camada por camada durante a impressão da peça verde. Após esta etapa, a peça passa por ciclos de aquecimento para a retirada do ligante (*debinding*) e sinterização, com o objetivo de formar um componente final metálico.

Neste caso, a fonte de energia térmica para a sinterização dos pós metálicos pode ser um forno resistivo convencional. Esta alternativa é, em geral, muito mais barata quando comparada a feixes de *laser* ou de elétrons. Este é o grande diferencial do processo *Binder Jetting*, que foi utilizado como base para o desenvolvimento das ideias desse trabalho.

Este trabalho tem como propósito a obtenção de amostras finais totalmente metálicas através da combinação inicial de pó de alumínio aglutinado em um polímero termoplástico. O polímero escolhido foi o ácido polilático (PLA), que é um material muito utilizado no processo de impressão 3D polimérica, um método

comercial, já difundido na indústria. Uma matriz de aço ferramenta foi empregada para receber a mistura metal-ligante.

Para os processos de fusão do polímero, *debinding* e sinterização das partículas, fornos resistivos foram utilizados. Nos ciclos de *debinding* e sinterização, em que as temperaturas alcançaram até 600 °C, atmosferas protetoras de nitrogênio e de argônio foram aplicadas para evitar a oxidação e favorecer a sinterização das peças. Etapas de compactação não foram utilizadas durante todo o processo de produção.

Inspirado no método *Binder Jetting*, este estudo aborda a obtenção de uma mistura alumínio-PLA que permita a formação de peças compósitas que, ao passarem por ciclos térmicos em fornos resistivos de atmosfera não oxidante, resultam em amostras finais metálicas.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

A finalidade principal deste trabalho é o desenvolvimento de uma rota para a obtenção de amostras metálicas a partir de etapas de *debinding* e sinterização de peças inicialmente compostas por alumínio e PLA, sem fazer uso de uma etapa de compactação.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Desenvolver um método viável para a formação das peças verdes em estufas convencionais resistivas.
- Examinar a proporção adequada da mistura metal-polímero para a obtenção das peças verdes.
- Testar ciclos de *debinding* e sinterização em fornos resistivos de atmosfera controlada (nitrogênio e argônio). Deseja-se que estes ciclos possibilitem a obtenção de amostras finais totalmente metálicas e estáveis estruturalmente.

- Analisar a ocorrência de densificação das amostras durante os processos de sinterização.
- Avaliar a formação de pescoços de sinterização nas seções transversais das amostras sinterizadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será abordada a fundamentação teórica acerca dos temas relevantes para este trabalho. Inicialmente, foram tratados aspectos sobre a manufatura aditiva, em especial à MAM e à técnica específica de *Binder Jetting*. Em seguida, foram abordadas questões acerca do processo de sinterização. Por fim, aspectos que envolvem o ensaio de Arquimedes, densidade e porosidade foram fundamentados.

2.1 MANUFATURA ADITIVA

O primeiro processo de manufatura aditiva foi desenvolvido em 1986 por pesquisadores da Universidade do Texas em Austin. Atualmente, a impressão 3D é utilizada em várias áreas industriais, tais como a automobilística e a espacial (ZHANG *et al.*, 2017).

A manufatura aditiva, inicialmente utilizada apenas para prototipagem rápida, vem se consolidando na área de fabricação de peças finais. Com isso, tem-se intensificado o estudo dos parâmetros desta técnica produtiva, além da análise das propriedades mecânicas dos componentes fabricados (HERZOG *et al.*, 2016).

Atualmente, é possível realizar a impressão 3D de uma grande variedade de materiais, tais como polímeros, cerâmicos e metais. Apesar disso, a estrutura final de um elemento produzido por manufatura aditiva é normalmente formada por apenas um material específico (MACDONALD e WICKER, 2016).

2.1.1 Manufatura aditiva metálica

A manufatura aditiva metálica (MAM) é a produção de peças de metal, camada por camada, através da deposição de fios ou pós metálicos. As fontes de energia utilizadas neste processo normalmente são feixes de elétrons, feixes de laser ou arcos de plasma. Estas fontes aplicam calor em áreas pré-selecionadas, de acordo com a programação definida no equipamento de fabricação, para a formação de um componente 3D (ROCA *et al.*, 2016).

Um exemplo de MAM pode ser descrito pela deposição de partículas metálicas em forma de pó sobre uma superfície de trabalho; em seguida, é aplicada energia em pontos específicos do pó, com o objetivo de sinterizar ou fundir as partículas nestas áreas. Estes locais são programados de acordo com o formato desejado para cada camada da peça. A produção de peças através da adição de matéria-prima camada a camada se opõe aos métodos tradicionais de fabricação subtrativos, tal como a fresagem, que se baseiam na remoção de material (FRAZIER, 2014; GORSSE *et al.*, 2017; WATSON e TAMINGER, 2018).

Na sequência, uma nova camada de partículas é depositada. A energia é mais uma vez aplicada, agora sobre a nova camada de pó, e esse processo de deposição de material e utilização de energia é repetido até que o componente sólido tridimensional projetado seja formado. O pó não fundido durante o procedimento pode ser peneirado e reutilizado para a produção de outras peças (HERZOG *et al.*, 2016; WATSON e TAMINGER, 2018).

O ponto de partida para a produção de uma peça por MAM é a criação de um modelo computadorizado dela. Este modelo 3D produzido em um software CAD (*Computer Aided Design*) é então fatiado em finas camadas que variam entre 20 µm e 1 mm. A partir desses dados, o elemento físico é formado através da aplicação de energia sobre as camadas de material depositado (HERZOG *et al.*, 2016).

Um metal deve contemplar dois pré-requisitos principais para uma boa utilização em impressora 3D. A boa soldabilidade, evitando trincas, e a possibilidade de obter micropós esféricos do material, favorecendo a homogeneidade e a boa densidade das partículas, são condições primordiais para a obtenção de peças por manufatura aditiva (GORSSE *et al.*, 2017).

Menos de 50 tipos de ligas metálicas são úteis para produção em MAM, o que configura uma limitação para a ampla aplicação industrial deste método. Os materiais mais utilizados para fabricação de peças nesta tecnologia são: superligas de níquel, ligas de Co-Cr, aços ferramenta, aços inoxidáveis, ligas de titânio e ligas de alumínio (GORSSE *et al.*, 2017; TODD, 2017).

Segundo Atzeni e Salmi (2012), quando comparadas a processos tradicionais como a fundição, as técnicas de impressão 3D metálica representam um método produtivo economicamente competitivo para a fabricação de lotes

pequenos ou médios. Além disso, de acordo com Roca *et al.* (2016), para pequenos lotes ou prototipagem rápida, a MAM apresenta atrativos econômicos e produtivos, tais como o investimento reduzido e os baixos tempos de fabricação quando comparada à fundição.

A utilização de impressão 3D metálica para a fabricação de componentes é uma alternativa viável, uma vez que, segundo Pollock (2016), a MAM permite a produção de peças com geometrias complexas, além de diminuir consideravelmente o número de partes necessárias para formar o componente principal. Martin *et al.* (2017) descreve que a fabricação de peças metálicas camada por camada favorece a flexibilidade do processo produtivo, pois permite a obtenção de estruturas customizadas em tempos curtos de produção.

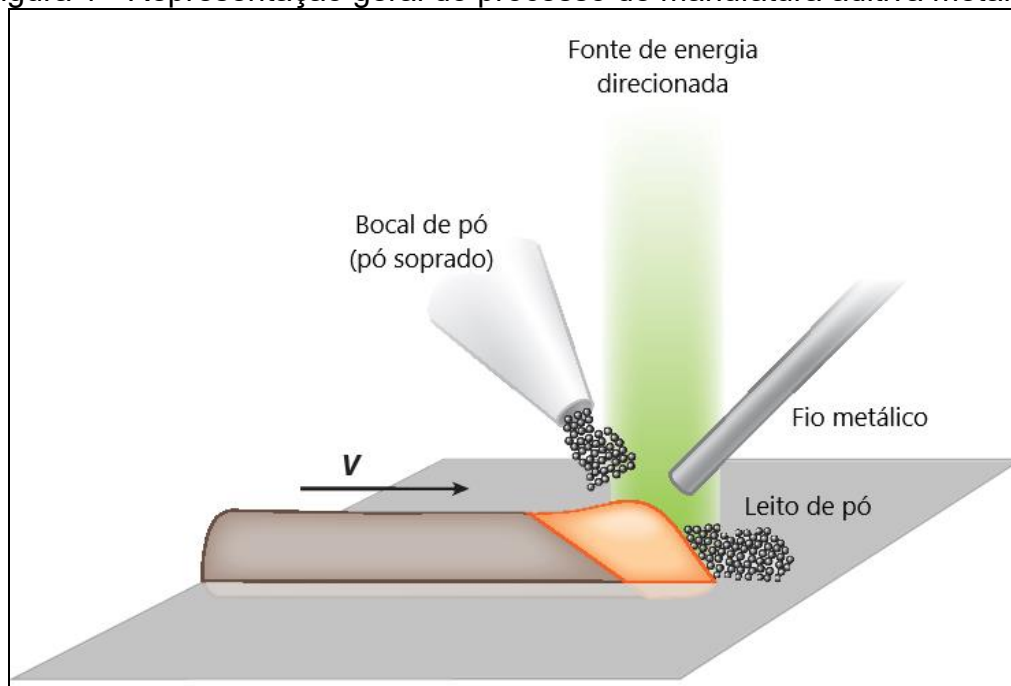
Além disso, de acordo com Roca *et al.* (2016), a MAM, quando comparada a métodos tradicionais, apresenta algumas vantagens representativas, tais como a facilidade em produzir elementos leves e ocos e a capacidade de auxílio na manutenção industrial através da fabricação rápida de peças para reposição. Com estas características, este processo apresenta-se como interessante para os setores bélico, de transporte e biomédico.

Componentes produzidos por MAM podem apresentar características semelhantes aos forjados e superiores aos fabricados por fundição tradicional. Além disso, a MAM permite a produção de peças que não seriam possíveis por métodos convencionais, como estruturas treliçadas ou elementos com canais de refrigeração. Neste processo, a etapa de montagem é eliminada e o desperdício de material é muito pequeno, o que diminui os tempos e custos de fabricação (GORSSE *et al.*, 2017; WATSON e TAMINGER, 2018).

Sendo um processo produtivo com uma abordagem digital, livre de ferramentas de usinagem e eficiente do ponto de vista econômico, a MAM proporciona benefícios estratégicos capazes de revolucionar vários setores industriais, tais como o energético, ferramental e de bens de consumo (GORSSE *et al.*, 2017).

A Figura 1 apresenta uma reprodução geral dos processos de MAM. Nela são representadas as matérias primas, na forma de pós ou de fios, sendo depositadas sobre uma plataforma de fabricação e recebendo energia.

Figura 1 - Representação geral do processo de manufatura aditiva metálica



Fonte: Adaptado de Collins *et al.* (2016)

Existem vários métodos diferentes para a produção de peças através de MAM. Entre eles, se destacam *Power Bed Fusion*, *Direct Energy Deposition*, *Sheet Lamination* e *Binder Jetting* (SAMES *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016).

Segundo Zhang *et al.* (2016), *Power Bed Fusion* consiste na fusão ou sinterização de camadas de pó metálico através do uso de fontes de energia a *laser* ou de elétrons. Já *Direct Energy Deposition* é baseado, de acordo com Sames *et al.* (2016), na deposição de material metálico fundido, em um processo semelhante ao de soldagem; a matéria-prima pode ser em forma de pós ou fios metálicos e as fontes de energia podem ser a *laser*, de elétrons ou arco elétrico.

De acordo com MacDonald e Wicker (2016), *Sheet Lamination* é um processo de manufatura aditiva em que as camadas das peças fabricadas são formadas por folhas interligadas de material metálico. Por outro lado, o método *Binder Jetting* é, segundo Sames *et al.* (2016), a impressão 3D em que pós metálicos são aglutinados por ligantes com o objetivo de formar peças. Para que os componentes finais sejam totalmente metálicos, ciclos de aquecimento podem ser utilizados para retirada do ligante e sinterização do pó.

2.1.2 *Binder Jetting*

Binder Jetting é uma técnica de manufatura aditiva criada no Massachusetts Institute of Technology entre o final da década de 1980 e o início da década de 1990, tendo a patente registrada em 1993. Apesar disso, apenas em 2010 este método passou a ser utilizado com fins comerciais (GOKULDOSS *et al.*, 2017; WHEAT *et al.*, 2018).

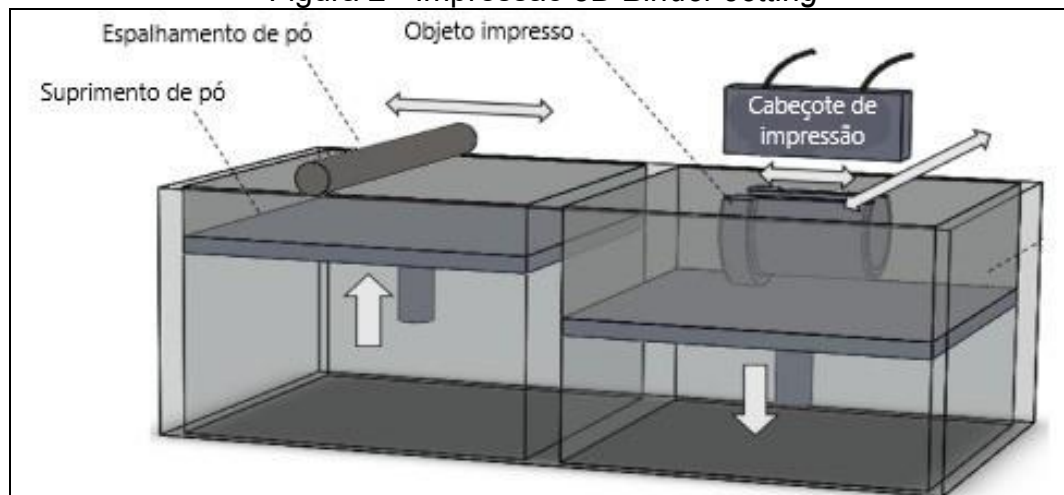
Neste processo, um ligante é utilizado para aglutinar pós camada a camada. Através de um bocal, o ligante é depositado sobre a base de pó de forma seletiva, apenas nos locais necessários para formar a geometria desejada para a camada. O ligante, utilizado normalmente na forma líquida, deve unir os pós entre si e entre as camadas, com o objetivo de formar uma peça tridimensional (LEE *et al.*, 2017; WHEAT *et al.*, 2018).

Para a produção de peças em uma impressora 3D *Binder Jetting*, inicialmente um rolo de espalhamento deposita uma fina camada de pó sobre uma plataforma de fabricação. Em seguida, o bocal de injeção de ligante desloca-se nos eixos X e Y, aplicando o material aglutinante apenas nos locais definidos para formar a geometria desejada para a camada, mantendo os pós conectados nestas regiões. Dessa forma, a primeira camada da peça é formada (ZHANG *et al.*, 2016; GOKULDOSS *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2017).

Na sequência, a plataforma é abaixada para receber uma próxima porção fina de pó. O ligante é depositado novamente de forma seletiva, formando a próxima camada da peça. Este processo é repetido, camada a camada, até que um componente 3D, com formato definido por um modelo CAD, seja formado. A pequena distância percorrida pela plataforma no eixo Z ao final da formação de cada camada determina a espessura de camada da peça produzida (MACDONALD e WICKER, 2016; GOKULDOSS *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2017).

Na Figura 2 é apresentado o método geral de impressão *Binder Jetting*. Estão representados o reservatório de pó; o rolo de espalhamento, responsável por depositar as camadas de pó; o cabeçote de impressão, encarregado pela aplicação de ligante; o objeto que está sendo produzido e a plataforma de fabricação.

Figura 2 - Impressão 3D *Binder Jetting*



Fonte: Adaptado de Ziaee e Crane (2019)

Vários materiais podem ser fabricados por este método de manufatura aditiva, tais como metais, cerâmicas e polímeros. Em relação aos metais e suas ligas, o método *Binder Jetting* é adequado para a produção de peças de aço inoxidável, ligas Inconel, ligas de ferro, ligas de alumínio, ligas de cobre, ligas de Co-Cr, ligas de titânio, entre outros. Ligantes poliméricos podem ser utilizados para este processo, apresentando bons resultados de impressão e compatibilidade com várias matérias primas metálicas. (GOKULDOSS *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2017; BAI E WILLIAMS, 2018; WHEAT *et al.*, 2018).

De acordo com Sames *et al.* (2016), a peça impressa por *Binder Jetting*, formada pela mistura entre o pó metálico e o ligante, pode ser chamada de peça verde. A maioria destas peças, segundo MacDonald e Wicker (2016), necessita pós-processamento, tal como tratamentos térmicos. Ainda, conforme Wheat *et al.* (2018), a peça verde pode ser utilizada na forma em que sai da impressora 3D, como um material compósito, ou ainda pode passar por processos de cura, infiltração ou sinterização.

De acordo com Ziaee e Crane (2019), o processo de retirada do ligante pode ser por *debinding* térmico, *debinding* catalítico ou por imersão em solvente. Segundo Verlee *et al.* (2013), no *debinding* térmico, um ciclo de aquecimento decompõe e evapora o ligante, retirando-o da peça verde. Este processo deixa a peça, ainda não sinterizada, consideravelmente frágil. O ideal é que, durante a retirada do aglutinante de impressão, a peça alcance uma temperatura de pré-sinterização, tornando-a um pouco menos quebradiça.

Após o *debinding*, a peça, composta por pós fracamente ligados, necessita passar por um tratamento térmico de sinterização, com o objetivo melhorar as propriedades mecânicas e a densidade do componente final metálico. A sinterização ocorre por mecanismos de difusão que conectam as partículas de pó entre si a partir de ciclos de aquecimento (ZHANG *et al.*, 2016; WHEAT *et al.*, 2018; ZIAEE e CRANE, 2019).

A sinterização está relacionada com a consolidação dos pós metálicos em uma peça sólida com geometria desejada. No processo de sinterização com ocorrência de densificação, a peça tipicamente passa por uma retração geométrica de 15% a 20%. É importante ressaltar que o tempo gasto no pós-processamento das peças impressas por *Binder Jetting* é geralmente maior que o processo de impressão em si, o que adiciona custos ao método (SAMES *et al.*, 2016; GOKULDOSS *et al.*, 2017; ZIAEE e CRANE, 2019).

As peças produzidas por *Binder Jetting* e depois sinterizadas apresentam uma inerente relação com a porosidade. Uma vez que componentes funcionais passaram a ser fabricados por manufatura aditiva, a porosidade das peças precisa ser controlada para que propriedades mecânicas desejadas sejam alcançadas. Devido à ocorrência de níveis elevados de porosidade oriundos de determinados ciclos de *debinding* e sinterização, algumas peças não são adequadas para aplicações estruturais, por exemplo, nas áreas automobilística e espacial (SAMES *et al.*, 2016; GOKULDOSS *et al.*, 2017; WHEAT *et al.*, 2018).

Após a sinterização, opcionalmente, a peça pode ser infiltrada com uma liga metálica de baixo ponto de fusão, com o objetivo de diminuir a porosidade, formando um componente final composto por dois materiais metálicos. Na infiltração, a peça sinterizada entra em contato com uma liga metálica fundida de menor ponto de fusão. O metal líquido ocupa, por capilaridade, os vazios presentes na peça sinterizada, tornando-a mais densa. Um exemplo desta técnica é a infiltração do bronze em aço inoxidável, que permite alcançar uma densidade de 95% para a peça final (SAMES *et al.*, 2016).

Além disso, de acordo com Sercombe e Schaffer (2003), existe a possibilidade de a peça ser apenas pré-sinterizada moderadamente antes de passar pelo processo de infiltração. O objetivo desta medida é atenuar a variação

dimensional do componente final, uma vez que a utilização de um modesto ciclo de sinterização diminui a retração incidente sobre a peça.

O método *Binder Jetting* é um dos mais econômicos para a fabricação de peças entre os processos de manufatura aditiva, uma vez que ele apresenta custos consideravelmente menores de aquisição e de operação quando comparado a outros sistemas de MAM. Outra vantagem é que, em comparação aos sistemas *Power Bed Fusion* com energia a *laser*, as impressoras *Binder Jetting* têm capacidade de fabricação de peças maiores (GOKULDOSS *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2017; WHEAT *et al.*, 2018).

A proporção entre pó metálico e ligante pode ser variada, com o objetivo de modificar as propriedades mecânicas da peça verde e a porosidade da peça pós-*debinding*, influenciando na sinterização. Em relação apenas ao processo de impressão, o método *Binder Jetting* é mais rápido que alguns sistemas de *Power Bed Fusion*. Além disso, existe ainda a possibilidade de adicionar bocais de aplicação de ligante ao sistema *Binder Jetting*, tornando a impressão mais rápida (GOKULDOSS *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2017; WHEAT *et al.*, 2018).

Outras vantagens deste método envolvem uma boa taxa de produtividade e a fabricação de peças com liberdade de geometria e livre de estruturas de suporte. Além disso, o processo *Binder Jetting* permite a utilização de muitos materiais como matéria-prima (GOKULDOSS *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2017; GONZALEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2018).

Como abordado anteriormente, os níveis de porosidade das peças podem ser limitadores para algumas aplicações industriais. Apesar disso, nas áreas médica, odontológica, de materiais de filtragem, entre outras, a porosidade muitas vezes é uma característica desejável para os componentes. Por exemplo, muitos implantes médicos necessitam ter estruturas biomiméticas porosas. Esta questão, aliada à capacidade de fabricação de uma peça personalizada para cada paciente, posiciona o método *Binder Jetting* como uma alternativa comercialmente viável para esse mercado (WHEAT *et al.*, 2018).

Em relação às desvantagens do método, é importante ressaltar que o pós-processamento adiciona gastos ao processo, uma vez que envolve acréscimo de tempo e a utilização de fornos para aquecimento. Ademais, após a sinterização, muitas vezes os poros apresentam diferentes formas e tamanhos, mesmo em

peças do mesmo lote de fabricação, configurando uma limitação de qualidade (GOKULDOSS *et al.*, 2017; WHEAT *et al.*, 2018).

Em geral, os componentes fabricados por *Binder Jetting* apresentam microestrutura grosseira, devido aos tipos de tratamentos térmicos realizados no pós-processamento, tais como a sinterização e o recozimento. Dessa forma, a resistência mecânica não é tão alta quando comparada às peças produzidas por *Powder Bed Fusion* com fonte de *laser* ou de elétrons (GOKULDOSS *et al.*, 2017).

Após a impressão, um processo de sinterização com densificação pode ser realizado. Neste caso, a peça sofre uma contração que causa distorções em suas dimensões. No modelo CAD projetado para a impressão já deve ser levado em consideração o encolhimento da peça sinterizada, ou seja, deve ser considerado que o componente final terá tamanho menor que a peça verde. Apesar disso, nem sempre estas distorções são previsíveis, podendo ocorrer variações dimensionais e consolidação não uniformes, deformando a geometria da peça (SAMES *et al.*, 2016; ZIAEE e CRANE, 2019).

A quantidade de trabalhos publicados sobre *Binder Jetting* é pequena quando comparado a outros métodos de MAM, tais como *Powder Bed Fusion* e *Direct Energy Deposition*. A limitação de pesquisas desenvolvidas pode estar relacionada com as restrições impostas pela porosidade presente na maioria das peças fabricadas por *Binder Jetting*, o que impede determinadas aplicações industriais. Apesar disso, muitos trabalhos elaborados na área de metalurgia do pó servem como referência para pesquisas de *Binder Jetting*, em função da semelhança entre os processos (SAMES *et al.*, 2016; WHEAT *et al.*, 2018).

Várias questões que envolvem o processo *Binder Jetting* necessitam ser mais bem exploradas e estudadas através de pesquisa científica, tais como a saída do ligante da peça, o comportamento de materiais de infiltração e a precisão da variação geométrica que ocorre na sinterização. Além disso, o desenvolvimento de pesquisas na área tende a aumentar a gama de materiais utilizáveis e otimizar os processos de impressão *Binder Jetting* (SAMES *et al.*, 2016; WHEAT *et al.*, 2018).

2.2 SINTERIZAÇÃO

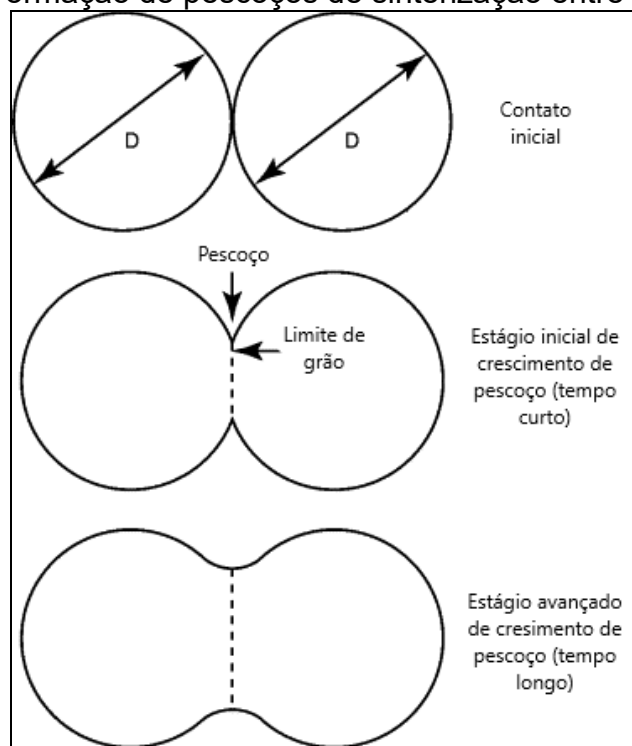
Segundo Ziaee e Crane (2019), o tratamento térmico de sinterização estimula o fluxo de massa entre as partículas, reduzindo a energia livre de superfície do sistema. Este fenômeno tende a diminuir a porosidade das peças, sobretudo por processos de difusão. Além disso, de acordo com Wheat *et al.* (2018), a redução de energia de superfície do sistema é a força motriz para a ocorrência de sinterização.

Segundo Zhang *et al.* (2017), a sinterização, aliada à densificação, é um tratamento térmico que promove a união entre as partículas metálicas, aumentando a densidade e a resistência mecânica da peça final. Ademais, de acordo com Danninger e Gierl (2001), os dois principais parâmetros de controle de processo para a sinterização são a temperatura e o tempo de permanência na isotérmica de sinterização.

Segundo Ziaee e Crane (2019), em função do estado físico das partículas presentes, a sinterização pode ser dividida em duas categorias: sinterização de estado sólido e sinterização com fase líquida. Em ambos os casos, de acordo com Kruth *et al.* (2007), ocorrem mecanismos de ligação entre as partículas de pó. Ainda segundo Kruth *et al.* (2007), a sinterização em estado sólido ocorre através da difusão dos átomos, seja superficial, de contorno de grão ou volumétrica, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material.

Kruth *et al.* (2007) descreve que este processo difusional cria pescoços de ligação, que crescem com o passar do tempo, entre as partículas de pó que estão em contato. Além disso, de acordo com Ziaee e Crane (2019), a difusão que ocorre na sinterização é capaz de transformar pós fracamente ligados em uma peça final suficientemente densa. A seguir, a Figura 3 demonstra a formação dos pescoços de sinterização entre as partículas.

Figura 3 - Formação de pescoços de sinterização entre as partículas



Fonte: Adaptado de GERMAN, R. M. (2010)

No que diz respeito à sinterização de estado sólido, para que ocorra densificação completa das peças finais metálicas, é indicado que pós de tamanhos de partícula menores que $20\ \mu\text{m}$ sejam utilizados. No caso de emprego de partículas maiores, a porosidade final das peças tende a ser maior, o que as limita para algumas aplicações. Apesar disso, mesmo para peças com tamanho de pó maiores que $20\ \mu\text{m}$, a sinterização tem a capacidade de aumento da resistência do componente através do estímulo à formação de ligações metálicas (ZIAEE e CRANE, 2019).

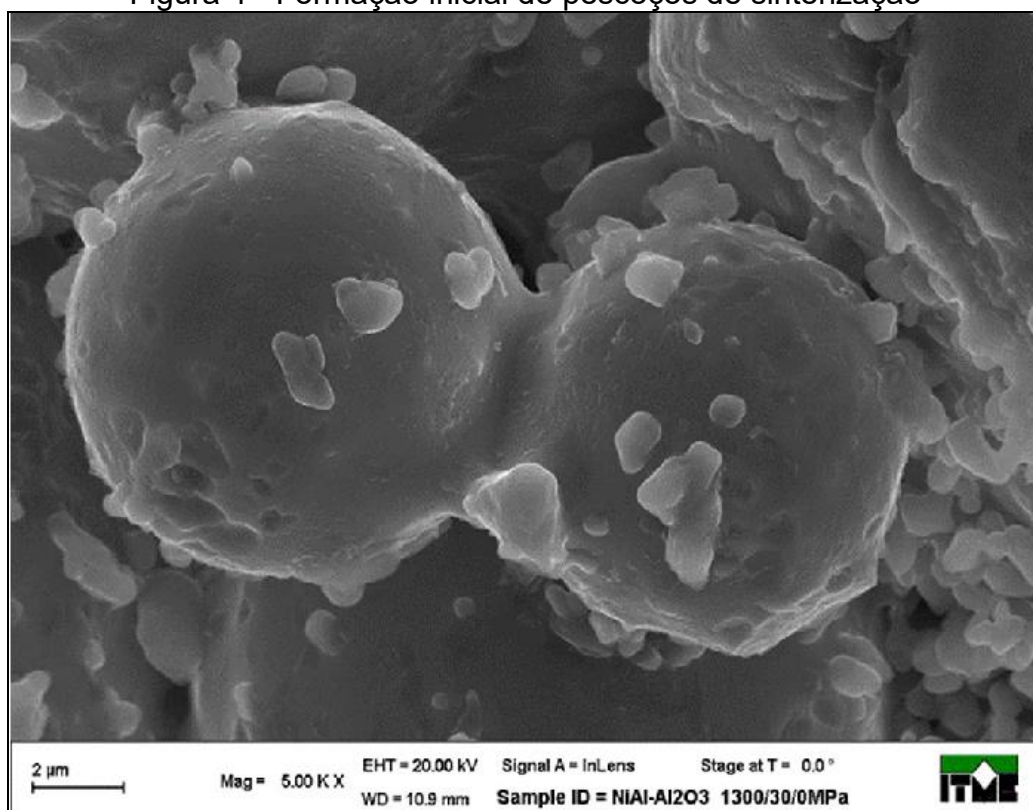
A sinterização de estado sólido ocorre em três estágios: o inicial, o intermediário e o final, cada um deles gerando efeitos diferentes na peça. O estágio inicial acontece em temperaturas menores e tem como principal mecanismo de sinterização a difusão superficial. Nesta etapa, ocorre o movimento de matéria da superfície das partículas para a zona de contato entre as partículas, gerando pescoços de sinterização. Durante a fase inicial, os pescoços alcançam um terço do diâmetro das partículas e os poros apresentam formato esférico (WHEAT *et al.*, 2018).

De acordo com Kang (2005), ocorre crescimento relativamente rápido de pescoços de ligação durante a etapa inicial de sinterização, seja por difusão,

transporte de vapor, fluxo plástico ou fluxo viscoso entre as partículas. Além disso, neste estágio preliminar, as grandes diferenças de curvaturas superficiais entre as partículas são removidas. Segundo Aman *et al.* (2012), é aceito que os processos de consolidação durante a sinterização iniciam na formação e no crescimento de pescoços de sinterização.

A seguir, a Figura 4 apresenta a formação de pescoços entre partículas durante a fase inicial do processo de sinterização. No caso da imagem, o material utilizado foi o compósito NiAl-Al₂O₃, sinterizado sob pressão (5 Mpa) em atmosfera de argônio. De acordo com Chmielewski *et al.* (2014), inicialmente os pescoços de sinterização constituídos eram pequenos e de baixa durabilidade, mas com o passar do tempo foram crescendo, tornando o material cada vez mais espesso.

Figura 4 - Formação inicial de pescoços de sinterização



Fonte: Chmielewski *et al.* (2014)

Ao final do estágio de sinterização inicial, a contração na peça é muito pequena, próxima de 3%, ou seja, o processo de densificação durante esta etapa é modesto. Na sequência, acontece o estágio intermediário, que ocorre em temperaturas maiores e tem como principal mecanismo de sinterização a difusão

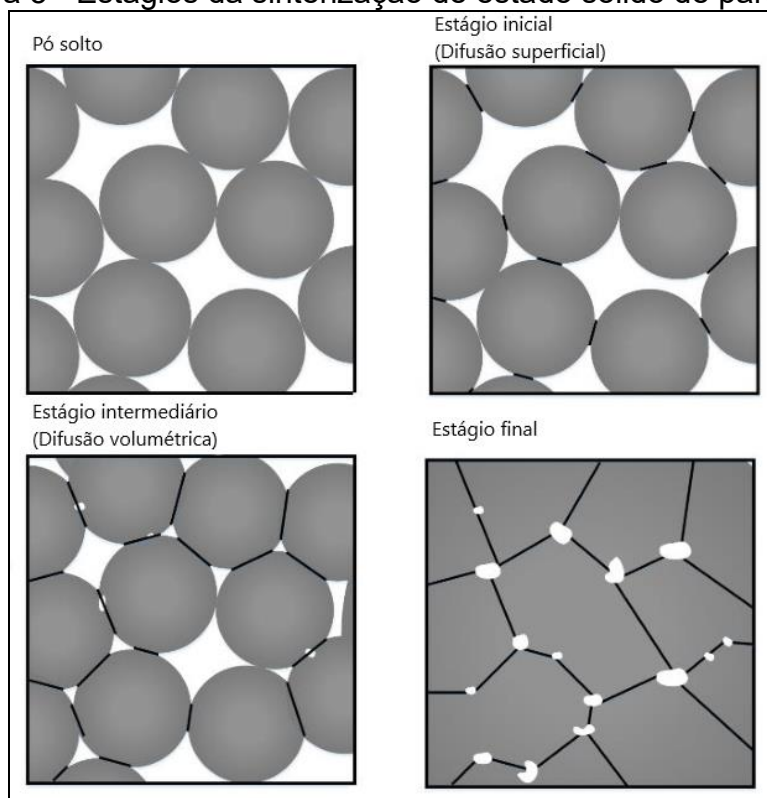
volumétrica. Neste ponto, a peça pode alcançar 92% de sua densidade teórica. Portanto, a densificação no estágio intermediário é intensa (WHEAT *et al.*, 2018).

Ainda na etapa intermediária de sinterização, conforme a densificação progride, os poros presentes na peça vão sendo fechados. Através da difusão volumétrica, os pescoços de sinterização crescem para metade do diâmetro das partículas. Neste estágio, os poros são suavizados, tornando-se mais tubulares e menos esféricos (WHEAT *et al.*, 2018).

Por último, ocorre o estágio final de sinterização, que mantém o mesmo mecanismo principal e temperatura do estágio intermediário. Nesta etapa, deseja-se que os poros sejam completamente eliminados, aumentando ainda mais a densidade da peça. Além disso, durante o estágio final, ocorre um considerável crescimento de grão na microestrutura (WHEAT *et al.*, 2018).

Na Figura 5 são apresentadas partículas, inicialmente soltas, passando pelos estágios inicial, intermediário e final de sinterização.

Figura 5 - Estágios da sinterização de estado sólido de partículas

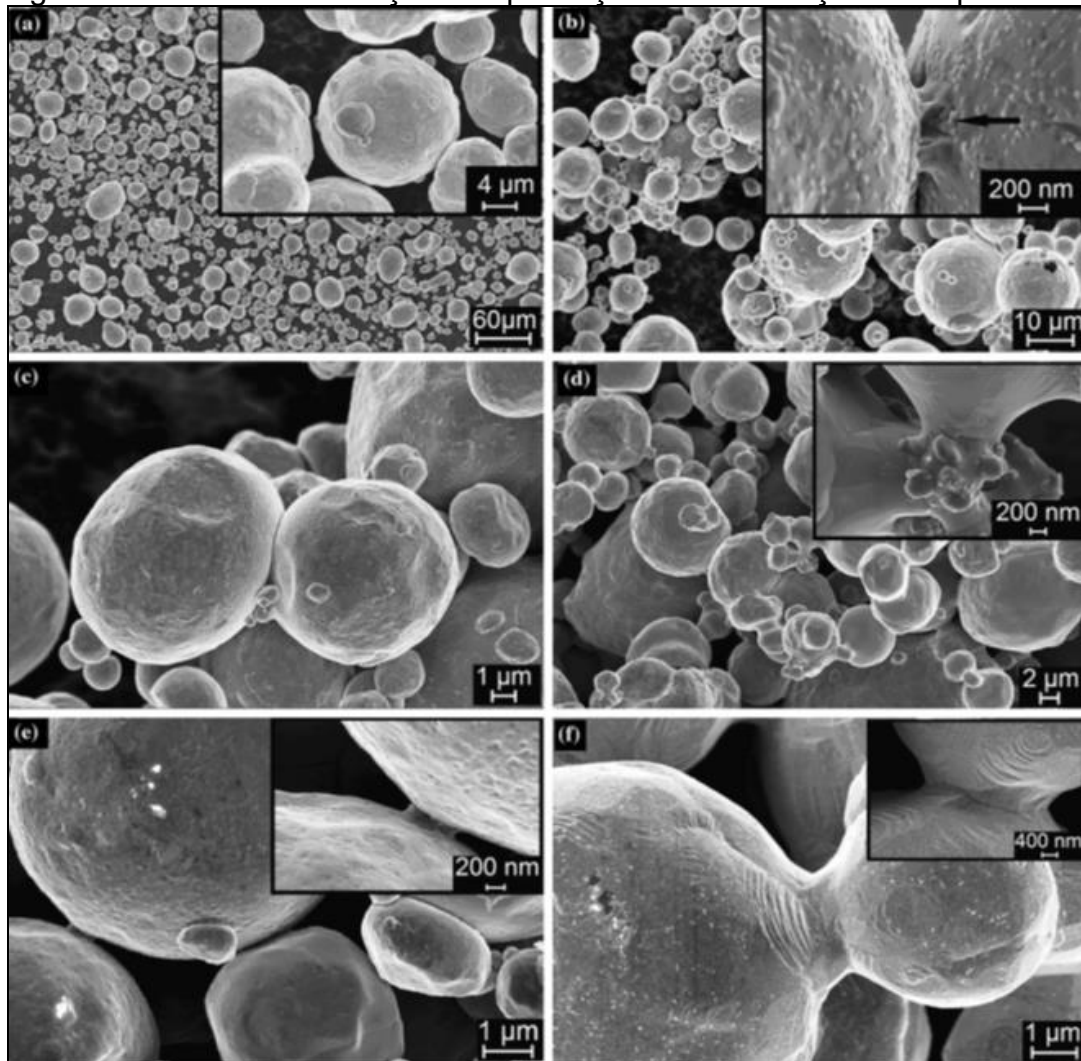


Fonte: Wheat *et al.* (2018). Adaptado de GERMAN, R. M. (2010)

A seguir, na Figura 6, pescoços de sinterização de formatos variados são exibidos. As diferentes formações se devem aos distintos processos de

sinterização empregados. Inicialmente, o material utilizado é apresentado (pó esférico de cobre). Em seguida, são demonstrados os variados tipos de pescoços constituídos em função das etapas de sinterização aplicadas: *spark plasma* e convencional, em diferentes temperaturas (AMAN *et al.*, 2012).

Figura 6 - Diferentes formações de pescoços de sinterização entre partículas

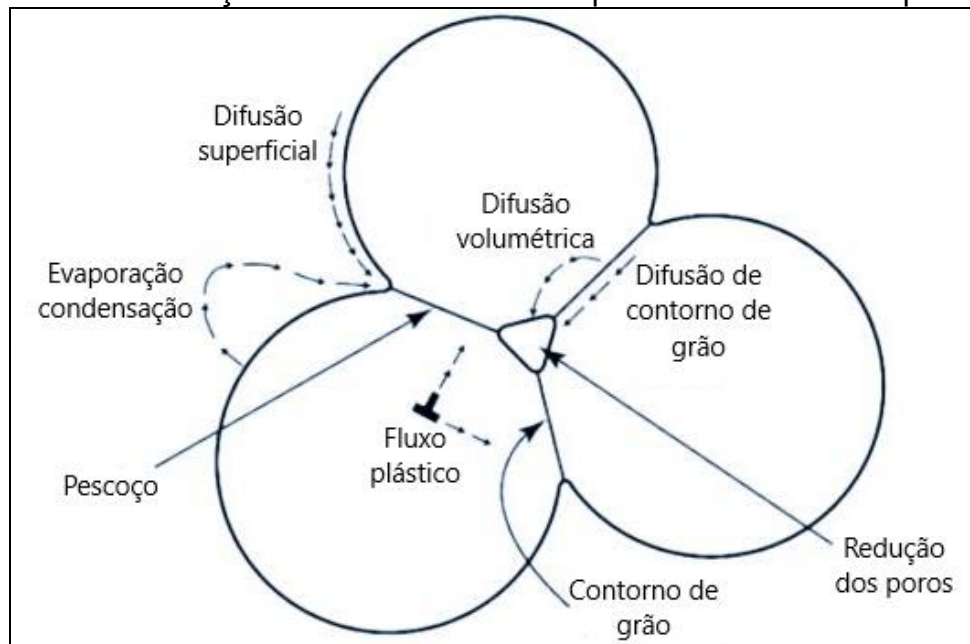


Fonte: Aman *et al.* (2012)

Durante a sinterização, em geral, ocorrem diferentes mecanismos de transporte de massa. Do ponto de vista difusional, pode ocorrer difusão atômica através da superfície da partícula, do contorno de grão ou de forma volumétrica. Além disso, a movimentação de matéria pode acontecer pela evaporação/condensação de um átomo em superfícies diferentes ou até mesmo pelo fluxo de material induzido pela aplicação de uma pressão, conhecido como

plastic flow. A seguir, a Figura 7 apresenta os mecanismos de transporte de massa existentes durante a sinterização (AL-QUDSI *et al.*, 2014).

Figura 7 - Sinterização: mecanismos de transporte de massa entre partículas



Fonte: Adaptado de Al-Qudsi *et al.* (2014)

Segundo Al-Qudsi *et al.* (2014), os processos difusionais de contorno de grão e volumétrica a partir do contorno de grão são os que favorecem a densificação, uma vez que, através destes mecanismos, os átomos se movimentam para a superfície dos poros, tendendo a eliminá-los. Além disso, o mesmo autor define que as características da matéria-prima interferem na sinterização. Questões como o tamanho e a composição química dos pós utilizados podem facilitar ou dificultar o processo.

Outra categoria existente de sinterização é a com presença de fase líquida. Nela, uma porção do pó permanece sólida, enquanto outra porção passa por um processo de fusão à temperatura de sinterização. As partes envolvidas podem ser compostas por materiais diferentes. A fase líquida atua como um ligante na sinterização, uma vez que as fortes forças de capilaridade espalham rapidamente a porção fundida entre as partículas sólidas, interligando-as (KRUTH *et al.*, 2007; ZIAEE e CRANE, 2019).

De acordo com Al-Qudsi *et al.* (2014), a presença de uma fase líquida favorece a sinterização, uma vez que aumenta a taxa de transporte de massa entre as partículas. Segundo Ziaee e Crane (2019), a existência de uma porção de

material fundido possibilita menores tempos e temperaturas de sinterização, além de favorecer menores porosidades e melhores controles de microestrutura para as peças.

2.2.1 Sinterização do alumínio

De acordo com Schaffer *et al.* (2006), a sinterização dos metais normalmente deve ser realizada em atmosferas controladas, com o objetivo de prevenir a ocorrência de determinadas reações, tal como a oxidação. Para a sinterização do alumínio, são utilizadas como atmosferas, por exemplo, vácuo, nitrogênio e argônio.

Segundo alguns autores, tais como Sercombe e Schaffer (2003), Schaffer *et al.* (2006), Fuentes *et al.* (2011) e Pieczonka *et al.* (2012), a camada de óxido de alumínio é termodinamicamente muito estável. Além disso, conforme Fuentes *et al.* (2011), o filme tenaz de alumina, presente nos pós de alumínio, inibe a sinterização, uma vez que dificulta o fluxo de material e a formação de pescoços entre as partículas metálicas.

Segundo Schaffer e Hall (2002), a presença de óxido prejudica a sinterização em função da taxa de difusão relativa óxido-metal para óxidos estáveis, tal como a alumina. Além disso, de acordo com os autores Schaffer e Hall (2002) e Sercombe e Schaffer (2003), a temperatura em que o óxido se forma e a atmosfera em que está inserido definem a espessura de sua camada.

Conforme Pieczonka *et al.* (2012), para a sinterização do alumínio e de suas ligas, é necessário que a camada de óxido que cobre os pós seja rompida, permitindo então o transporte de massa entre as partículas. A utilização de uma fase líquida na sinterização pode auxiliar no rompimento dessa camada. Além disso, segundo Fuentes *et al.* (2011), a compactação dos pós também atua como um mecanismo facilitador à sinterização, uma vez que oportuniza a formação de pontos de contato entre as partículas metálicas através do rompimento do filme de alumina.

De acordo com Schaffer *et al.* (2006), a atmosfera, além de limitar a formação de óxido, também pode atuar melhorando determinados resultados de sinterização. Por exemplo, para o alumínio e suas ligas, a atmosfera de nitrogênio

é muito efetiva para ocorrência de densificação, uma vez que a formação de nitreto de alumínio reduz a pressão nos poros existentes, facilitando o preenchimento dos vazios. Além disso, no que diz respeito à densificação, segundo Schaffer e Hall (2002), a atmosfera de nitrogênio apresenta melhores resultados do que a atmosfera de argônio.

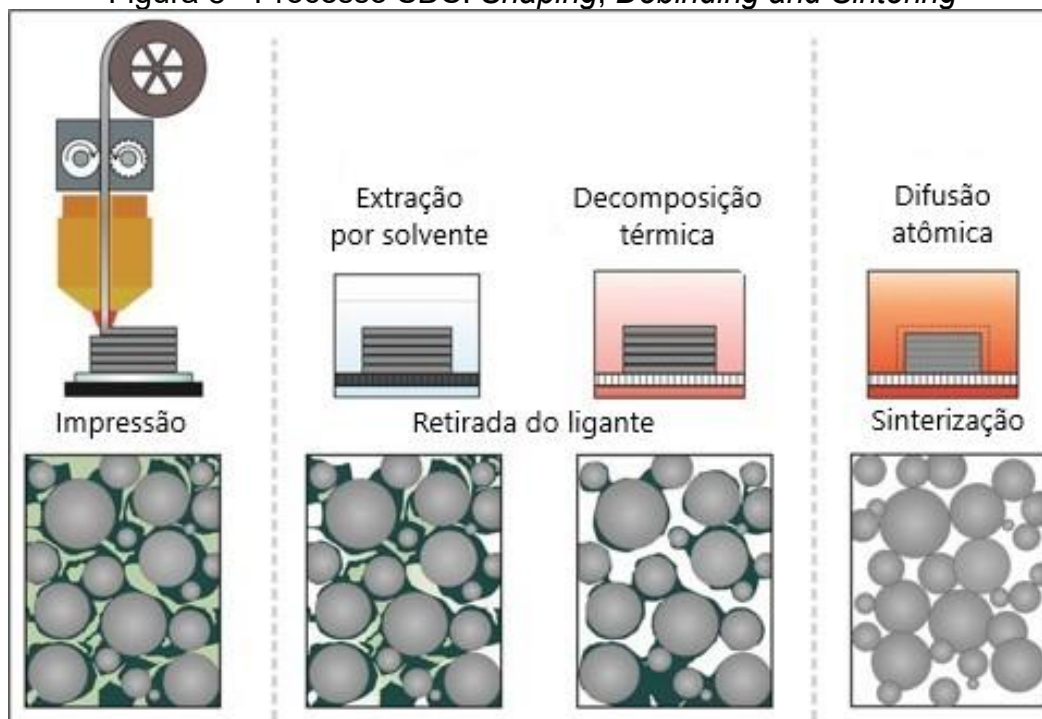
2.2.2 Sinterização em manufatura aditiva metálica

A sinterização está associada a muitos processos de MAM. Para Ziaee e Crane (2019), a sinterização faz com que a peça impressa aumente sua resistência e densidade. De acordo com Verlee *et al.* (2013), para os processos de MAM, em geral, os pós não são compactados. Em função disso, para alcançar bons níveis de densificação, a peça deve passar por uma grande contração na sinterização, o que dificulta o controle dimensional do componente final. Segundo Sercombe e Schaffer (2003), um dos maiores obstáculos existentes no processo de sinterização é a manutenção da precisão dimensional da peça.

Vários métodos de MAM, entre eles o *Binder Jetting*, podem ser resumidos pela sigla em SDS: *Shaping, Debinding and Sintering*. Na etapa de *shaping*, ocorre a impressão da peça verde. Em seguida, na fase de *debinding*, o ligante é retirado da peça através de um processo que pode ser térmico, catalítico, por contato com solvente ou misto. Finalmente, o ciclo de sinterização permite a obtenção de peças metálicas suficientemente densas (GONZALEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2018).

De acordo com Verlee *et al.* (2013), o ciclo de retirada do ligante deve ser muito bem conduzido, uma vez que um controle equivocado do processo de *debinding* pode gerar defeitos na peça, tais como trincas e deformações, que poderão ser percebidos apenas após a sinterização. A seguir, a Figura 8 representa um processo SDS, típico de manufatura aditiva metálica. Além disso, apresenta a morfologia característica das partículas em cada uma das três etapas de fabricação SDS.

Figura 8 - Processo SDS: *Shaping, Debinding and Sintering*



Fonte: Adaptado de Gonzalez-Gutierrez *et al.* (2018)

Outro processo pelo qual a peça impressa pode passar é a cura, para ganho de resistência mecânica ainda na fase verde. Em seguida, o ligante pode ser retirado e o pó sinterizado através de tratamento térmico. Por exemplo, para uma liga de ferro produzida por *Binder Jetting*, com uma cura de 6 a 12 horas e um ciclo de *debinding*/sinterização isotérmico de 24 a 36 horas a 1100 °C, a densidade final da peça formada será de 60% (SAMES *et al.*, 2016).

2.3 ENSAIO DE ARQUIMEDES, DENSIDADE E POROSIDADE

Segundo Sames *et al.* (2016), existem vários tipos de ensaios não-destrutivos utilizados para o controle de qualidade de peças. Um deles é o ensaio de Arquimedes, um método eficiente para a verificação de um dos defeitos mais comuns a ser identificado: a presença de porosidade. De acordo com Balbaa *et al.* (2020), o ensaio de Arquimedes é um método não-destrutivo utilizado para medição de densidade com alto nível de precisão.

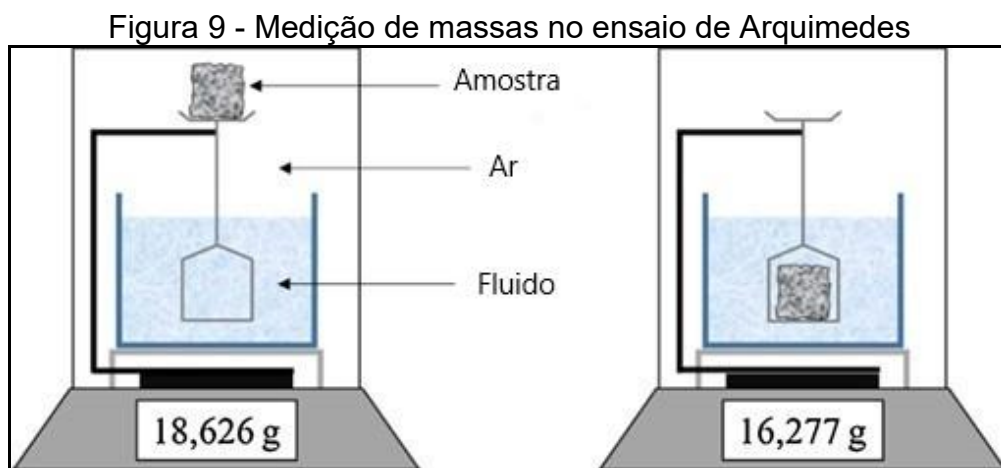
O ensaio de Arquimedes se baseia no princípio de Arquimedes, que diz, segundo Gooch (2011), que “um corpo total ou parcialmente imerso em um fluido é impulsionado por uma força igual ao peso do fluido deslocado”. Ou seja,

segundo Terris *et al.* (2019), o volume imerso do objeto é igual ao volume de fluido deslocado. Dessa forma, é possível descobrir os volumes das peças analisadas e, conhecendo as massas, calcular suas densidades.

A primeira etapa do ensaio de Arquimedes é a medição da massa da amostra em ar atmosférico. Em seguida, a amostra é imersa em um líquido, para que os poros abertos sejam preenchidos pelo solvente. Então, é medida a massa da peça pendurada e mergulhada no líquido de umedecimento, que corresponde à massa da amostra menos a flutuabilidade de Arquimedes (VERLEE *et al.*, 2013).

Finalmente, a peça é retirada do solvente, tem a superfície rapidamente esfregada para retirada do excesso de líquido, e sua massa é então medida em ar atmosférico, o que corresponde à massa da amostra mais a massa de líquido presente nos poros. Estas três massas medidas são combinadas em equações, junto a outras grandezas, para a determinação da densidade, porosidade aberta e porosidade fechada das amostras (VERLEE *et al.*, 2013; BAI *et al.*, 2019).

Neste trabalho, as diferentes massas citadas nos dois parágrafos acima serão chamadas de massa seca, massa aparente e massa úmida, respectivamente. A Figura 9 representa um sistema típico de medição de massas pelo método de Arquimedes. À esquerda está sendo medida a massa da amostra no ar (massa seca) e à direita a massa da amostra submersa em fluido (massa aparente).

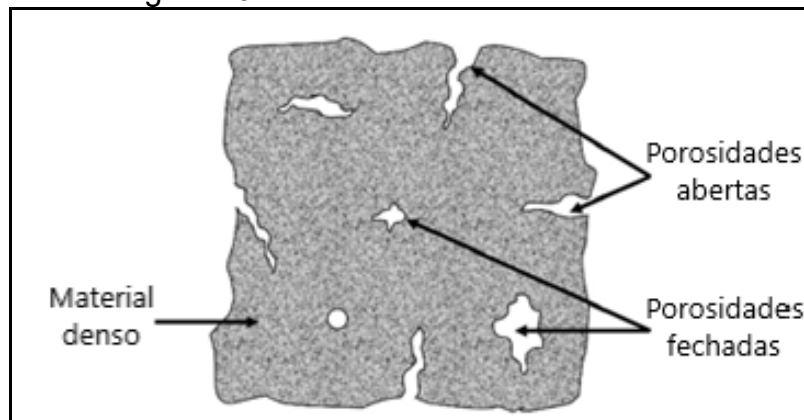


Fonte: Adaptado de Terris *et al.*, 2019

Segundo Terris *et al.* (2019), as porosidades fechadas são aquelas que estão totalmente isoladas dentro da peça, enquanto as porosidades abertas são

identificadas pelos poros próximos à superfície que não estão completamente fechados. A Figura 10 apresenta estes dois tipos de porosidades.

Figura 10 - Porosidades fechada e aberta



Fonte: Adaptado de Terris *et al.*, 2019

Existem várias técnicas para a detecção da densidade de peças. Spierings *et al.* (2011) compara a aplicação dos métodos de Arquimedes, da análise de micrografia e da varredura de raio-X para determinação de densidade. Já Terris *et al.* (2019), além do ensaio de Arquimedes e da análise micrográfica, utiliza a picnometria de hélio para cálculos de porosidade de amostras. Ambas as pesquisas encontraram resultados diferentes para cada uma das técnicas aplicadas.

Segundo Sames *et al.* (2016), o ensaio de Arquimedes é conhecido por ser mais rápido e econômico para medições de porosidade em massa quando comparado a métodos mais complexos como a Tomografia Computadorizada de Raio X. Além disso, de acordo com Bai *et al.* (2019) e Spierings *et al.* (2011), comparado com o método da análise de micrografia, o ensaio de Arquimedes apresenta resultados mais confiáveis, pois representa uma verificação do volume total da amostra em vez da consideração de apenas algumas seções transversais da mesma.

De acordo com Sames *et al.* (2016), o ensaio de Arquimedes é mais indicado para a detecção de grandes porções de porosidade, uma vez que pode superestimar a presença de pequenas cavidades, em função do aprisionamento de bolhas de ar durante a imersão em líquido. Ainda, segundo Spierings *et al.* (2011), a presença de bolhas influencia diretamente na medição, uma vez que induz a valores de densidade menores do que os reais.

Ainda de acordo com Spierings *et al.* (2011), quando o fluido utilizado é a água, sua alta tensão superficial em temperatura ambiente facilita a formação indesejada de bolhas, especialmente na superfície de peças ásperas. Segundo Terris *et al.* (2019), a formação de bolhas ocorre, principalmente, em função da rugosidade superficial das peças. Um bom método para a retirada das bolhas de ar é mergulhar e agitar as amostras previamente em um béquer contendo o mesmo fluido utilizado para as medições. Em seguida, as bolhas devem ser evacuadas com um pincel.

A ASTM disponibiliza normas para a medição de densidade de produtos fabricados por metalurgia do pó. A ASTM B311-13 é indicada para materiais com porosidade máxima de 2%, uma vez que não abrange os efeitos de porosidade aberta, que corresponde aos poros conectados à superfície das peças (BAI *et al.*, 2019).

Para o cálculo da densidade de peças com presença de porosidade aberta é indicada a ASTM B962-13. Nela, o ensaio de Arquimedes é definido passo a passo e o cálculo da densidade de amostras sinterizadas é determinado pela equação 1 (BAI *et al.*, 2019).

$$d_{sinterização} = \frac{m_{seca}}{(m_{úmida} - m_{aparente})} \times d_{fluido}$$

(1)

Na equação da densidade são levadas em consideração a massa seca, a massa aparente e a massa úmida da amostra, assim como a densidade do fluido de imersão, também chamado de líquido de fluatibilidade. A massa seca é a massa da amostra medida normalmente em ar atmosférico. Já a massa úmida é a massa da amostra medida em ar atmosférico após ser impregnada em um líquido. Por outro lado, a massa aparente é a massa medida com a peça pendurada e submersa no fluido de imersão.

De acordo com Terris *et al.* (2019), a temperatura deve ser levada em consideração no momento da realização do ensaio, uma vez que esta grandeza gera variação na densidade do líquido de fluatibilidade. Além disso, segundo Bai

et al. (2019), o fluido utilizado para a impregnação da amostra na medição de massa úmida pode ser ou não igual ao líquido de fluabilidade.

Para o cálculo da densidade relativa, é levado em consideração a densidade teórica do material utilizado. De acordo Schaffer *et al.* (2006), a densidade teórica pode ser estimada através do somatório ponderado, em função do número de moles, das densidades dos elementos que compõem uma liga. Sames *et. al* (2016) e Bai *et al.* (2019) utilizam a equação 2 para determinação da densidade relativa das amostras analisadas.

$$d_{relativa} (\%) = \frac{d_{sinterização}}{d_{teórica}} \times 100$$

(2)

Segundo Schaffer *et al.* (2006), a densificação das amostras sinterizadas pode ser calculada através da equação 3, que relaciona as densidades verde e sinterizada, assim como a densidade teórica do material que compõe a amostra. Além disso, a densificação também pode ser estimada através do cálculo da diminuição percentual entre a porosidade inicial e a porosidade final de uma peça.

$$densificação = \frac{d_{sinterização} - d_{verde}}{d_{teórica} - d_{verde}}$$

(3)

Para o cálculo de porosidade é necessário levar em consideração as porções de porosidade aberta e fechada. De acordo com Verlee *et al.* (2012) e Ameli *et al.* (2013), a porosidade aberta de uma peça pode ser determinada pela equação 4. Segundo Ameli *et al.* (2013), o volume dos poros abertos pode ser definido através do uso da equação 5.

$$porosidade\ aberta = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{úmida} - m_{aparente}} = \frac{V_{poros\ abertos}}{V_{amostra}}$$

(4)

$$V_{\text{poros abertos}} = \frac{m_{\text{úmida}} - m_{\text{seca}}}{d_{\text{fluido}}} \quad (5)$$

Já para o cálculo da porção de porosidade fechada, segundo Verlee *et al.* (2012), a equação 6 pode ser utilizada.

$$\text{porosidade fechada} = 1 - \left(\frac{d_{\text{fluido}}}{m_{\text{úmida}} - m_{\text{aparente}}} \right) \times \left(\frac{m_{\text{seca}}}{d_{\text{teórica}}} + \frac{m_{\text{úmida}} - m_{\text{seca}}}{d_{\text{fluido}}} \right) \quad (6)$$

De acordo com Schaffer e Hall (2002) e Terris *et al.* (2019), ao se relacionar a densidade calculada com a densidade teórica do material analisado, é possível determinar a taxa de porosidade total de uma amostra através da equação 7. Além disso, a porosidade total também pode ser calculada através da soma das porosidades aberta e fechada.

$$\text{porosidade total} = 1 - \left(\frac{d_{\text{sinterização}}}{d_{\text{teórica}}} \right) \quad (7)$$

Segundo Ziaee e Crane (2019), no processo de sinterização com densificação ocorre a contração volumétrica das amostras. Esta taxa de contração pode ser determinada através da equação 8; já a diminuição direta de volume pode ser calculada a partir da equação 9.

$$\text{taxa de contração} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (8)$$

$$\Delta V = V_0 - V_{\text{amostra sinter.}} \quad (9)$$

Os resultados do método de Arquimedes dependem do volume e da rugosidade superficial da amostra analisada, assim como da natureza e da temperatura do fluido utilizado no ensaio. Ademais, a presença de porosidades abertas pode dificultar a precisão das medições. O ensaio de Arquimedes realizado em água desmineralizada é uma técnica confiável para a determinação da taxa de porosidade de peças fabricadas por manufatura aditiva (TERRIS *et al.*, 2019).

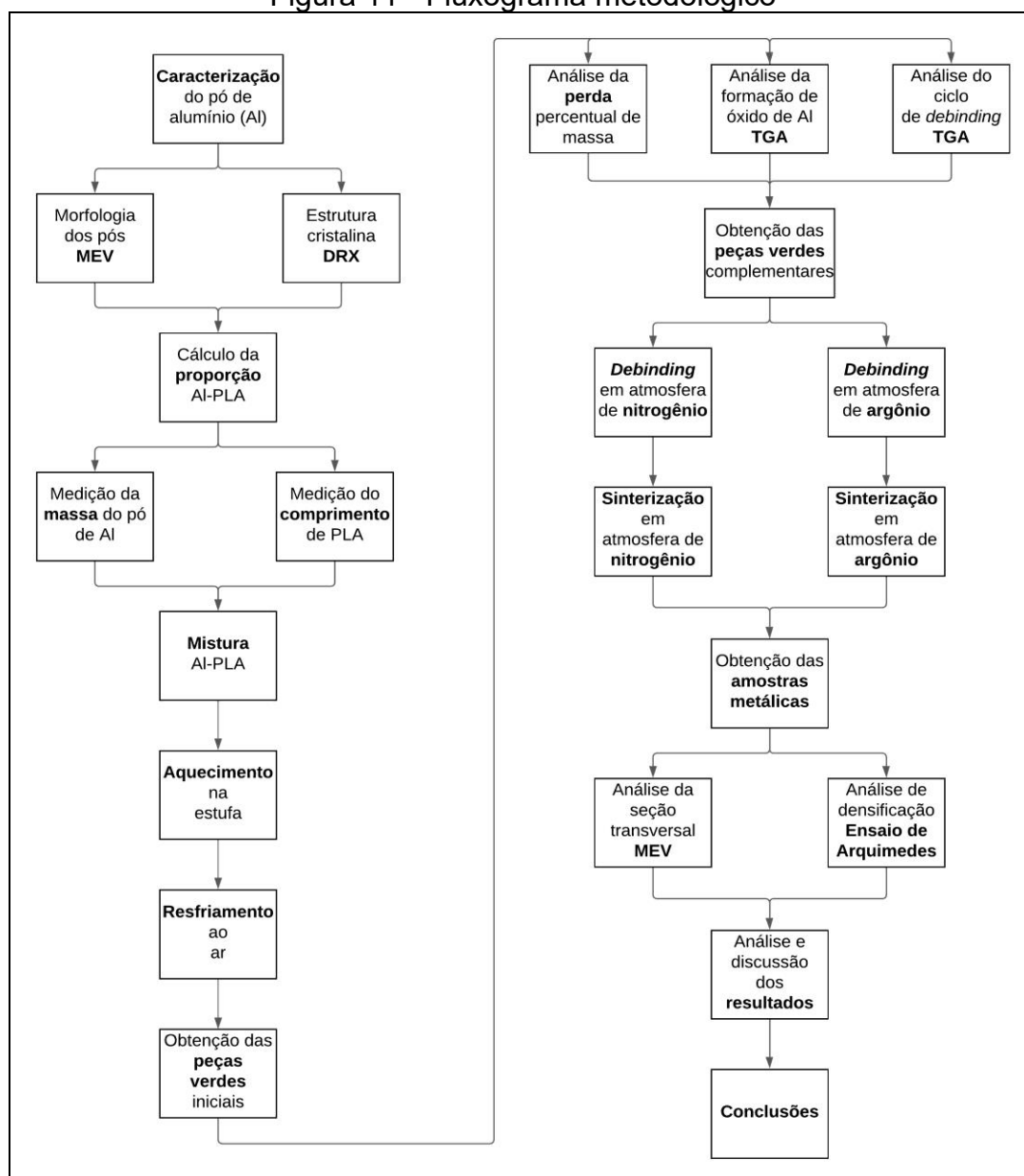
Os resultados dos ensaios de Arquimedes apresentam altos níveis de precisão e de repetibilidade para medição de densidade. Em suma, os valores encontrados são muito confiáveis e o método é econômico, rápido e de fácil utilização. Como fluido de trabalho é recomendado o uso de água ou de acetona para obtenção de melhores resultados (SPIERINGS *et al.*, 2011).

Segundo Terris *et al.* (2019), a picnometria de hélio é considerada a técnica mais precisa para a medição de porosidade, porém, ela consome muito tempo para ser desenvolvida. Em contrapartida, o ensaio de Arquimedes é de rápida aplicação e de boa confiabilidade, sendo uma alternativa viável, uma vez que os resultados obtidos pelas duas técnicas são semelhantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste estudo pode ser dividido em duas etapas principais: a obtenção das peças verdes, formadas por pó de alumínio e PLA; e o *debinding*/sinterização das peças verdes, com o objetivo de formar amostras finais metálicas. Foi realizada a análise das peças metálicas através da aplicação do ensaio de Arquimedes e da visualização das seções transversais com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A seguir, a Figura 11 apresenta o passo a passo da metodologia através de um fluxograma.

Figura 11 - Fluxograma metodológico



Fonte: Próprio autor

3.1 OBTENÇÃO DAS PEÇAS VERDES

No método *Binder Jetting* as peças verdes são obtidas através da mistura entre um ligante, normalmente polimérico, e um metal no formato de pó. Inspirado neste método, porém, sem fazer uso de uma impressora 3D, este trabalho propõe a obtenção de peças verdes, formadas por alumínio-PLA, através da simulação de um processo de MAM que será explicado a seguir.

O método base que foi utilizado consiste na deposição de ligante, adicionado através do corte em pequenos pedaços de um filamento de PLA, e de pó de alumínio dentro de uma matriz cilíndrica de aço ferramenta. O alumínio foi depositado sobre o PLA. Em seguida, o conjunto foi colocado em uma estufa para o processo de aquecimento da mistura. O PLA foi então fundido para, na forma líquida, unir o pó metálico em uma camada.

A mistura permanecerá 1 hora a 210 °C dentro da estufa. No momento em que recebe os materiais, a matriz já estará aquecida a 210 °C. Após este ciclo, o conjunto foi resfriado ao ar. A temperatura de 210 °C foi definida com base na temperatura de impressão do filamento de PLA em impressoras 3D poliméricas comerciais. De acordo com Wittbrodt e Pearce (2015), a temperatura de impressão do PLA normalmente varia entre 190 °C e 215 °C.

Nesta etapa, ocorre a solidificação do PLA, mantendo o pó de alumínio aglutinado. Em seguida, a peça verde pode ser retirada da matriz. O elemento formado representa a primeira camada depositada por um processo de MAM. Em busca de uma mistura adequada entre o alumínio e o PLA, as proporções destes materiais foram variadas para a obtenção de uma matéria-prima apropriada à produção de peças através deste método.

O PLA utilizado tem a forma de um filamento de 1,75 mm de diâmetro adequado para uso em impressoras 3D poliméricas. Já o pó empregado foi da marca Altom, com mais de 98,5% de alumínio na composição, com partículas menores que 150 µm (segundo a fabricante). O PLA foi adquirido através de recursos próprios. Por outro lado, o pó de alumínio foi doado pelo Laboratório de Pesquisa em Materiais (LAPEM) da Universidade Federal de Pelotas (UFPeI), através da iniciativa da Prof.^a Dr.^a Alice Gonçalves Osório.

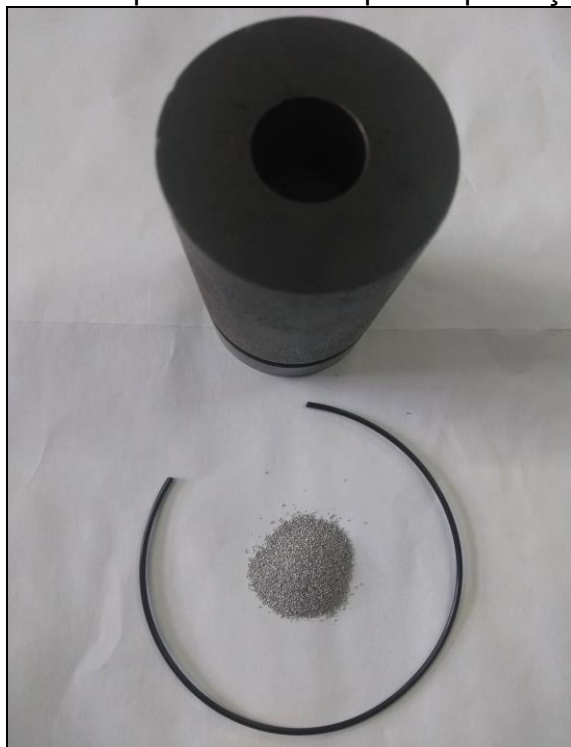
Antes dos processos de produção, o pó metálico foi caracterizado. Para a identificação qualitativa de estruturas cristalinas, a técnica de Difratomia de Raios X (DRX) foi empregada. O equipamento utilizado foi o D8 ADVANCE BRUKER, situado no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Os parâmetros aplicados para o ensaio foram os seguintes: tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, comprimento de onda de 1,5418 Å, tubo de cobre e faixa angular entre 10° e 90°.

O *software* Search-Match foi usado para análise das intensidades e das posições dos picos de difração de raios X. Através da comparação com os espectros padrão disponíveis no *software*, é possível identificar as substâncias cristalinas presentes nas amostras. A partir do tratamento de dados, foi possível identificar que a matéria-prima metálica é compatível com um dos espectros padrão apresentados pelo manual de difração de raios-X de Swanson e Tatge (1953) e disponível para análise no Search-Match.

Ainda para a caracterização da matéria-prima, a morfologia dos pós de alumínio foi avaliada através do uso do MEV. O equipamento utilizado foi o JSM - 6610LV, situado no CEME-SUL da FURG. O MEV também foi aplicado para análise das seções transversais das amostras sinterizadas, com o objetivo de avaliar a formação de pescoços de sinterização entre as partículas. Para ambos os casos, foram utilizados os seguintes parâmetros: tensão de 15 kV, tipo de análise de elétrons secundários (SE), com ampliações de 100, 250 e 500 vezes.

Como fonte de energia térmica, uma estufa elétrica de secagem convencional, da marca Solab, com potência de 1500W e temperatura máxima de 300 °C, foi utilizada. A matriz de aço ferramenta que recebe os materiais possui orifício circular de 18,88 mm de diâmetro e dois punções de compactação de mesmo diâmetro; em função disso, o formato das peças verdes é cilíndrico. Ambos os equipamentos citados foram fornecidos pela FURG. A seguir, a Figura 12 apresenta a matriz e a matéria-prima empregadas no processo de produção das peças verdes.

Figura 12 - Matriz e matéria-prima utilizadas para a produção das peças verdes



Fonte: Próprio autor

Neste estudo, deseja-se que a quantidade de ligante na camada seja menor que a quantidade de material metálico, com o objetivo de favorecer o ciclo de sinterização, uma vez que se almeja obter amostras finais totalmente metálicas. A partir desta premissa e da análise empírica da mistura entre os materiais utilizados, foram definidas as proporções de alumínio-PLA testadas para as peças verdes, são elas: 70/30%, 65/35%, 60/40% e 55/45%.

É importante ressaltar que foram realizadas tentativas de obtenção de peças verdes com volumes de alumínio maiores que 70%. Infelizmente, os resultados obtidos não foram satisfatórios, uma vez que estas amostras apresentaram intensa perda de material, não formando camada estável após a etapa produtiva na estufa. Em função disso, volumes metálicos maiores que 70% para as peças verdes foram descartados, visto que os testes de produção indicaram o volume mínimo de ligante igual a 30% para que ocorra a aglutinação do pó de alumínio.

Os resultados da aplicação de uma mistura entre os materiais durante o ciclo de aquecimento na estufa também foram avaliados. Nesta mistura a quente, a matriz foi retirada da estufa na metade do tempo de aquecimento para uma mistura entre o PLA já fundido e o pó de alumínio. Ao final da mistura, o punção foi

utilizado para nivelar a superfície da camada através da aplicação de uma pequena pressão manual.

O critério de avaliação de qualidade das peças verdes analisadas foi a perda percentual de massa. Nesse aspecto, a melhor peça é aquela que apresenta menor perda de material entre as etapas inicial e final. Esta perda ocorre, principalmente, pela saída de alumínio não aglutinado ao PLA e pela porção de ligante preso à matriz no momento da retirada da amostra. A perda percentual de massa é um parâmetro quantitativo para a medição de qualidade que pode ser calculado através da equação 10.

$$perda\ de\ massa\ (\%) = \frac{perda\ de\ massa}{\left(m_{peça\ verde} + perda\ de\ massa\right)} \times 100$$

(10)

Inicialmente, foram fabricadas oito peças verdes com variadas proporções de materiais e diferentes processos produtivos, com o objetivo de comparar os resultados obtidos e definir a melhor proporção de alumínio-PLA e o processo de produção mais adequado para as peças verdes. As características destas amostras estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Peças verdes iniciais

Peça verde	Proporção alumínio-PLA	Altura da camada (mm)		Massa de alumínio (g)	Massa de PLA (g)	Mistura a quente
	(%) em volume	Alumínio	PLA			
155	55/45	1,22	1	0,9222	0,3472	X
255	55/45	1,22	1	0,9222	0,3472	-
160	60/40	1,5	1	1,1338	0,3472	X
260	60/40	1,5	1	1,1338	0,3472	-
165	65/35	1,86	1	1,4060	0,3472	X
265	65/35	1,86	1	1,4060	0,3472	-
170	70/30	2,33	1	1,7612	0,3472	X
270	70/30	2,33	1	1,7612	0,3472	-

Fonte: Próprio autor

Para analisar o resultado da mistura a quente foram produzidas, inicialmente, duas peças verdes para cada uma das proporções analisadas: uma delas passou por mistura a quente e a outra não. As amostras que passaram por mistura a quente foram as 155, 160, 165 e 170. A Tabela 1 apresenta as proporções em volume, as alturas de camada, as massas de alumínio e de PLA e a utilização ou não de mistura a quente no processo de produção das peças verdes.

A quantidade de matéria-prima foi definida, proporcionalmente, em função da altura de camada de cada material na matriz e da área da seção transversal do orifício da matriz, que é circular. Sendo o diâmetro do orifício da matriz igual a 18,88 mm, a área de sua seção transversal equivale a 279,96 mm² (A_{matriz}). Além disso, a área da seção transversal do filamento de PLA também é circular. Sendo o seu diâmetro igual a 1,75 mm, a área da seção transversal do filamento de PLA equivale a 2,41 mm² ($A_{filamento}$).

Para a produção das peças, foi padronizada uma altura de camada fixa para o PLA. O ligante deve ocupar toda a área do fundo da matriz e ter altura de camada igual a 1 mm (h_{PLA}). O volume de PLA necessário para contemplar estes pré-requisitos, calculado através da equação 11, tem valor igual a 279,96 mm³ (V_{PLA}).

$$V_{PLA} = A_{matriz} \times h_{PLA} = 279,96 \times 1 = 279,96 \text{ mm}^3$$

(11)

Pela facilidade de medição, o comprimento do filamento de PLA foi a grandeza utilizada para adição de aglutinante na mistura. Para tal, um paquímetro analógico universal de 150 mm, fornecido pela FURG, foi utilizado. O comprimento de PLA, em função do volume necessário de ligante ($h_{PLA} = 1$ mm) e da área do filamento, pode ser calculado pela equação 12. O valor encontrado pela aplicação da equação é fixo, ou seja, para todas as amostras produzidas a quantidade de filamento adicionado será igual a 116,17 mm (L_{PLA}).

$$L_{PLA} = \frac{V_{PLA}}{A_{filamento}} = \frac{279,96}{2,41} = 116,17 \text{ mm}$$

(12)

Uma vez que o volume de PLA é fixo, faz-se necessário que exista variação na quantidade de alumínio para que ocorra mudança na proporção entre os materiais na mistura. A partir de uma regra de três simples, é possível determinar a altura de camada de alumínio em função da altura de camada fixa de ligante para cada uma das proporções desejadas para a mistura. Dessa forma, o volume de alumínio necessário pode ser definido.

Os cálculos das alturas de camada de alumínio (h_{Al}) para as proporções em volume de 70/30%, 65/35%, 60/40% e 55/45% da mistura de alumínio-PLA podem ser realizados, respectivamente, pelas equações 13, 14, 15 e 16 que são regras de três simples.

$$\begin{aligned} (h_{PLA}) \ 1 \text{ mm} &\rightarrow 30\% \\ (h_{Al}) &\rightarrow 70\% \\ h_{Al} &= 70/30 = 2,33 \text{ mm} \end{aligned}$$

(13)

$$\begin{aligned} (h_{PLA}) \ 1 \text{ mm} &\rightarrow 35\% \\ (h_{Al}) &\rightarrow 65\% \\ h_{Al} &= 65/35 = 1,86 \text{ mm} \end{aligned}$$

(14)

$$\begin{aligned} (h_{PLA}) \ 1 \text{ mm} &\rightarrow 40\% \\ (h_{Al}) &\rightarrow 60\% \\ h_{Al} &= 60/40 = 1,50 \text{ mm} \end{aligned}$$

(15)

$$(h_{PLA}) \ 1 \text{ mm} \rightarrow 45\%$$

$$(h_{Al}) \rightarrow 55\%$$

$$h_{Al} = 55/45 = 1,22 \text{ mm}$$

(16)

O alumínio utilizado tem formato de pó; com isso, o controle de adição deste material à mistura é mais simples para este trabalho pela variação de massa. Com a altura de camada e a área da matriz, é possível definir o volume de alumínio (V_{Al}). Além disso, sabendo que a densidade deste material é igual a $0,0027 \text{ g/mm}^3$ (d_{Al}), a massa de alumínio (m_{Al}) pode ser calculada pela equação 17.

$$m_{Al} = d_{Al} \times V_{Al} = d_{Al} \times A_{matriz} \times h_{Al}$$

$$m_{Al} = 0,0027 \times 279,96 \times h_{Al}$$

(17)

Relacionando os resultados das equações 13, 14, 15, 16 com a equação 17, é possível definir a massa necessária de pó de alumínio para cada uma das misturas. Através das equações 18, 19, 20 e 21 são calculadas, respectivamente, as massas de alumínio para as proporções em volume de alumínio-PLA de 70/30%, 65/35%, 60/40% e 55/45%.

$$m_{Al \ 70\%} = 0,0027 \times 279,96 \times 2,33 = 1,7612 \text{ g}$$

(18)

$$m_{Al \ 65\%} = 0,0027 \times 279,96 \times 1,86 = 1,4060 \text{ g}$$

(19)

$$m_{Al \ 60\%} = 0,0027 \times 279,96 \times 1,50 = 1,1338 \text{ g}$$

(20)

$$m_{Al\ 55\%} = 0,0027 \times 279,96 \times 1,22 = 0,9222\ g$$

(21)

Na análise de qualidade quantitativa (perda de massa), a massa inicial considerada para a peça verde foi resultado da soma das massas dos materiais adicionados à matriz. Uma vez que o ligante foi depositado com um comprimento fixo (116,17 mm), a massa de PLA em todas as amostras pode ser calculada pela equação 22, levando em consideração que a densidade do ácido polilático é igual a 0,00124 g/mm³ (d_{PLA}). Em qualquer uma das oito misturas, a massa inicial de PLA será igual a 0,3472 g (m_{PLA}).

$$m_{PLA} = d_{PLA} \times A_{filamento} \times L_{PLA} = 0,00124 \times 2,41 \times 116,17 = 0,3472\ g$$

(22)

Em função da matriz utilizada, as peças verdes fabricadas têm formato cilíndrico. A partir disso, sabe-se que é possível determinar o volume das peças verdes através da equação 23, que é a expressão típica para o cálculo do volume de um cilindro.

$$V_{peça\ verde} = \left(\frac{\pi \times D^2}{4} \right) \times h$$

(23)

Para medição das massas das peças verdes e das porções de alumínio foi utilizada uma balança analítica eletrônica, da marca Marte, com precisão de 0,0001 g, fornecida pela FURG. Além disso, para conferência de temperaturas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento foi utilizado um termômetro infravermelho, da marca Minipa, com faixa de trabalho entre -50 °C e 580 °C, fornecido pela FURG.

Para verificar as possibilidades de formação de óxido de alumínio e de saída de PLA na temperatura de produção das peças verdes, o ciclo térmico na estufa resistiva foi simulado em um ensaio de Termogravimetria (TGA). Foi

aplicada a atmosfera de ar sintético e utilizada uma pequena amostra com a proporção de alumínio-PLA de melhor resultado encontrado nos testes. O ganho de massa da amostra indicaria a reação do oxigênio com o alumínio, formando alumina. Por outro lado, a perda de massa apontaria a degradação térmica do PLA durante o ciclo de aquecimento na estufa.

Para análise do ciclo de *debinding*, outro ensaio de TGA foi realizado. Nele, uma amostra foi aquecida até 600 °C em atmosfera de nitrogênio e em uma taxa de 10 °C/minuto, enquanto a saída de polímero foi monitorada através da variação de massa da amostra. O objetivo deste procedimento foi definir o tempo e a temperatura para a etapa de *debinding*. A amostra para a TGA, apesar de ser muito menor que a peça verde fabricada, manteve a mesma proporção de alumínio-PLA. O equipamento de TGA utilizado foi o TGA-50 da marca Shimadzu, localizado no Centro Integrado de Análises (CIA) da FURG.

Após a produção e análise de qualidade das oito peças verdes iniciais, foi definida a melhor técnica produtiva para as amostras nas condições definidas pelo trabalho. Levando em consideração estes resultados, peças verdes adicionais foram produzidas para também serem expostas aos ciclos de *debinding* e sinterização em atmosfera controlada. As características das peças verdes complementares estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Peças verdes complementares

Peça verde	Proporção alumínio-PLA (%) em volume	Altura da camada (mm)		Massa de alumínio (g)	Massa de PLA (g)	Mistura a quente
		Alumínio	PLA			
355	55/45	1,22	1	0,9222	0,3472	X
455	55/45	1,22	1	0,9222	0,3472	X
555	55/45	1,22	1	0,9222	0,3472	X
360	60/40	1,5	1	1,1338	0,3472	X
365	65/35	1,86	1	1,4060	0,3472	X
370	70/30	2,33	1	1,7612	0,3472	X

Fonte: Próprio autor

3.2 DEBINDING E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, as peças passaram por processos de *debinding* e sinterização térmicos. Para evitar a formação de uma camada de óxido de alumínio que impeça a sinterização das amostras, atmosferas controladas de nitrogênio e argônio foram aplicadas, seguindo indicações de Schaffer *et al.* (2006).

Para a atmosfera de nitrogênio, um forno mufla resistivo para atmosfera controlada, com potência de 1800W, marca EDG, modelo 3000-Vácuo, foi utilizado. Este equipamento está localizado no Laboratório de Metalurgia da Escola de Engenharia da FURG. Por outro lado, para a atmosfera de argônio, foi empregado um forno tubular horizontal resistivo para atmosfera controlada, da marca INTI, modelo FT-1200-GAS e potência de 3000W. Este dispositivo está localizado no Laboratório de Pesquisa em Materiais da UFPel.

Após a retirada do ligante, um ciclo de sinterização em estado sólido foi utilizado para as partículas metálicas. Para tal, a temperatura de sinterização deve ser menor que a de fusão do alumínio, que é de aproximadamente 660 °C. Os tempos e atmosferas de sinterização foram variados em um ambiente isotérmico para análise dos resultados. A Tabela 3 apresenta estes ciclos. Para ambos os fornos utilizados, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/minuto.

Tabela 3 - Ciclos gerais de sinterização

Ciclo	Atmosfera	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
Sinterização 1	Nitrogênio	6	600
Sinterização 2	Nitrogênio	9	600
Sinterização 3	Nitrogênio	12	600
Sinterização 4	Argônio	9	600

Fonte: Próprio autor

Para a definição dos tempos de sinterização foram levados em consideração a capacidade e disponibilidade de cada equipamento e laboratório. A temperatura de sinterização utilizada é de, aproximadamente, 91% da temperatura de fusão do alumínio. Após alcançar o patamar desejado, o forno permanece na mesma temperatura durante o tempo de sinterização (etapa

isotérmica). Em seguida, o resfriamento da peça foi realizado dentro do forno em atmosfera controlada.

É importante ressaltar que, em geral, as peças fabricadas por MAM necessitam de ciclos de sinterização com tempos e temperaturas maiores que materiais produzidos por métodos convencionais de metalurgia do pó. Isto ocorre porque na MAM não se utiliza processo de compactação, que facilita a sinterização pela formação de pontos de contato entre as partículas metálicas. Os ciclos de sinterização de MAM compensam a falta de compactação com acréscimo de tempo e temperatura.

As peças verdes utilizadas nos ciclos de sinterização foram as 155, 355, 455 e 555 (proporção alumínio-PLA de 55/45%); 360 (proporção alumínio-PLA de 60/40%); 165 e 365 (proporção alumínio-PLA de 65/35%); 370 (proporção alumínio-PLA de 70/30%). Estas peças foram escolhidas com o objetivo de analisar a influência de diferentes proporções de alumínio-PLA, do tempo de sinterização e do uso de atmosfera de nitrogênio ou de argônio para a qualidade das amostras sinterizadas.

As peças 155, 355 e 455 foram expostas a ciclos de 6, 9 e 12 horas, respectivamente, em atmosfera de nitrogênio, para avaliação da influência do tempo de sinterização para amostras com a mesma proporção de alumínio-PLA (55/45%). As peças 555, 360, 365 e 370 foram submetidas a ciclos iguais de sinterização, com tempos de 9 horas em atmosfera de argônio, para análise da influência de diferentes proporções de alumínio-PLA na qualidade das amostras sinterizadas. A Tabela 4 e a Tabela 5 apresentam os dois métodos de análise citados neste parágrafo.

Tabela 4 - Influência do tempo de sinterização em atmosfera de nitrogênio

Peça	Proporção alumínio-PLA (%)	Atmosfera	Tempo (horas)
155	55/45%	Nitrogênio	6
355	55/45%	Nitrogênio	9
455	55/45%	Nitrogênio	12

Fonte: Próprio autor

Tabela 5 - Influência da proporção de alumínio-PLA na sinterização em argônio

Peça	Proporção alumínio-PLA (%)	Atmosfera	Tempo (horas)
555	55/45%	Argônio	9
360	60/40%	Argônio	9
365	65/35%	Argônio	9
370	70/30%	Argônio	9

Fonte: Próprio autor

Além disso, para avaliação da influência das atmosferas de nitrogênio e de argônio na qualidade da sinterização, foi realizada a comparação entre as amostras 355 e 555, expostas às atmosferas de nitrogênio e de argônio, respectivamente, em ciclos isotérmicos de 9 horas. Ademais, a peça 165 foi submetida a uma fase de sinterização de 9 horas em nitrogênio, para comparação com a amostra 365 que esteve 9 horas em atmosfera de argônio. A Tabela 6 demonstra o método de análise das amostras sinterizadas citado neste parágrafo, em que a influência do uso de atmosferas protetoras diferentes é analisada.

Tabela 6 - Influência da atmosfera protetora na sinterização

Peça	Proporção alumínio-PLA (%)	Atmosfera	Tempo (horas)
355	55/45%	Nitrogênio	9
555	55/45%	Argônio	9
165	65/35%	Nitrogênio	9
365	65/35%	Argônio	9

Fonte: Próprio autor

A Figura 13 e a Figura 14 exibem peças verdes, posicionadas em seus respectivos porta amostras, prontas para entrarem nos fornos. A Figura 13 apresenta a peça verde 455 prestes a passar por um ciclo de sinterização de 12 horas em atmosfera de nitrogênio. Por outro lado, a Figura 14 apresenta as peças verdes 360 e 555 prestes a passarem por um ciclo de sinterização de 9 horas em atmosfera de argônio.

Figura 13 - Peça verde 455 pronta para entrar no forno EDG



Fonte: Próprio autor

Figura 14 - Peças verdes 360 e 555 prontas para entrar no forno INTI



Fonte: Próprio autor

Estas amostras sinterizadas foram analisadas através do MEV do CEME-SUL da FURG. Os contornos de partículas foram visualizados para avaliar a formação de pescoços de sinterização. Além disso, as amostras passaram pelo Ensaio de Arquimedes para avaliação da ocorrência de densificação na sinterização, através da comparação entre os resultados finais e iniciais de densidade.

3.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE: ENSAIO DE ARQUIMEDES

Para a determinação da densidade das amostras sinterizadas, o Ensaio de Arquimedes foi utilizado, seguindo as recomendações da ASTM B962-13 e de Verlee *et al.* (2013). Inicialmente, as massas de todas as amostras foram medidas normalmente em ar na balança analítica eletrônica, da marca Marte, com precisão de 0,0001 g. Estas medições correspondem às massas secas das peças.

Em seguida, as amostras foram imersas em água bidestilada por 15 minutos para que os poros fossem totalmente preenchidos pelo fluido. Este processo está representado na Figura 15. Um equipamento auxiliar foi utilizado para a medição das massas aparentes. A peça é pendurada neste apetrecho e é mergulhada em um béquer com a água bidestilada. A massa aparente é então medida, correspondendo à massa da amostra menos a flutuabilidade de Arquimedes.

Figura 15 - Amostras submersas em água bidestilada



Fonte: Próprio autor

O equipamento auxiliar para medição de massa aparente foi construído pelo Prof. Dr. Ederson Bitencourt das Neves da Universidade Federal do Rio Grande. O dispositivo é constituído por duas estruturas: uma para receber a amostra e outra para apoiar o béquer com o fluido de imersão, evitando que a massa do líquido fique em contato com o prato da balança. A Figura 16 apresenta o equipamento auxiliar e o sistema completo para medição de massa aparente (equipamento auxiliar adicionado à balança analítica).

Figura 16 - Ensaio de Arquimedes: medição de massa aparente



Fonte: Próprio autor

Finalmente, as amostras foram retiradas do béquer com o fluido de imersão e tiveram suas superfícies levemente esfregadas para a retirada do excesso de água. As massas das peças úmidas foram então medidas em ar atmosférico, correspondendo à massa da amostra mais a massa de fluido impregnado nos poros da peça. Através da utilização das três massas diferentes medidas, junto à densidade da água bidestilada, é possível determinar a densidade das amostras sinterizadas através do ensaio de Arquimedes.

A temperatura foi medida no momento do ensaio, uma vez que a densidade da água bidestilada varia com esta grandeza. Para todos os efeitos de cálculo, a densidade considerada para o fluido foi de 0,9984 g/ml, uma vez que a temperatura durante o experimento era de 19 °C. Para aumento da precisão das medições, cada uma das massas foi medida três vezes para cada uma das peças. Além disso, antes da determinação da massa aparente, as bolhas de ar que surgiram do contato do fluido com a amostra foram evacuadas. No momento da medição, não existiam bolhas de ar visíveis no sistema.

Como já abordado na fundamentação teórica, o ensaio de Arquimedes permite o cálculo da densidade de sinterização das amostras através da medição das massas seca, úmida e aparente. Para a determinação da ocorrência de

densificação, a densidade de sinterização deve ser relacionada com as densidades teórica e verde.

A densidade teórica é a relação entre as densidades dos elementos presentes em uma liga. No caso deste trabalho, em que as amostras finais são compostas totalmente por alumínio, a densidade teórica considerada é a própria densidade deste elemento, que é igual a 2,70 g/ml. É importante ressaltar que a matéria-prima metálica utilizada é um pó de alumínio de alta pureza, não ligado a outras substâncias.

A densidade verde é a densidade da peça metálica após o *debinding* e antes da sinterização. Portanto, neste momento, a massa da amostra é igual à massa total de alumínio, uma vez que o PLA já deve ter saído da peça através do processo de *debinding*. Por outro lado, após o *debinding*, o espaço deixado pelo PLA é ocupado pelo ar, mantendo o volume da amostra metálica não sinterizada igual ao volume inicial da peça verde. Sendo assim, a densidade verde pode ser calculada pela equação 24.

$$d_{verde} = \frac{m_{Al \text{ pós } debind.}}{V_{peça verde}} \quad (24)$$

A massa de alumínio pós-*debinding* é igual à massa inicial da peça verde menos a massa de PLA que estava presente pré-*debinding*. Além disso, a massa de alumínio pós-*debinding* também é igual à massa seca mais a massa de pó que se soltou da amostra durante a sinterização (perda). Por outro lado, os volumes das peças verdes foram medidos através do dimensionamento dos diâmetros e das alturas das amostras ainda compostas por alumínio e PLA. Para tal, foi utilizado um paquímetro analógico universal de 150 mm. Cada dimensão foi medida três vezes para aumento de precisão do processo.

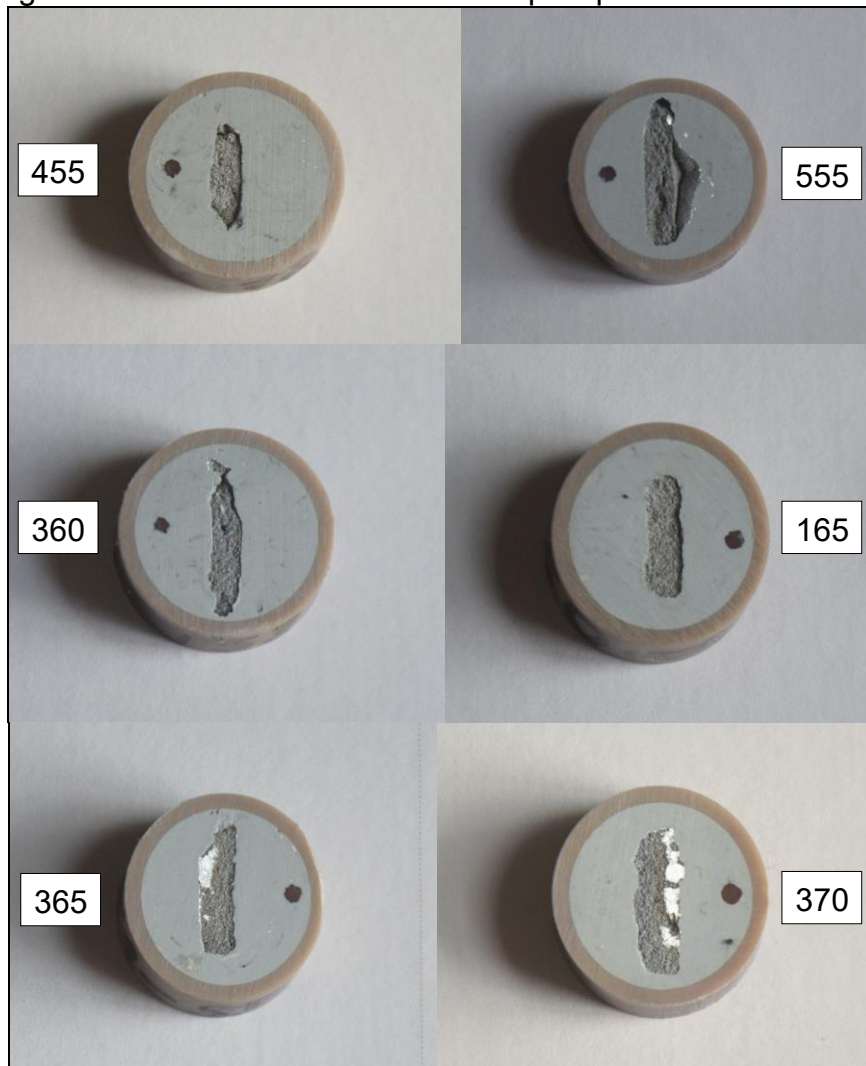
Para o cálculo da densidade de sinterização, densidade relativa, densificação, porosidade aberta, volume dos poros abertos, porosidade fechada, porosidade total, taxa de contração e variação de volume das amostras, conforme já citado na fundamentação teórica, foram utilizadas as equações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

3.4 ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL: MEV

Após as medições necessárias para a determinação das densidades, as peças foram preparadas para a análise no MEV. Inicialmente, as amostras foram cortadas transversalmente para que as seções internas ficassem expostas. Em seguida, as amostras foram embutidas a frio em resina epóxi de forma que as seções de corte ficassem visíveis.

Foram utilizados como recipientes base para o embutimento tubos de PVC cortados com 8 mm de altura. Depois de embutidas, as peças tiveram suas seções transversais lixadas com a lixa d'água 320. Em seguida, as amostras foram encaminhadas ao CEME-SUL da FURG para análise no MEV. A análise utilizada foi a de SE, com magnificações de 100 e 500 vezes, para a visualização da morfologia das seções internas das peças. A Figura 17 apresenta as amostras embutidas em resina epóxi prontas para o MEV.

Figura 17 - Amostras embutidas em epóxi para análise no MEV



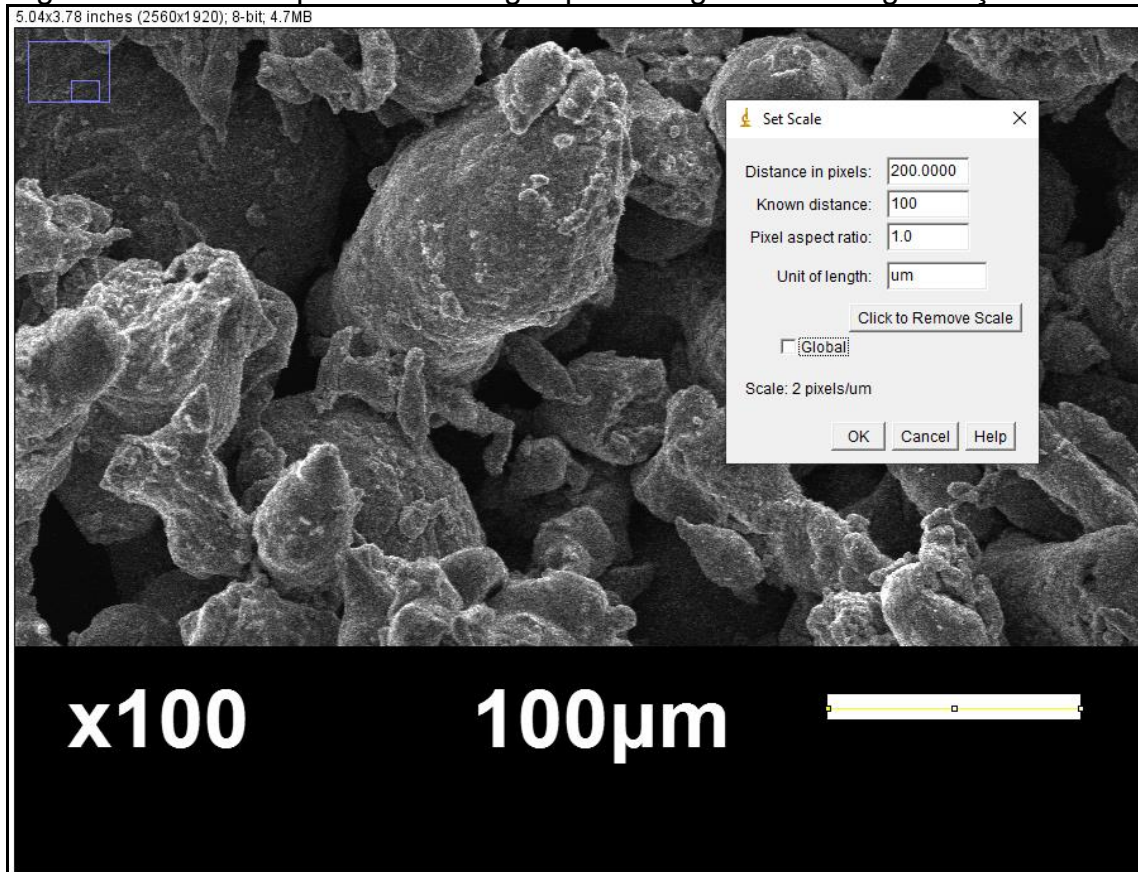
Fonte: Próprio autor

As imagens geradas através do MEV foram avaliadas no que diz respeito aos tamanhos das partículas sinterizadas e à formação de pescoços de sinterização. Para a medição dos comprimentos das partículas foi utilizado o *software* ImageJ. Por outro lado, para identificar e sinalizar os pescoços de sinterização foi empregado o editor de fotos do Windows.

As medições dos comprimentos foram realizadas em imagens do MEV (SE) com magnificação de 100 vezes. Para que os valores encontrados sejam corretos, é indispensável a aplicação da escala adequada no ImageJ. Para tal, foi feita a correlação entre a medida conhecida para as imagens com esta magnificação e a distância equivalente em pixels no *software*. No caso, a distância conhecida de 100 μm corresponde a 200 pixels, constituindo uma escala de 2 pixels/ μm .

A medição das partículas foi efetuada através do traçado de linhas no ImageJ e do emprego da escala correta. A seguir, a Figura 18 apresenta a aplicação da escala no *software* para uma imagem. Para que todas as imagens com magnificação de 100 vezes utilizem a escala de 2 pixels/ μm , é necessário que a opção “Global” seja marcada.

Figura 18 - Escala aplicada no ImageJ para imagens com magnificação de 100x



Fonte: Próprio autor

Sabe-se que o pó de alumínio utilizado para a produção das peças verdes é composto por partículas menores que 150 μm . Após o ciclo térmico no forno, a presença de partículas maiores que 150 μm nas amostras é um indicativo para o processo de sinterização, uma vez que a superação deste comprimento pode ocorrer a partir da ligação entre duas ou mais partículas de pó através da formação de pescoços de sinterização. Dessa forma, nas imagens do MEV com magnificação de 100 vezes, buscou-se identificar partículas maiores que 150 μm para verificar a ocorrência de sinterização.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo foram analisados e discutidos os resultados obtidos a partir deste trabalho. Inicialmente, foi abordada a caracterização do pó metálico utilizado como matéria-prima. Em seguida, a partir de ensaio de TGA e da medição da perda percentual de massa, os resultados de produção das peças verdes foram avaliados. Na sequência, o ciclo de *debinding* foi examinado através de ensaio de TGA, os ciclos de sinterização foram detalhados e as imagens das amostras sinterizadas foram analisadas.

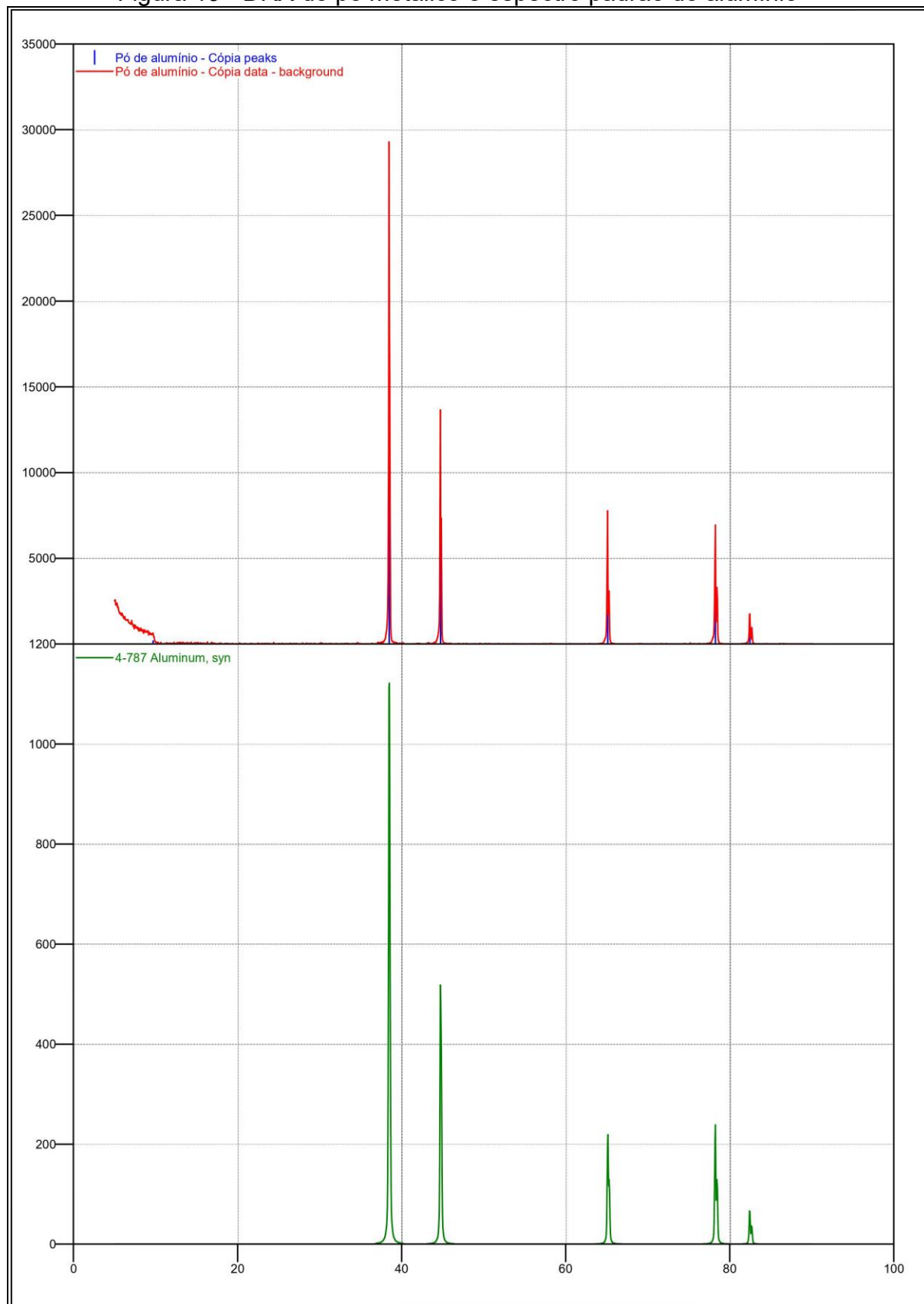
Logo após, foram demonstrados os resultados para o ensaio de Arquimedes, apresentados e avaliados os valores de densidade verde, densidade de sinterização, densificação, porosidade, volume efetivo dos poros e contração de volume. Por fim, as imagens das seções de corte das amostras sinterizadas, que foram obtidas através do MEV, tiveram seus significados analisados e discutidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ METÁLICO

Inicialmente, será abordada a caracterização do pó metálico utilizado na produção das amostras. Para confirmação de composição química, foi realizado o ensaio de DRX. A Figura 19 apresenta, acima, o resultado de DRX efetuado em amostra deste material e, abaixo, o espectro padrão de DRX para o alumínio, de acordo com Swanson e Tatge (1953). O tratamento dos dados foi executado no *software* Search-Match, mesmo programa em que está disponível o espectro padrão apresentado, sendo identificado pela ficha 4-787.

Ao analisar a Figura 19, é possível concluir que a matéria-prima utilizada em forma de pó é composta por alumínio puro, uma vez que seu espectro de DRX é muito semelhante ao espectro padrão do alumínio presente no banco de dados do Search-Match sob a ficha 4-787. Estão visíveis, no difratograma do pó metálico da Figura 19, os picos típicos para o elemento alumínio, com suas posições e intensidades relativas características, todas estas coincidentes com os valores do espectro padrão.

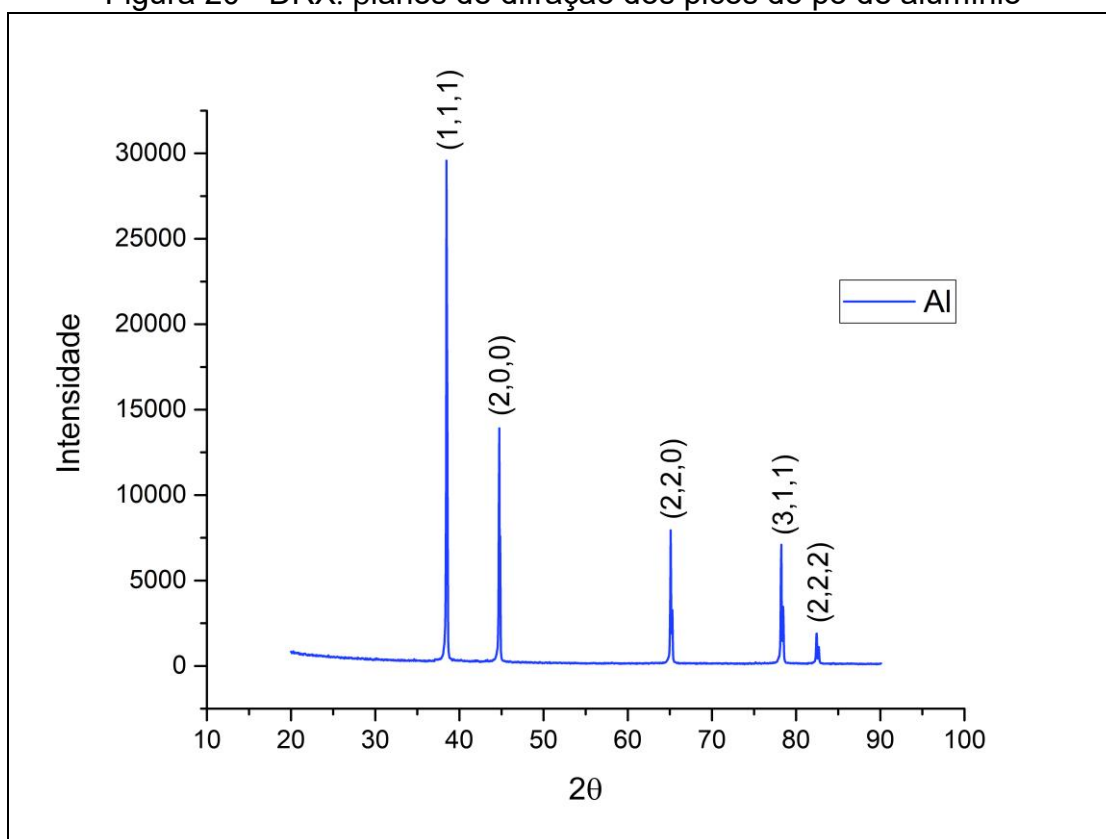
Figura 19 - DRX do pó metálico e espectro padrão do alumínio



Fonte: Próprio autor

A Figura 20 demonstra o difratograma do pó de alumínio com os dados tratados no *software* Origin 2016. Este programa foi utilizado uma vez que permite a edição de gráficos. Através disso, foi possível apresentar os planos de difração em que os picos de intensidade do DRX ocorrem. Da mesma forma que na Figura 19, os resultados encontrados coincidem com os valores padrão do elemento químico alumínio.

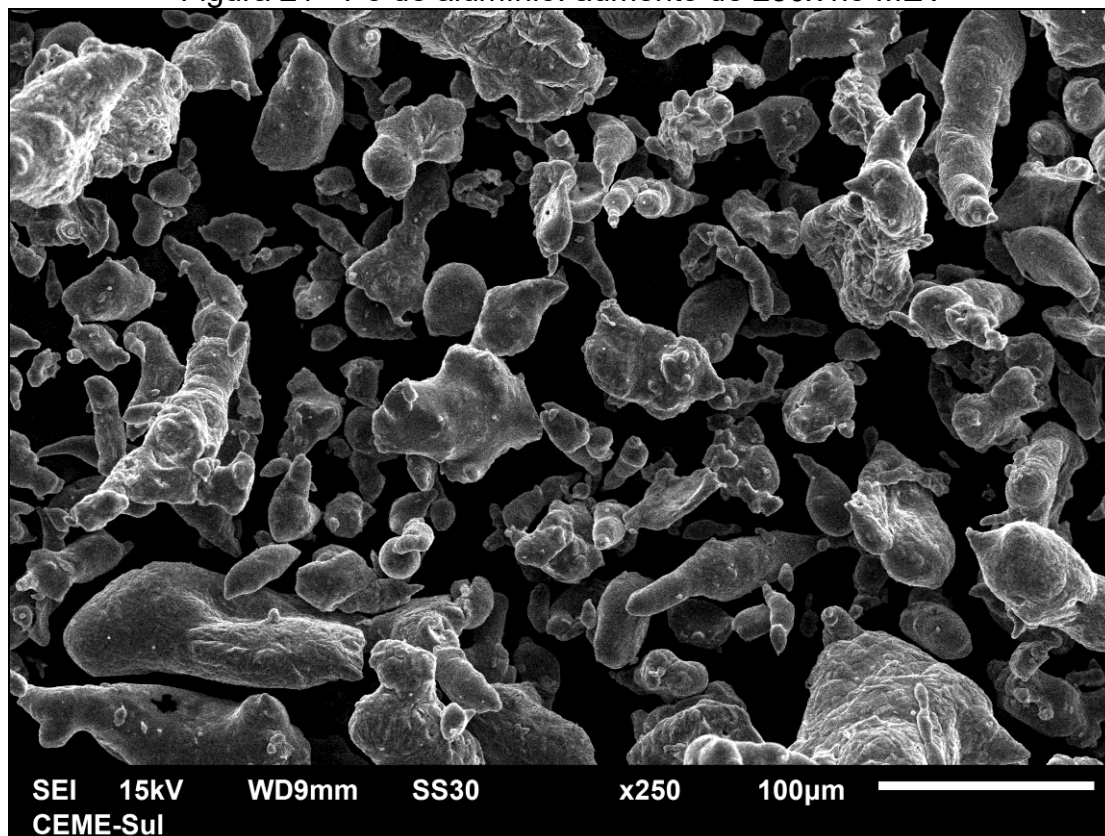
Figura 20 - DRX: planos de difração dos picos do pó de alumínio



Fonte: Próprio autor

Ainda para caracterização da matéria-prima, a morfologia dos pós metálicos foi avaliada com auxílio da análise de SE do MEV. A Figura 21 exhibe o pó de alumínio em uma magnificação de 250 vezes, revelando uma morfologia geral heterogênea, com formatos e tamanhos de partículas irregulares.

Figura 21 - Pó de alumínio: aumento de 250x no MEV

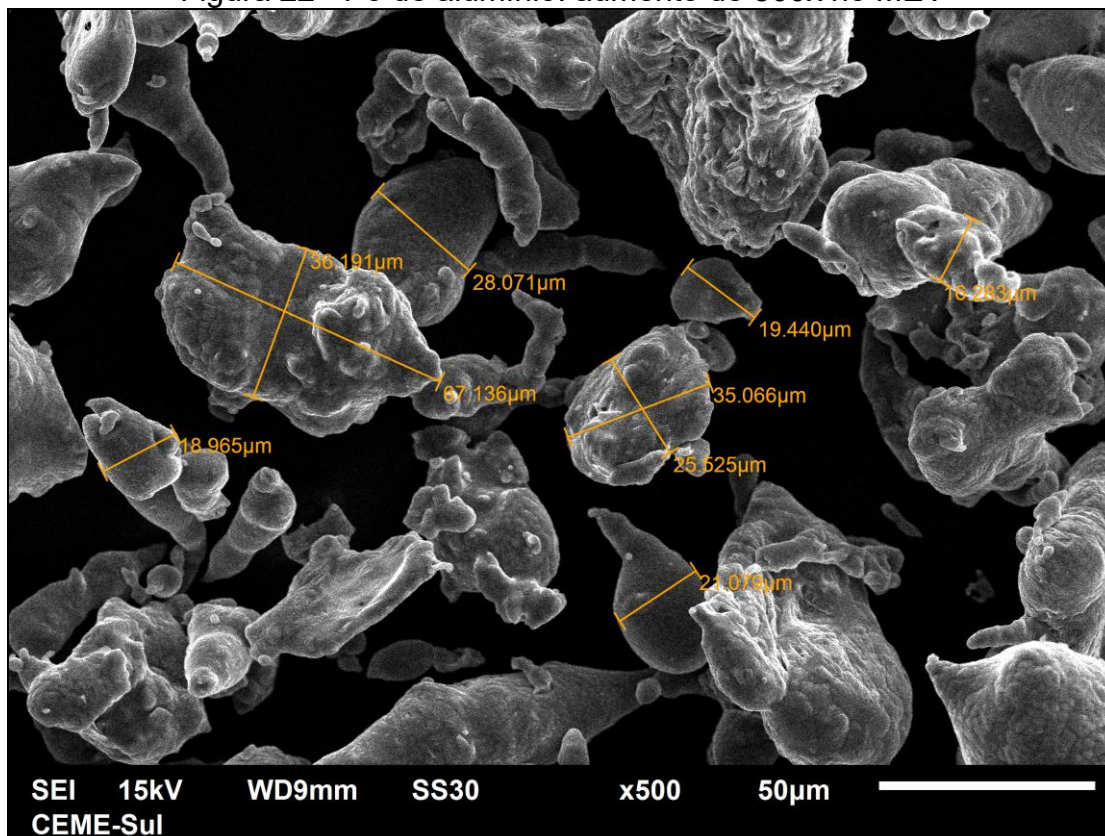


Fonte: Próprio autor

Para este trabalho, de acordo com Gorsse *et al.* (2017), o ideal seria a utilização de micropós esféricos uniformes, o que favoreceria melhores homogeneidades e densidades para as partículas e as peças. Fica claro, a partir da análise da Figura 21, que esta característica não é contemplada pela matéria-prima metálica empregada.

A seguir, a Figura 22 demonstra o pó de alumínio no MEV, em uma magnificação de 500 vezes e análise de SE. As dimensões de uma amostra de pó foram medidas, indicando que a maior porção das partículas têm tamanho menor que 50 µm. Além disso, a Figura 22 reforça a notável irregularidade de formato do pó de alumínio utilizado como matéria-prima.

Figura 22 - Pó de alumínio: aumento de 500x no MEV



Fonte: Próprio autor

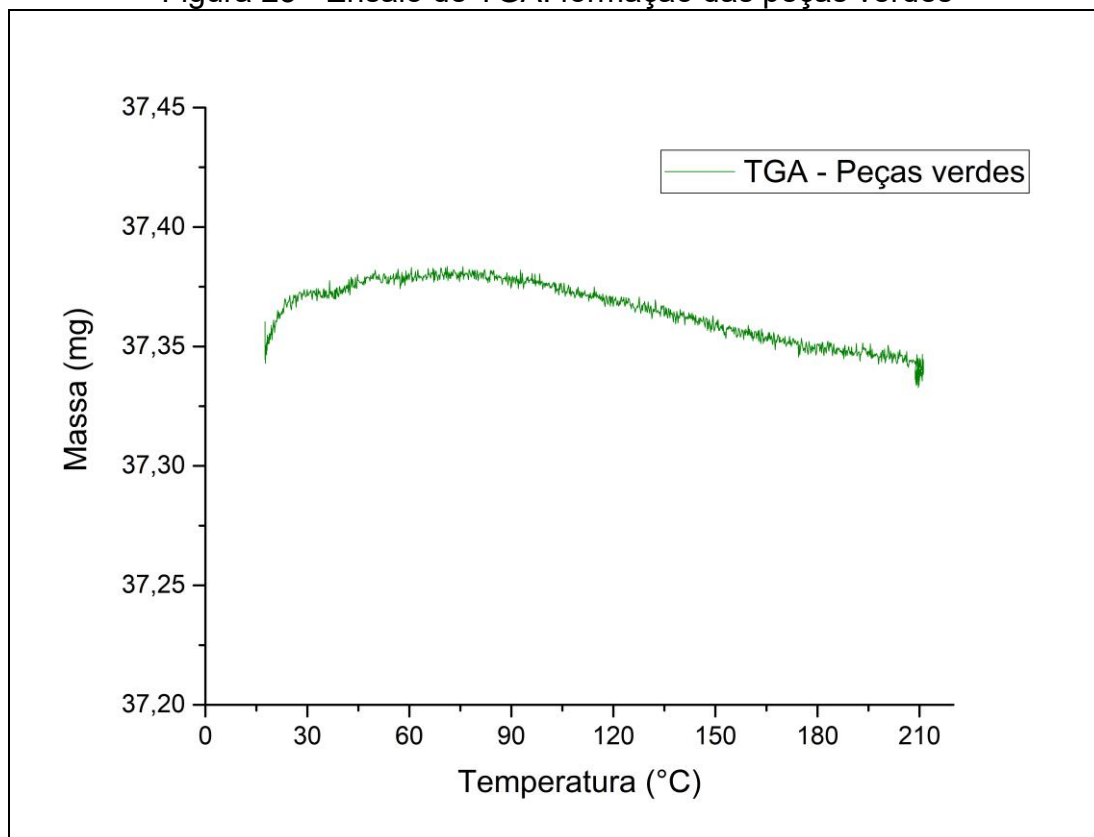
Segundo Ziaee e Crane (2019), para a densificação completa das peças metálicas na sinterização, é recomendado o uso de pós com tamanhos de partícula menores que 20 μm . Apesar disso, a maioria das partículas presentes na Figura 22 tem tamanho médio maior que 20 μm , indicando que a matéria-prima utilizada tem características diferentes das ideais para resultados de baixa porosidade na sinterização. É importante ressaltar que o pó de alumínio empregado para a produção das peças, apesar de não ser o mais adequado, foi o possível de ser obtido em tempo hábil para a realização deste trabalho.

4.2 RESULTADOS DE PRODUÇÃO DAS PEÇAS VERDES

A Figura 23 mostra o resultado do ensaio de TGA realizado para analisar o ciclo térmico das peças verdes na estufa. Foi avaliada a possibilidade de ganho ou perda de massa por parte das amostras durante esta etapa. Neste caso, um ganho de massa indicaria a formação de óxido de alumínio, devido ao contato direto da peça verde com o oxigênio a 210 °C durante uma hora. Por outro lado, a

perda de massa apontaria a saída de PLA da amostra através de sua degradação térmica na temperatura de fabricação. Como já abordado, a temperatura de 210 °C foi definida com base em Wittbrodt e Pearce (2015).

Figura 23 - Ensaio de TGA: formação das peças verdes



Fonte: Próprio autor

Na Figura 23 é possível visualizar a variação muito pequena de massa durante a simulação produtiva das peças verdes. Inicialmente, com o aumento de temperatura, ocorre um pequeno acréscimo de massa, o que indicaria formação de óxido de alumínio. Em seguida, em temperaturas intermediárias (90 °C), a massa volta ao patamar original, em função do início da ocorrência de uma degradação térmica por parte do polímero.

Conforme a temperatura alcança patamares ainda maiores, a perda de PLA ultrapassa o ganho de massa por oxidação, fazendo com que a massa da amostra, ao final da simulação do ciclo térmico na estufa, seja menor do que no ponto inicial do ensaio. De qualquer forma, as variações de massa são extremamente pequenas, alcançando valores máximos menores que 0,10%.

Sendo assim, é possível determinar pelo ensaio que não ocorrem variações de massa relevantes durante o ciclo térmico na estufa.

A Tabela 7 apresenta as massas e perdas de massa das oito peças verdes fabricadas inicialmente. O critério de perda de massa foi utilizado para medir a qualidade das peças verdes em função da proporção de alumínio-PLA e do uso ou não de mistura a quente durante o processo produtivo. As perdas percentuais de massa foram calculadas através da equação 10. A partir da análise dos dados fica claro que, para todas as proporções aplicadas, o método de mistura a quente foi determinante para ocorrência de menor perda de material.

Tabela 7 - Massas e perdas das peças verdes iniciais

Peça verde	Proporção alumínio-PLA (%)	Mistura a quente	Massa medida (g)	Perda medida (g)	Perda (%)
155	55/45	X	1,2361	0,0164	1,31
255	55/45	-	1,0060	0,1567	13,48
160	60/40	X	1,3932	0,0557	3,84
260	60/40	-	0,8262	0,6505	44,05
165	65/35	X	1,6218	0,0795	4,67
265	65/35	-	0,6770	1,0503	60,81
170	70/30	X	1,9473	0,1233	5,95
270	70/30	-	0,9518	1,0746	53,03

Fonte: Próprio autor

Esta menor perda deve-se ao fato de que a mistura a quente proporciona um contato amplo entre os materiais, favorecendo a formação de uma camada mais homogênea. Através deste processo, o PLA conecta-se de forma mais abrangente às partículas metálicas, contribuindo para a aglutinação do pó de alumínio. Com as partículas melhor aglutinadas ao polímero, uma menor quantidade de pó de alumínio solta-se da peça verde ao final do processo de produção, diminuindo a perda percentual de massa.

Comparando todas as peças iniciais, é notável que a amostra com proporção de alumínio-PLA de 55/45% é a que demonstrou menor perda percentual de massa. Sendo assim, a peça 155 foi a que apresentou maior qualidade pelo critério avaliado. Entre as que amostras passaram por mistura a

quente, a 155 é a que tem maior quantidade de polímero presente em sua composição (45%). Fica claro que um maior volume de ligante na proporção entre os materiais favorece uma melhor aglutinação do pó de alumínio, evitando que as partículas metálicas se soltem da peça verde.

As perdas de massa apresentadas pelas amostras fabricadas sem mistura a quente são grandes o suficiente para indicarem a ineficiência deste método. Por outro lado, todas as peças iniciais produzidas com mistura a quente apresentaram perdas de massa relativamente baixas, que variaram de 1,31% a 5,95%, sendo maiores as perdas quanto menores as quantidades de ligante na proporção de alumínio-PLA das amostras.

Os processos posteriores de *debinding* e sinterização visam à obtenção de amostras finais totalmente metálicas. A partir disso, deseja-se que as peças verdes tenham a maior proporção inicial de metal possível. Dessa forma, apesar da peça 155 apresentar menor perda de material, as amostras 160, 165 e 170 compensam os pequenos acréscimos de perdas percentuais de massa através dos ganhos consideráveis na proporção de alumínio quando comparadas à amostra 155.

A partir destas análises, conclui-se que a produção de peças verdes com as proporções de alumínio-PLA de 55/45%, 60/40%, 65/35% e 70/30%, seguindo o método descrito por este trabalho e fazendo uso de mistura a quente é viável, uma vez que as perdas percentuais de massa são pequenas, não ultrapassando 5,95%. Por outro lado, sem a utilização de mistura a quente, as perdas variaram de 13,48% a 60,81%, inviabilizando esta alternativa para qualquer proporção de alumínio-PLA testada.

Após a discussão dos resultados das oito peças verdes iniciais, a Tabela 8 demonstra os dados das massas e perdas de massa das seis peças verdes complementares. Todas elas foram fabricadas com utilização de mistura a quente, com proporções de alumínio-PLA de 55/45%, 60/40%, 65/35% e 70/30%. As perdas percentuais de massa foram calculadas através da equação 10.

Tabela 8 - Massas e perdas das peças verdes complementares

Peça verde	Proporção alumínio-PLA (%)	Mistura a quente	Massa medida (g)	Perda medida (g)	Perda (%)
355	55/45	X	1,2277	0,0155	1,25
455	55/45	X	1,2305	0,0131	1,05
555	55/45	X	1,2432	0,0107	0,85
360	60/40	X	1,4393	0,0295	2,01
365	65/35	X	1,5850	0,1489	8,59
370	70/30	X	1,7180	0,3440	16,68

Fonte: Próprio autor

Como esperado, as peças complementares que apresentaram menores perdas percentuais de massa foram as 355, 455 e 555, em função da maior presença de material ligante (45%) na proporção de alumínio-PLA, mantendo o patamar de perda próximo ao da peça 155 (aproximadamente 1%). Da mesma forma, as peças 360 e 365 mantiveram seus níveis de perda de material próximos às de suas correspondentes 160 e 165. Por outro lado, a amostra 370 teve uma perda de massa maior do que o esperado, superando em mais de 10% a perda da amostra 170.

Provavelmente, a peça 370 teve problemas em seu processo de mistura a quente. Sabe-se que na proporção de alumínio-PLA de 70/30% menor é a quantidade de ligante disponível para a aglutinação das partículas metálicas. Sendo assim, quanto maior o teor de alumínio, maior necessita ser a eficiência da mistura a quente, pois, sem uma homogeneização satisfatória, uma grande porção do pó de alumínio pode se soltar da peça verde, especialmente no momento em que a amostra é retirada da matriz.

Para os processos de *debinding* e sinterização foram utilizadas as seis peças verdes complementares e duas peças verdes iniciais, são elas: 155, 355, 455, 555, 360, 165, 365 e 370. A seguir, a Tabela 9 apresenta os volumes das peças verdes, calculadas após a medição de seus diâmetros e alturas e da aplicação da equação 23.

Tabela 9 - Volumes das peças verdes

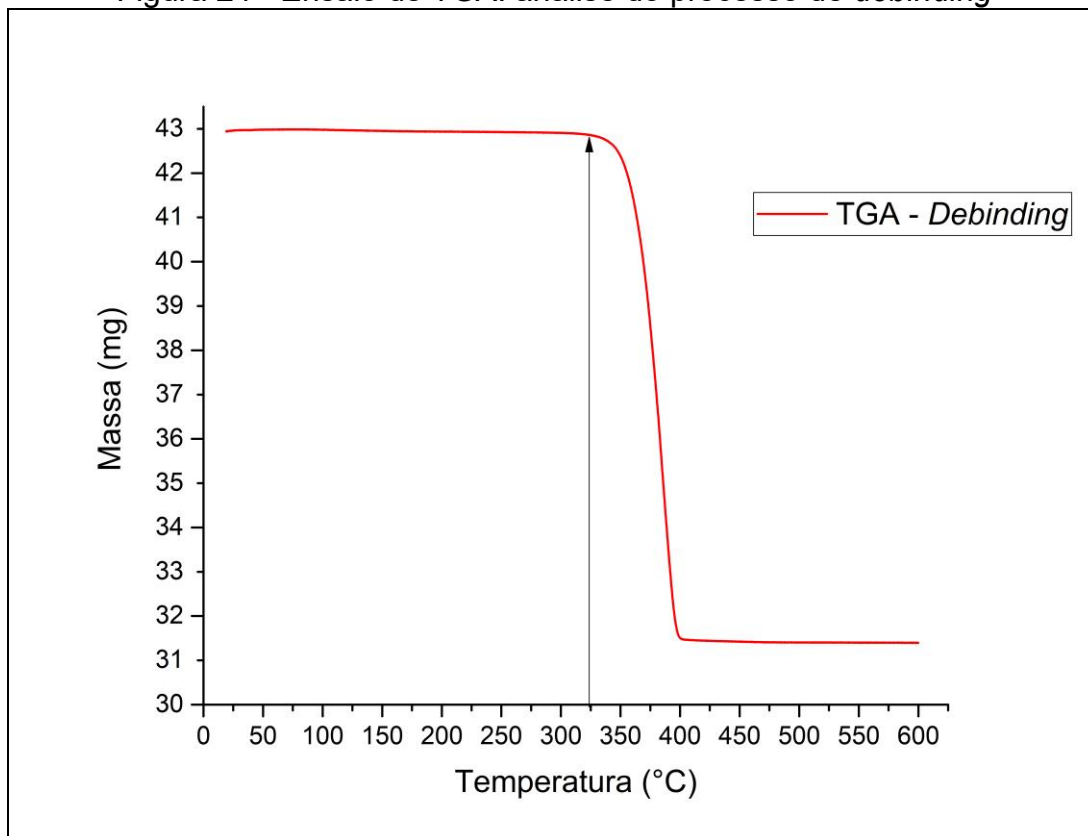
Peça verde	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Volume (mm ³)	Volume (ml)
155	18,88	2,45	685,89	0,6859
355	18,88	2,35	657,90	0,6579
455	18,88	2,55	713,89	0,7139
555	18,88	2,45	685,89	0,6859
360	18,88	3,00	839,87	0,8399
165	18,88	3,55	993,85	0,9939
365	18,88	3,45	965,85	0,9659
370	18,88	4,40	1231,81	1,2318

Fonte: Próprio autor

Pelo fato de não ter sido utilizado o processo de compactação das amostras, diferentes valores de volume foram encontrados para peças com mesma proporção de alumínio-PLA. Sem a compactação, os materiais se distribuem e posicionam de maneira desigual de peça para peça, gerando estas pequenas diferenças. De qualquer forma, a diferença de volume máxima entre peças de mesma proporção foi de aproximadamente 8,5% e ocorreu entre as amostras 355 e 455.

4.3 CICLOS DE *DEBINDING* E SINTERIZAÇÃO

A Figura 24 exibe o resultado de um ensaio de TGA para análise da saída de polímero durante o ciclo de aquecimento no forno, em atmosfera de nitrogênio, até a temperatura de sinterização e com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto.

Figura 24 - Ensaio de TGA: análise do processo de *debinding*

Fonte: Próprio autor

Está claro na Figura 24 que ocorre uma variação extremamente pequena de massa até a amostra alcançar a temperatura de aproximadamente 325 °C, momento em que o PLA entra em um processo de degradação térmica muito acentuado. Para o ciclo térmico testado, praticamente todo o ligante já havia deixado a peça na temperatura de 400 °C. Sendo assim, o *debinding* ocorreu entre as temperaturas de 325 °C e 400 °C. Com a taxa de aquecimento utilizada, o tempo de *debinding* foi de 7 minutos e meio.

Através desta observação foi possível concluir que um ciclo com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto é suficiente para que todo o PLA deixe a amostra antes de alcançar a etapa isotérmica de sinterização a 600 °C. Dessa forma, o *debinding* ocorre satisfatoriamente entre 325 °C e 400 °C, de maneira gradual e durante alguns minutos.

Após o *debinding*, as amostras passam para a etapa de sinterização em estado sólido. Segundo Kruth *et al.* (2007), esta forma de sinterização deve ocorrer em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material utilizado. A partir disso, a temperatura de sinterização de 600 °C foi definida, correspondendo a

aproximadamente 90,91% da temperatura de fusão do alumínio, que é igual a 660 °C. A seguir, a Tabela 10 apresenta os processos de sinterização realizados, com os detalhes das datas de execução e das amostras utilizadas em cada ciclo.

Tabela 10 - Ciclos detalhados de sinterização

Ciclo	Atmosfera	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Peças	Data
Sinterização 1	Nitrogênio	6	600	155	16/07/2020
Sinterização 2	Nitrogênio	9	600	355 e 165	30/07/2020
Sinterização 3	Nitrogênio	12	600	455	19/08/2020
Sinterização 4	Argônio	9	600	555 e 360	05/11/2020
Sinterização 4.1	Argônio	9	600	365 e 370	06/11/2020

Fonte: Próprio autor

Como já descrito, as sinterizações foram organizadas de modo que diferentes parâmetros pudessem ser analisados. A influência do uso de variadas proporções de alumínio-PLA, diferentes tempos de sinterização e distintas atmosferas protetoras foi avaliada para a qualidade das amostras metálicas finais. As peças 155, 355 e 455 (55/45%) foram sinterizadas sob a mesma atmosfera protetora, mas com ciclos de diferentes tempos, com o propósito de analisar a influência da variação do tempo de sinterização em amostras de mesma proporção de alumínio-PLA.

As peças 555 (55/45%), 360 (60/40%), 365 (65/35%) e 370 (70/30%) foram todas sinterizadas sob a mesma atmosfera controlada e pelo mesmo tempo de sinterização. Neste caso, o objetivo é avaliar a ação do uso de variadas proporções de alumínio-PLA para o resultado final das amostras sinterizadas. Além disso, para análise da influência de aplicação das diferentes atmosferas protetoras, duas peças de mesma proporção foram expostas a ciclos de mesmo tempo de sinterização, uma delas em atmosfera de nitrogênio e a outra em atmosfera de argônio.

Ao fim dos ciclos de sinterização, as peças apresentaram resultados estruturais distintos. A Tabela 11 demonstra a situação de cada uma delas após passarem por suas respectivas etapas de sinterização. Das oito peças que estiveram nos fornos, duas se fragmentaram ao manuseio (peças 155 e 355), demonstrando uma fraquíssima conexão entre as partículas. As demais amostras

deixaram os fornos estruturalmente estáveis. Importante frisar que as peças 155 e 355 possuem a menor quantidade de ligante entre as proporções de alumínio-PLA testadas e ambas estiveram expostas à atmosfera de nitrogênio.

Tabela 11 - Situação das peças após sinterização

Peça	Atmosfera	Situação da peça	Tempo (horas)
155	Nitrogênio	Fragmentada	6
355	Nitrogênio	Fragmentada	9
455	Nitrogênio	Inteira	12
555	Argônio	Inteira	9
360	Argônio	Inteira	9
165	Nitrogênio	Inteira	9
365	Argônio	Inteira	9
370	Argônio	Inteira	9

Fonte: Próprio autor

Para análise da qualidade de sinterização, as amostras tiveram suas densidades de sinterização, taxas de densificação e porosidades medidas com auxílio do ensaio de Arquimedes. Os resultados destas grandezas serão apresentados e discutidos com profundidade no próximo subcapítulo deste trabalho (4.4).

Antes disso, serão apresentadas as imagens das amostras sinterizadas, começando por aquelas que se fragmentaram ao manuseio após ciclos térmicos em nitrogênio; as peças 155 e 355 são exibidas na Figura 25 e na Figura 26, respectivamente. Os motivos para a instabilidade estrutural destas amostras envolvem o baixo teor de alumínio na proporção de materiais e o tempo de sinterização insuficiente. Estes aspectos também serão tratados com maior aprofundamento no subcapítulo 4.4.

Figura 25 - Peça 155 fragmentada após a sinterização



Fonte: Próprio autor

Figura 26 - Peça 355 fragmentada após a sinterização



Fonte: Próprio autor

Como já exposto, as demais amostras sinterizadas mantiveram suas estruturas estáveis, permanecendo inteiras após os ciclos de *debinding* e sinterização. As peças 455 e 555, que possuem a mesma proporção de alumínio-PLA (55/45%), são demonstradas após sinterização através da Figura 27 e da

Figura 28, respectivamente. A amostra 455 teve contato por 12 horas com o nitrogênio no forno EDG, enquanto a amostra 555 foi exposta ao argônio por 9 horas no forno INTI.

Figura 27 - Peça 455 após a sinterização



Fonte: Próprio autor

Figura 28 - Peça 555 após a sinterização



Fonte: Próprio autor

Ambas as amostras demonstram aspecto poroso, tendo a peça 455 sofrido uma perda de material visivelmente mais acentuada. Por outro lado, é notável a formação de fase líquida na peça 555; as pequenas esferas brilhantes geradas

indicam fusão e solidificação de uma pequena porção de alumínio na temperatura de sinterização. De acordo com Al-Qudsi *et al.* (2014) e Ziaee e Crane (2019), a presença de uma parcela de material fundido favorece a sinterização, uma vez que amplia a taxa de transporte de massa entre as partículas, possibilitando menores taxas de porosidade na sinterização.

Na sequência, a Figura 29 exibe ambos os lados da peça 360 após passar pelo ciclo de sinterização. Esta peça, assim como a amostra 555, esteve exposta à atmosfera de argônio no forno INTI e também apresentou fortes indicativos da ocorrência de fase líquida na sinterização, ostentando pequenas esferas brilhantes, oriundas do processo de fusão-solidificação, em sua superfície.

Figura 29 - Peça 360 após a sinterização



Fonte: Próprio autor

Em seguida, a Figura 30 mostra ambos os lados da peça 165 após passar pelo ciclo de sinterização. Esta peça, exposta à atmosfera de nitrogênio do forno EDG por 9 horas, apresenta aspecto menos poroso, sem indícios de ocorrência de fase líquida na sinterização.

Figura 30 - Peça 165 após a sinterização



Fonte: Próprio autor

As Figura 31 e Figura 32 exibem, respectivamente, as peças 365 e 370 após serem expostas à etapa de sinterização, por 9 horas, em atmosfera de argônio no forno INTI. Como todas as amostras que passaram pelo forno INTI, estas também demonstram que ocorreu formação de fase líquida durante o ciclo térmico. Ambas as peças têm aspecto menos poroso; porém, apresentam determinada perda de pó de alumínio em uma de suas superfícies.

Figura 31 - Peça 365 após a sinterização



Fonte: Próprio autor

Figura 32 - Peça 370 após a sinterização



Fonte: Próprio autor

4.4 ENSAIO DE ARQUIMEDES: DENSIDADE DE SINTERIZAÇÃO

Para os cálculos de densificação, é indispensável determinar inicialmente a densidade verde. Como já abordado, esta grandeza pode ser calculada através da equação 24, considerando a massa de alumínio pós-*debinding* e o volume da peça verde ainda composta por alumínio e PLA. A Tabela 12 demonstra os resultados para os cálculos de densidade verde das amostras.

Tabela 12 - Densidades verdes

Peça	Massa seca (g)	Massa de pó solto (g)	Massa de alumínio pós- <i>debinding</i> (g)	Volume da peça verde (ml)	Densidade verde (g/ml)
155	0,7753	0,1043	0,8796	0,6859	1,2824
355	0,8322	0,0514	0,8836	0,6579	1,3431
455	0,8654	0,0205	0,8859	0,7139	1,2409
555	0,8894	0,0087	0,8981	0,6859	1,3094
360	1,1148	0,0058	1,1206	0,8399	1,3342
165	1,3201	0,0060	1,3261	0,9939	1,3343
365	1,2916	0,0012	1,2928	0,9659	1,3385
370	1,4435	0,0023	1,4458	1,2318	1,1737

Fonte: Próprio autor

Os valores de densidade verde variaram entre 1,1737 e 1,3431 g/ml. A densidade verde média entre as peças foi de 1,2946 g/ml. Foi considerado que o volume da amostra pós-*debinding* é o mesmo volume da peça verde, uma vez que, nesta etapa, não deve ocorrer variação das dimensões iniciais. No *debinding*, o ligante deixa a amostra por degradação térmica, sendo seu volume então ocupado pelo gás da atmosfera protetora.

Nota-se que os valores de densidade verde reais são menores que os desejados. Por exemplo, uma peça com proporção inicial de alumínio-PLA de 55/45% deveria ter, após o *debinding*, uma densidade ideal igual a 55% da densidade do alumínio (teórica), uma vez que esta amostra seria composta por 55% de alumínio e 45% de vazios. Neste caso, a densidade verde ideal seria igual a 1,4850 g/ml. Apesar disso, a densidade verde real média para as amostras de proporção de 55/45% é igual a 1,2940 g/ml.

A Tabela 13 demonstra o valor da densidade verde ideal e da densidade verde real média para cada proporção de alumínio-PLA utilizada. Além disso, para comparação, é apresentada a diferença percentual entre as densidades. Os resultados encontrados serão discutidos a seguir.

Tabela 13 - Densidade verde ideal x Densidade verde real

Proporção inicial Al-PLA (%)	Quantidade ideal de Al (%)	Densidade do Al (g/ml)	Densidade verde ideal (g/ml)	Densidade verde real média (g/ml)	Diferença percentual (%)
55/45%	55%	2,700	1,4850	1,2940	12,86
60/40%	60%	2,700	1,6200	1,3342	17,64
65/35%	65%	2,700	1,7550	1,3364	23,85
70/30%	70%	2,700	1,8900	1,1737	37,90

Fonte: Próprio autor

O motivo principal para esta diferença entre os valores é que os volumes totais das peças verdes são maiores que os volumes somados das matérias-primas. A dilatação térmica volumétrica foi desconsiderada, uma vez que os valores envolvidos são extremamente baixos. Os volumes de alumínio e de PLA foram calculados em função das massas destes materiais em cada peça verde e

das densidades de cada um dos elementos. As densidades consideradas para o alumínio e para o PLA foram de 2,70 g/ml e 1,24 g/ml, respectivamente.

Sabe-se que a massa real de alumínio que estava presente em uma peça verde é igual à soma da massa seca e da perda coletada da amostra após a sinterização. Conhecendo este valor, a massa de PLA pode ser calculada, sendo igual à massa da peça verde menos a massa real de alumínio. As massas das peças verdes foram demonstradas nas Tabela 7 e Tabela 8. A seguir, a Tabela 14 apresenta as massas e os volumes reais de alumínio e de PLA presentes nas peças verdes.

Tabela 14 - Massas e volumes de alumínio e de PLA nas peças verdes

Peça verde	Massa total (g)	Massa de Al (g)	Massa de PLA (g)	Volume de Al (ml)	Volume de PLA (ml)	Volume de Al-PLA (ml)	Volume total (ml)
155	1,2361	0,8796	0,3565	0,3258	0,2875	0,6133	0,6859
355	1,2277	0,8836	0,3441	0,3273	0,2775	0,6048	0,6579
455	1,2305	0,8859	0,3446	0,3281	0,2779	0,6060	0,7139
555	1,2432	0,8981	0,3451	0,3326	0,2783	0,6109	0,6859
360	1,4393	1,1206	0,3187	0,4150	0,2570	0,6721	0,8399
165	1,6218	1,3261	0,2957	0,4911	0,2385	0,7296	0,9939
365	1,5850	1,2928	0,2922	0,4788	0,2356	0,7145	0,9659
370	1,7180	1,4458	0,2722	0,5355	0,2195	0,7550	1,2318

Fonte: Próprio autor

Através dos dados da Tabela 14 fica clara a diferença entre a soma dos volumes de alumínio e de PLA e o volume total medido das peças verdes (Tabela 9). Ou seja, nas peças verdes existe uma porção de volume que não é de alumínio e nem de PLA. Isto indica a entrada de ar na estrutura das amostras durante o processo de produção na estufa, gerando vazios. A presença de vazios nas peças verdes era esperada, especialmente pelo fato de não ter sido utilizado o processo de compactação das amostras.

A porção de ar existente nas peças verdes modificou a abordagem sobre a proporção entre os materiais. A partir de agora, passamos a ter uma proporção de

volume de alumínio-PLA-ar. A seguir, a Tabela 15 apresenta os volumes percentuais de alumínio, PLA e ar presentes nas peças verdes.

Tabela 15 - Volumes de ar, PLA e alumínio nas peças verdes

Peça verde	Volume total (ml)	Volume de Al-PLA (ml)	Volume de ar (ml)	Volume de ar (%)	Volume de PLA (%)	Volume de Al (%)
155	0,6859	0,6133	0,0726	10,59%	41,91%	47,50%
355	0,6579	0,6048	0,0531	8,08%	42,18%	49,74%
455	0,7139	0,6060	0,1079	15,11%	38,93%	45,96%
555	0,6859	0,6109	0,0750	10,93%	40,57%	48,50%
360	0,8399	0,6721	0,1678	19,98%	30,60%	49,42%
165	0,9939	0,7296	0,2643	26,59%	23,99%	49,42%
365	0,9659	0,7145	0,2514	26,03%	24,40%	49,57%
370	1,2318	0,7550	0,4768	38,71%	17,82%	43,47%

Fonte: Próprio autor

Os volumes de ar ou vazios foram calculados a partir do volume total menos o volume de alumínio-PLA de cada peça verde. Além disso, utilizando os dados da Tabela 14, foi possível calcular os volumes percentuais de cada um dos elementos na peça verde. A partir destes dados, fica claro a existência de porosidade nas amostras ainda compostas por alumínio e PLA. Além disso, todos os volumes percentuais de alumínio menores que 50% evidenciam a perda principal de material na produção das peças verdes: pó metálico que se solta da amostra por não estar aglutinado ao ligante.

Por dedução lógica, o volume de vazios pós-*debinding* é igual ao somatório dos volumes de PLA e de ar presentes nas peças verdes. Como já abordado, para o cálculo de densidade verde, que é a densidade da amostra pós-*debinding*, foram considerados os volumes medidos das peças verdes. A presença de vazios nas peças verdes gera um acréscimo de volume na amostra sem que ocorra aumento de massa, interferindo diretamente no cálculo de densidade.

Em suma, o acréscimo de volume nas peças verdes em função do surgimento de vazios no processo produtivo ocasionou a diminuição dos valores de densidade verde. É importante salientar que esta é a principal razão para a

diferença de valores entre a densidade verde ideal e a real (Tabela 13), uma vez que o cálculo da densidade verde ideal não prevê a parcela de vazios presente nas peças verdes, além de não considerar as perdas de massa.

A Tabela 16 relaciona os volumes médios de ar, PLA e alumínio com os valores das densidades verdes ideais e reais para as proporções iniciais de alumínio-PLA.

Tabela 16 - Volumes de vazios x Densidades verdes

Proporção inicial Al-PLA (%)	Volume médio de ar (%)	Volume médio de PLA (%)	Volume médio de Al (%)	Densidade verde ideal (g/ml)	Densidade verde real média (g/ml)
55/45%	11,18%	40,89%	47,93%	1,4850	1,2940
60/40%	19,98%	30,60%	49,42%	1,6200	1,3342
65/35%	26,31%	24,19%	49,50%	1,7550	1,3364
70/30%	38,71%	17,82%	43,47%	1,8900	1,1737

Fonte: Próprio autor

O volume percentual médio de vazios pós-*debinding* pode ser calculado através da soma dos volumes percentuais médios de ar e de PLA. Os valores encontrados para as proporções de alumínio-PLA de 55/45%, 60/40%, 65/35% e 70/30% foram de 52,07%, 50,58%, 50,50% e 56,53%, respectivamente. Além disso, a Tabela 16 demonstra que a perda percentual de PLA é maior quanto menor a quantidade inicial de ligante na peça verde. Ao mesmo tempo, o volume percentual médio de ar cresce com o aumento de alumínio na proporção inicial de alumínio-PLA.

Da mesma forma, a diferença percentual entre as densidades verdes ideal e real (Tabela 13) é maior quanto maior a porção inicial de pó metálico adicionado à peça verde. Assim, a variação máxima entre estas densidades ocorre para a proporção inicial de 70/30% (37,90%). Apesar de possuir a maior parcela inicial de alumínio, a amostra de proporção 70/30% apresenta o maior percentual de vazios e o menor volume percentual de partículas metálicas pós-*debinding*. Em função disso, esta proporção é a que ostenta a densidade verde real mínima (1,1737 g/ml).

Após a determinação das densidades verdes reais, serão avaliados os aspectos relacionados ao ensaio de Arquimedes. Através da aplicação deste experimento, seguindo as recomendações da ASTM B962-13 e de Verlee *et al.* (2013), foi possível medir as massas secas, úmidas e aparentes das amostras sinterizadas, apresentadas a seguir na Tabela 17. A utilização destes valores permite o cálculo de uma das principais grandezas avaliadas neste trabalho: a densidade de sinterização.

Tabela 17 - Massa seca, massa úmida e massa aparente

Peça	Massa seca (g)	Massa úmida (g)	Massa aparente (g)
155	0,7753	X	X
355	0,8322	X	X
455	0,8654	1,2260	0,5349
555	0,8894	1,1771	0,5372
360	1,1148	1,3788	0,5515
165	1,3201	1,6705	0,7758
365	1,2916	1,6216	0,7671
370	1,4435	1,8044	0,8545

Fonte: Próprio autor

As peças 155 e 355 não passaram pelo ensaio de Arquimedes, uma vez que se fragmentaram após o ciclo térmico de sinterização. O fato de as amostras estarem quebradas dificultaria a correta imersão no fluido de trabalho, podendo acarretar, inclusive, erros de medição. Dessa forma, por não terem mantido estabilidade estrutural, as peças 155 e 355 não tiveram suas massas úmida e aparente medidas, impossibilitando suas análises de densidade de sinterização e de densificação. As demais amostras foram submetidas normalmente ao ensaio de Arquimedes.

A partir da medição das massas seca, úmida e aparente e levando em consideração a densidade do fluido de trabalho foi possível calcular as densidades das peças sinterizadas através da equação 1. Na sequência, foi possível determinar as densidades relativas através da equação 2. Por fim, utilizando as densidades de sinterização, verde e teórica foi possível estimar a densificação das amostras sinterizadas através da equação 3. A Tabela 18 apresenta os resultados

para estes cálculos (SCHAFFER *et al.*, 2006; SAMES *et al.*, 2016; BAI *et al.*, 2019).

Tabela 18 - Densidade de sinterização e densificação

Peça	Densidade de sinterização (g/ml)	Densidade verde (g/ml)	Densidade teórica (g/ml)	Densidade relativa (%)	Densificação (%)
455	1,2502	1,2409	2,7000	46,30%	0,63%
555	1,3876	1,3094	2,7000	51,39%	5,63%
360	1,3454	1,3342	2,7000	49,83%	0,81%
165	1,4732	1,3343	2,7000	54,56%	10,17%
365	1,5091	1,3385	2,7000	55,89%	12,53%
370	1,5172	1,1737	2,7000	56,19%	22,51%

Fonte: Próprio autor

Como já tratado, sendo as amostras finais totalmente metálicas, a densidade teórica considerada para todas elas foi a própria densidade do alumínio: 2,70 g/ml. A seguir, a Tabela 19 relaciona os valores de densificação com os ciclos de sinterização aos quais as peças foram submetidas. Na sequência, serão analisados e discutidos os resultados encontrados para a densidade de sinterização e a densificação das amostras em função dos ciclos de sinterização e das proporções iniciais de alumínio-PLA.

Tabela 19 - Características de sinterização e densificação

Peça	Proporção inicial Al-PLA (%)	Atmosfera	Tempo (horas)	Densidade verde real (g/ml)	Densidade de sinterização (g/ml)	Densificação (%)
155	55/45%	Nitrogênio	6	1,2824	X	X
355	55/45%	Nitrogênio	9	1,3431	X	X
455	55/45%	Nitrogênio	12	1,2409	1,2502	0,63%
555	55/45%	Argônio	9	1,3094	1,3876	5,63%
360	60/40%	Argônio	9	1,3342	1,3454	0,81%
165	65/35%	Nitrogênio	9	1,3343	1,4732	10,17%
365	65/35%	Argônio	9	1,3385	1,5091	12,53%
370	70/30%	Argônio	9	1,1737	1,5172	22,51%

Fonte: Próprio autor

A maior densidade de sinterização ocorre para uma amostra com proporção inicial de alumínio-PLA de 70/30% (1,5172 g/ml), enquanto a menor ocorre para uma de 55/45% (1,2502 g/ml), sendo o valor médio para as densidades de sinterização igual a 1,4138 g/ml. Através da Tabela 19, é perceptível que existe uma tendência de crescimento da densidade de sinterização em função de uma maior proporção inicial de alumínio na amostra, com exceção da peça 360, que tem densidade de sinterização menor que da peça 555.

Segundo Zhang *et al.* (2017), a sinterização, aliada à densificação, é um tratamento térmico que promove a ligação entre as partículas metálicas, aumentando a densidade final de um componente. Em outras palavras, a densificação mede o ganho percentual de densidade de uma amostra ao comparar suas densidades verde e de sinterização. A peça que sofreu maior densificação foi a 370 (22,51%), ou seja, foi a amostra que apresentou maior aumento percentual de densidade entre as etapas pós-*debinding* e pós-sinterização.

As amostras 155, 355 e 455 (proporção inicial de alumínio-PLA de 55/45%) passaram por ciclos de sinterização em atmosfera de nitrogênio por tempos de 6, 9 e 12 horas, respectivamente. Ao final dos ciclos aos quais foram expostas, as peças 155 e 355 não formaram estrutura de camada estável. Dessa forma, concluiu-se que os ciclos de 6 e 9 horas em atmosfera de nitrogênio foram insuficientes para a sinterização das peças com proporção inicial de 55/45%, gerando amostras finais muito quebradiças.

Por outro lado, a peça 455 apresentou estrutura estável e densificação após etapa de sinterização por 12 horas em nitrogênio. Apesar disso, a densificação ocorrida nesta peça foi muito reduzida (0,63%), o que influenciou para a sua baixa densidade relativa (46,30%). De acordo com Wheat *et al.* (2018), a densificação é modesta durante o estágio inicial de sinterização, tornando-se intensa durante o estágio intermediário. Dessa forma, a densificação de 0,63% indica que a amostra 455 esteve exposta apenas ao estágio inicial de sinterização, não alcançando o estágio intermediário e, conseqüentemente, o estágio final.

Através da análise dos testes de sinterização para as peças 155, 355 e 455 é possível concluir que um maior tempo de sinterização favorece a estruturação e a consolidação das amostras. Apesar disso, os resultados encontrados para as

peças de proporção inicial de 55/45%, sinterizadas em atmosfera de nitrogênio e por tempos de até 12 horas não foram satisfatórios, uma vez que apenas uma das três amostras testadas apresentou densificação e em patamar muito modesto (0,63%).

As peças 555, 360, 365 e 370 foram todas expostas a etapas com tempos iguais de sinterização (9 horas) em atmosfera de argônio. O objetivo desta análise é avaliar a influência das diferentes taxas de alumínio-PLA na qualidade de sinterização das amostras em argônio. Entre estas peças, a 360 foi a que apresentou menor densificação (0,81%). Por outro lado, as amostras 555, 365 e 370 mostraram bons resultados de sinterização, com densificações de, respectivamente, 5,63%, 12,53% e 22,51%.

Dessa forma, com exceção da proporção de 60/40%, que apresentou valor fora da curva esperada, os demais resultados demonstram uma maior densificação quanto maior a quantidade inicial de alumínio na amostra. Assim, pode-se concluir que a taxa inicial de alumínio-PLA de 70/30% (peça 370) é a que demonstrou melhores resultados para o tempo de sinterização empregado.

Na sequência serão comparadas as atmosferas de nitrogênio e de argônio no que diz respeito aos resultados de densificação das amostras. Para tal, serão realizadas duas análises individuais: primeiro comparando as peças 355 e 555 e depois as peças 165 e 365. As amostras 355 e 555 têm a mesma proporção inicial de alumínio-PLA (55/45%) e foram expostas a ciclos térmicos de mesma duração (9 horas). Por outro lado, a peça 355 foi submetida à atmosfera de nitrogênio, enquanto a peça 555 foi exposta à atmosfera de argônio.

Os resultados são claros para estas duas amostras de proporção de 55/45%. A peça 355, submetida ao nitrogênio, não cumpriu com um dos pré-requisitos básicos imposto por este trabalho para a qualidade de sinterização: amostra com estrutura estável ao final do ciclo térmico. Com a peça muito quebradiça, não foi possível realizar o ensaio de Arquimedes, sendo considerada uma densificação nula para a amostra em questão. Em contrapartida, a peça 555, exposta ao argônio, apresenta estrutura estável e taxa de densificação de 5,63%.

As amostras 165 e 365 têm a mesma proporção inicial de alumínio-PLA (65/35%) e foram submetidas a tempos idênticos de sinterização (9 horas). Apesar disso, a amostra 165 foi exposta à atmosfera de nitrogênio, enquanto a amostra

365 foi sujeita à atmosfera de argônio. Ambas as peças mantiveram estrutura estável após a sinterização, mas a peça 365 demonstrou uma maior densificação. Tendo densidades verdes praticamente idênticas, a diferença primordial entre as peças 165 e 365 foi a maior densidade de sinterização alcançada pela amostra exposta à atmosfera de argônio.

A peça 365 atingiu uma densidade de sinterização de 1,5091 g/ml, enquanto a peça 165 alcançou 1,4732 g/ml. Em função disso, a amostra 365 sofreu uma densificação 2,36% maior que a amostra 165. Nos dois casos avaliados (proporções iniciais de 55/45% e 65/35%), os valores demonstrados e discutidos indicam que a atmosfera de argônio é mais favorável à densificação das amostras, contribuindo mais para a sinterização quando comparada à atmosfera de nitrogênio, contrariando, inicialmente, os resultados de Schaffer e Hall (2002).

A partir destes dados, foi decidido investigar a qualidade de ambas as atmosferas protetoras utilizadas. Levando em consideração que a eficiência destas atmosferas depende da capacidade dos equipamentos empregados, os fornos foram colocados novamente em atividade e tiveram seus funcionamentos observados detalhadamente.

Durante o funcionamento do forno EDG com atmosfera de nitrogênio notou-se possíveis pontos de entrada de oxigênio no sistema. Foi observado desgaste nos dispositivos de vedação do forno EDG, o que poderia ocasionar infiltração de oxigênio, gás que, segundo Schaffer *et al.* (2006), dificulta o processo de sinterização do alumínio. Em contrapartida, o forno INTI com atmosfera de argônio não apresentou qualquer problema visível que pudesse gerar contaminação de sua atmosfera protetora, estando todas as suas vedações bem conservadas.

Um teste foi então realizado para a confirmação da entrada de oxigênio durante a sinterização no forno EDG. Uma peça lixada de aço SAE 1010 passou por uma etapa térmica semelhante ao das amostras sinterizadas no equipamento. Após o final do ciclo em atmosfera de nitrogênio, a peça de aço SAE 1010 apresentou oxidação considerável, indicando que a atmosfera controlada do forno EDG não possui a eficiência desejada.

A Figura 33 demonstra a peça de aço SAE 1010 após o ciclo térmico em nitrogênio no forno EDG. Na sequência, a Figura 34 exhibe parte da peça de aço SAE 1010 aumentada através de microscopia óptica. É notável, através das

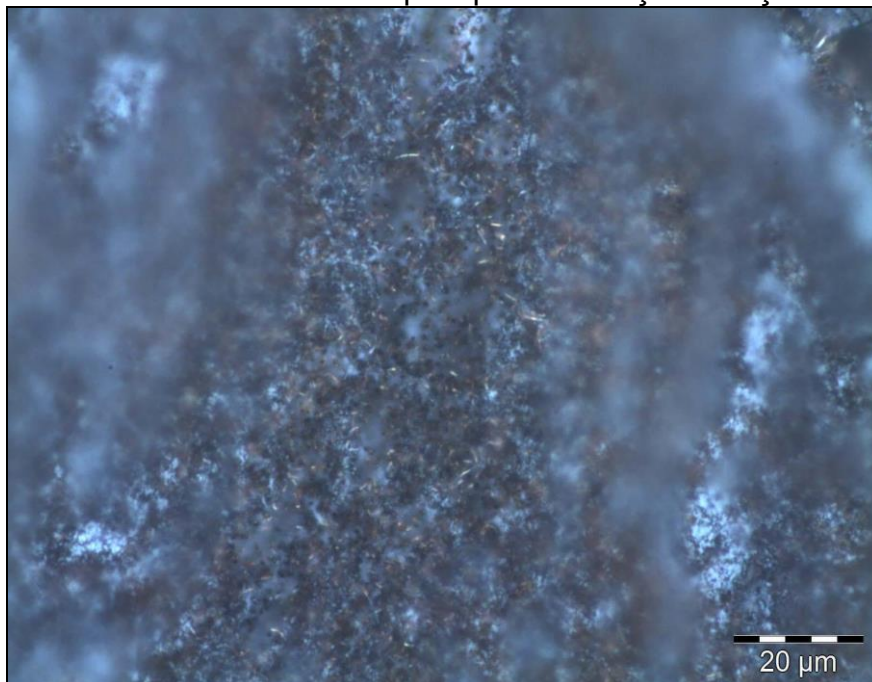
imagens, a formação de óxido na superfície da peça utilizada para o teste de qualidade da atmosfera de nitrogênio. Esta oxidação confirma a entrada de oxigênio na câmara do forno EDG, contaminando a atmosfera protetora e dificultando a sinterização.

Figura 33 - Aço SAE 1010: teste de qualidade da atmosfera de nitrogênio



Fonte: Próprio autor

Figura 34 - Análise em microscópio óptico: oxidação do aço SAE 1010



Fonte: Próprio autor

Estas observações demonstram que as amostras sinterizadas em nitrogênio não alcançaram seus melhores resultados possíveis, uma vez que a contaminação por oxigênio da atmosfera protetora ocasionou a formação de óxido de alumínio durante o ciclo térmico. De acordo com Fuentes *et al.* (2011), a presença de alumina inibe a sinterização, uma vez que prejudica o fluxo de material e a consolidação de pescoços entre as partículas metálicas.

Além disso, segundo Schaffer *et al.* (2006), a atmosfera de nitrogênio é muito efetiva para a ocorrência de densificação do alumínio, uma vez que a formação de nitreto de alumínio reduz a pressão nos poros existentes, facilitando o preenchimento dos vazios durante a sinterização. Apesar de todas estas informações, não é possível afirmar que as amostras sinterizadas em nitrogênio teriam resultados melhores que as sinterizadas em argônio caso a primeira atmosfera citada não tivesse sofrido contaminação por oxigênio.

Porém, não há como ignorar a probabilidade de que a atmosfera de argônio tenha sido mais efetiva apenas em função de sua não contaminação por oxigênio, isto graças ao bom funcionamento do forno INTI. Em suma, neste trabalho, a atmosfera de argônio realmente apresentou os melhores resultados para a densificação das amostras sinterizadas, com a ressalva de que a atmosfera de nitrogênio sofreu contaminação por oxigênio durante os ciclos térmicos no forno EDG. Justamente esta ressalva impede que os resultados de Schaffer e Hall (2002) sejam contrariados definitivamente.

Em seguida, aspectos da sinterização das amostras continuarão sendo apresentados e discutidos. Uma das características tipicamente avaliadas nas peças sinterizadas é a porosidade. Através das equações 4, 6 e 7 foi possível calcular, respectivamente, as porosidades aberta, fechada e total para as amostras analisadas. Estes resultados são exibidos na Tabela 20. Na sequência, a Tabela 21 apresenta as porosidades médias para cada proporção de alumínio-PLA (SCHAFFER e HALL, 2002; VERLEE *et al.*, 2012; AMELI *et al.*, 2013; TERRIS *et al.*, 2019).

Tabela 20 - Porosidades

Peça	Porosidade efetiva (aberta) (%)	Porosidade fechada (%)	Porosidade total (%)
455	52,18%	1,52%	53,70%
555	44,96%	3,64%	48,61%
360	31,91%	18,26%	50,17%
165	39,16%	6,28%	45,44%
365	38,62%	5,49%	44,11%
370	37,99%	5,82%	43,81%

Fonte: Próprio autor

Tabela 21 - Porosidades médias para as proporções de alumínio-PLA

Proporção inicial de alumínio-PLA (%)	Porosidade efetiva média (%)	Porosidade fechada média (%)	Porosidade total média (%)
55/45%	48,57%	2,58%	51,16%
60/40%	31,91%	18,26%	50,17%
65/35%	38,89%	5,89%	44,78%
70/30%	37,99%	5,82%	43,81%

Fonte: Próprio autor

A porosidade total média para as amostras é alta e tem valor igual a 47,64%. A porosidade mínima ocorreu para a peça com proporção inicial de alumínio-PLA de 70/30% e a máxima para uma das amostras de proporção preliminar de 55/45% (455). Ao considerar as porosidades totais médias para cada uma das proporções, é possível verificar o decréscimo da porosidade total com o aumento da quantidade inicial de alumínio nas peças.

Os valores de porosidade fechada são relativamente pequenos para todas as amostras, com exceção da peça 360 (18,26%). No que diz respeito à porosidade efetiva (aberta), também existe uma tendência de diminuição dos valores com o aumento do volume inicial de alumínio nas amostras, sendo a porosidade efetiva média igual a 40,80%. De forma inesperada, a peça 360 apresentou uma porosidade efetiva muito abaixo da média; porém, a porosidade total desta amostra manteve-se dentro do aguardado, uma vez que sua alta porosidade fechada compensou os baixos valores para os poros abertos.

De acordo com Terris *et al.* (2019), a existência de porosidades abertas pode dificultar a precisão do ensaio de Arquimedes. Além disso, a possibilidade da

presença de bolhas internas (não visíveis) no momento das medições não pode ser descartada, o que, segundo Spierings *et al.* (2011), pode induzir a valores de densidade menores do que os reais. Estes são dois aspectos relevantes que podem ter adicionado imprecisões aos resultados de porosidade.

Como já abordado, quanto maiores as partículas de pó utilizados, maiores tendem a ser as porosidades finais das peças, limitando-as para determinados usos. Para alcançar menores porosidades, é indicado o emprego de pós de tamanhos de partícula menores que 20 μm . Apesar disso, as partículas de pó de alumínio utilizadas como matéria-prima neste trabalho são, em geral, consideravelmente maiores que 20 μm , fator que certamente favoreceu a formação de grandes porosidades nas amostras (ZIAEE e CRANE, 2019).

Como já mencionado, a rota de produção de amostras desenvolvida por este trabalho inspira-se no método *Binder Jetting*. Segundo Wheat *et al.* (2018), as peças fabricadas por esse método de MAM apresentam uma inerente relação com a porosidade. Como esperado, os resultados de porosidade total das amostras produzidas são altos, variando entre 43,81% e 53,70%. De acordo com Gokuldoss *et al.* (2017), os níveis de porosidade dos componentes fabricados por *Binder Jetting* impedem as suas utilizações em determinadas aplicações estruturais.

Apesar disso, segundo Wheat *et al.* (2018), existem áreas de aplicação em que a porosidade é em muitos casos uma característica necessária, tais como a médica, a odontológica e a de materiais de filtragem. Por exemplo, alguns implantes médicos requerem estruturas porosas, tornando o método *Binder Jetting* uma alternativa viável para esse mercado. Dessa forma, as amostras fabricadas através deste trabalho, apesar de consideravelmente porosas, possuem propriedades desejáveis para determinadas funcionalidades industriais.

As porosidades totais, demonstradas na Tabela 20, são as porosidades finais das amostras, ou seja, os volumes de vazios das peças após o término dos ciclos de sinterização. Por outro lado, as porosidades iniciais são as porosidades das amostras pós-*debinding*, que podem ser calculadas através da soma dos volumes percentuais de ar e de PLA apresentados na Tabela 15. Sabe-se que a densificação é a diminuição percentual entre as porosidades inicial e final e ocorre quando há contração de volume da amostra. A seguir, a Tabela 22 exhibe os resultados encontrados para estas grandezas que se relacionam.

Tabela 22 - Porosidade e densificação

Peça	Porosidade inicial (%)	Porosidade final (%)	Densificação (%)
455	54,04%	53,70%	0,63%
555	51,50%	48,61%	5,63%
360	50,58%	50,17%	0,81%
165	50,58%	45,44%	10,17%
365	50,43%	44,11%	12,53%
370	56,53%	43,81%	22,51%

Fonte: Próprio autor

As porosidades iniciais apresentaram menores variações de valores entre si quando comparadas às porosidades finais. Dessa forma, a porosidade final foi a grandeza mais decisiva para a determinação da densificação. Essa relação fica clara na Tabela 22, em que o crescimento dos valores de densificação acompanha a queda da porosidade final para as amostras analisadas. Sendo assim, neste trabalho, uma menor porosidade final indica diretamente uma maior densificação da amostra durante o processo de sinterização.

Apesar de possuir a maior porosidade pós-*debinding*, a taxa inicial de alumínio-PLA de 70/30% foi a que demonstrou menor porosidade final (43,81%) e maior densificação (22,51%) entre todas as proporções testadas. Dessa forma, a peça 370 foi a que entregou melhores resultados de sinterização no que diz respeito aos aspectos de porosidade final e densificação.

Os volumes finais das peças sinterizadas também foram calculados. Estes valores foram definidos através da divisão entre a massa seca e a densidade de sinterização para cada amostra. A seguir, a Tabela 23 apresenta os valores para os volumes finais pós-sinterização.

Tabela 23 - Volume final das amostras sinterizadas

Peça	Massa seca (g)	Densidade de sinterização (g/ml)	Volume final (ml)
455	0,8654	1,2502	0,6922
555	0,8894	1,3876	0,6410
360	1,1148	1,3454	0,8286
165	1,3201	1,4732	0,8961
365	1,2916	1,5091	0,8559
370	1,4435	1,5172	0,9514

Fonte: Próprio autor

Como esperado, quanto maior a quantidade inicial de alumínio, maior é o volume final da amostra sinterizada, uma vez que as peças finais são compostas totalmente por material metálico. Além disso, para uma mesma proporção inicial de alumínio-PLA, quanto maior a densidade de sinterização, menor é o volume final da amostra.

A partir de seu volume final e de sua porosidade efetiva é possível calcular, através da equação 4 adaptada, o volume de poros abertos existente em uma peça. Além disso, esta grandeza também pode ser calculada, utilizando outras variáveis, por meio da equação 5. A seguir, a Tabela 24 demonstra os volumes efetivos dos poros presentes nas amostras após a sinterização. É importante ressaltar que a porosidade efetiva (aberta) não leva em consideração os aspectos de porosidade fechada (VERLEE *et al.*, 2012; AMELI *et al.*, 2013).

Tabela 24 - Volume efetivo dos poros

Peça	Volume final (ml)	Porosidade efetiva (aberta) (%)	Volume efetivo dos poros (ml)
455	0,6922	52,18%	0,3612
555	0,6410	44,96%	0,2882
360	0,8286	31,91%	0,2645
165	0,8961	39,16%	0,3509
365	0,8559	38,62%	0,3305
370	0,9514	37,99%	0,3615

Fonte: Próprio autor

Os valores para os volumes efetivos dos poros não devem ser analisados individualmente, mas sim em comparação com os volumes totais pós-sinterização, ou seja, a avaliação deve ocorrer a partir do percentual de volume ocupado pelos poros abertos na amostra sinterizada. Sendo assim, esta análise já foi realizada através da discussão dos dados da Tabela 20 e da Tabela 21, em que foram avaliados os percentuais de porosidade efetiva presentes nas amostras.

Uma das características principais que acompanha a densificação das peças sinterizadas é a contração de volume, também conhecida como *shrinkage*. Essa grandeza foi calculada através da aplicação das equações 8 e 9. Os volumes iniciais (pós-*debinding*) foram demonstrados na Tabela 9 e os volumes finais (pós-sinterização) foram apresentados na Tabela 23. Na sequência, a Tabela 25 exhibe os resultados para a contração de volume das amostras na sinterização (SAMES *et al.*, 2016; ZIAEE e CRANE, 2019).

Tabela 25 - Contração de volume na sinterização

Peça	Volume inicial (ml)	Volume final (ml)	Contração de volume (%)
455	0,7139	0,6922	3,04%
555	0,6859	0,6410	6,55%
360	0,8399	0,8286	1,34%
165	0,9939	0,8961	9,84%
365	0,9659	0,8559	11,39%
370	1,2318	0,9514	22,76%

Fonte: Próprio autor

As contrações de volume médias para as proporções iniciais de alumínio-PLA de 55/45%, 60/40%, 65/35% e 70/30% foram de 4,80%, 1,34%, 10,62% e 22,76%, respectivamente. Há uma tendência de aumento no *shrinkage* quanto maior é a porção de alumínio na proporção inicial de metal-ligante, seguindo, assim, o mesmo padrão observado para os valores de densificação. Apesar disso, para ambas as grandezas citadas, a peça 360 se comporta como exceção aos modelos descritos.

Os valores de *shrinkage* normalmente ficam entre 15% e 20%. As amostras que alcançaram os valores mais próximos desta faixa foram a 365 e a 370

(11,39% e 22,76%, respectivamente). Peças produzidas a partir de pós não compactados demandam grandes contrações para alcançarem bons níveis de densificação, dificultando o controle dimensional pós-sinterização. Dessa forma, a retração de volume de 22,76% da peça 370 pode configurar um obstáculo em seu processo de fabricação, devido à considerável variação dimensional entre suas etapas produtivas (VERLEE *et al.*, 2013; ZIAEE e CRANE, 2019).

No estágio inicial de sinterização ocorrem contrações de volume de até 3% e modestas densificações, enquanto o aumento de densificação no estágio intermediário acompanha um maior *shrinkage* das amostras. Sendo assim, a contração de volume de 1,34% da peça 360 indica que ela passou somente pelo estágio inicial de sinterização. Da mesma forma, a peça 455, com *shrinkage* de 3,04%, praticamente não alcançou o estágio intermediário, o que explica a sua densificação de apenas 0,63%. Sabe-se que o principal mecanismo de sinterização em seu estágio inicial é a difusão superficial (WHEAT *et al.*, 2018).

Por outro lado, as peças 555, 165, 365 e 370 atingiram o estágio intermediário de sinterização em seus ciclos térmicos, uma vez que todas elas ultrapassaram consideravelmente o patamar de 3% de contração volumétrica. O principal mecanismo de transporte de massa durante a etapa intermediária de sinterização é a difusão volumétrica. Dessa forma, certamente ocorreu processo difusional volumétrico entre as partículas metálicas nas amostras 555, 165, 365 e 370.

Na etapa intermediária de sinterização, a densidade relativa da peça pode atingir valores de até 92%. Sendo a densidade relativa máxima alcançada igual a 56,19% para a peça 370, pode-se concluir que nenhuma das amostras produzidas atingiu o estágio final de sinterização durante os ciclos térmicos empregados. Este fato corrobora para as altas porosidades existentes nas amostras finais, uma vez que é no estágio final de sinterização em que pode ocorrer o fechamento completo dos poros, aumentando ainda mais a densidade das peças sinterizadas (WHEAT *et al.*, 2018).

Com acesso a todas as informações de sinterização das amostras, é possível concluir que a proporção inicial de alumínio-PLA de 70/30% foi a que apresentou melhores resultados gerais, uma vez que detém as maiores taxas de densificação e, conseqüentemente, de contração de volume entre todas as

proporções testadas. No próximo subcapítulo serão analisados os pescoços de sinterização presentes nas amostras. Segundo Kruth *et al.* (2007), estes pescoços de ligação surgem através de processo difusional, conectando as partículas de pó, e crescem com o passar do tempo.

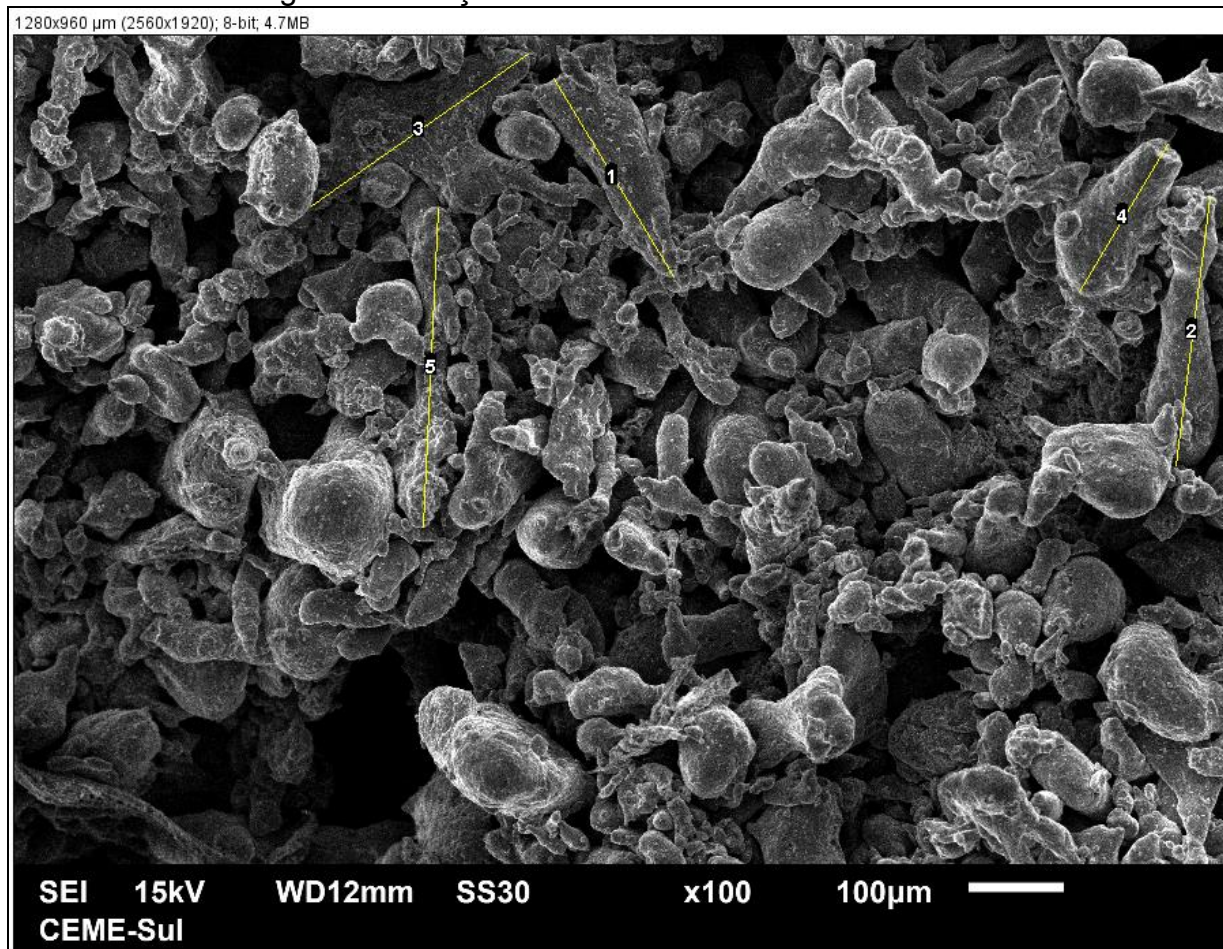
4.5 ANÁLISE DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Neste subcapítulo serão analisadas e discutidas as imagens das seções internas das amostras. As figuras foram obtidas através do MEV (SE) com ampliações de 100 e 500 vezes. Através do uso de programas de avaliação e edição de imagem, foram medidos tamanhos de partículas e identificados pescoços de sinterização nas amostras sinterizadas. A escala aplicada para as medições já foi abordada no subcapítulo 3.4.

O pó de alumínio utilizado como matéria-prima tem tamanhos iniciais de partículas menores que 150 μm . Dessa forma, a existência de partículas maiores que 150 μm nas amostras finais é possível a partir da ligação entre duas ou mais partículas iniciais menores que 150 μm . Este processo indica a ocorrência de sinterização, uma vez que a conexão entre as partículas decorre da formação de pescoços de sinterização durante o ciclo térmico.

A seguir, a Figura 35 exibe uma seção transversal da peça 455 após a sinterização, com uma ampliação de 100 vezes. Entre as partículas maiores que 150 μm , cinco foram identificadas na imagem e os seus comprimentos foram apresentados na Tabela 26. Estas partículas têm comprimentos maiores que 150 μm graças às ligações decorrentes do processo de sinterização da amostra 455.

Figura 35 - Peça 455: aumento de 100x no MEV



Fonte: Próprio autor

Tabela 26 - Comprimentos de partículas da peça 455

Medição	Comprimento (μm)
1	243.3150
2	283.9980
3	277.3950
4	180.4220
5	335.6840

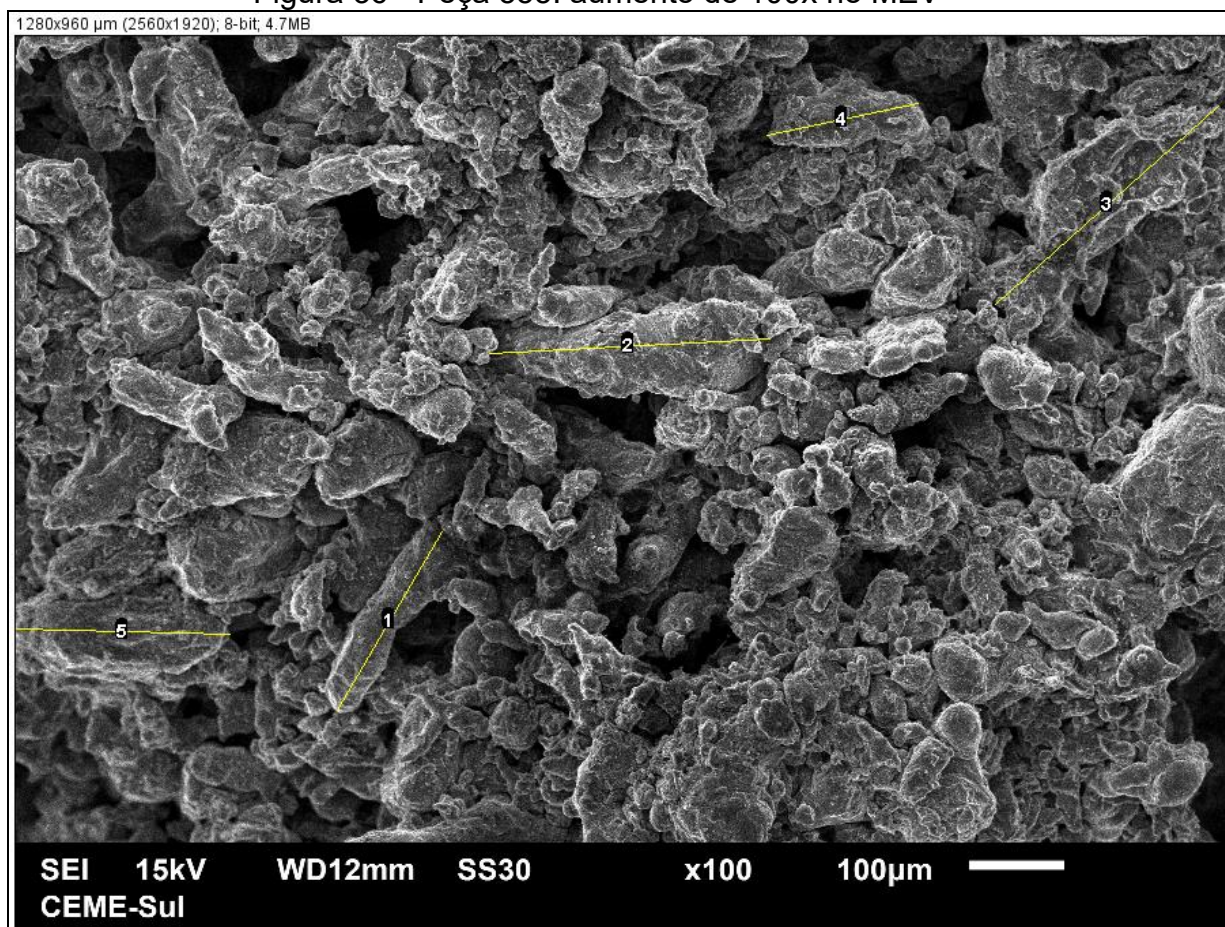
Fonte: Próprio autor

Este procedimento de medição das partículas foi realizado para todas as amostras sinterizadas. O objetivo dele é apenas demonstrar a existência de partículas maiores que 150 μm em uma seção transversal qualquer da peça analisada. É importante ressaltar que não há o propósito de comparar os comprimentos medidos das partículas com as densificações calculadas para cada

amostra sinterizada, uma vez que a primeira grandeza se refere a uma seção específica da peça, enquanto a segunda abrange a amostra em sua totalidade.

Na sequência, a Figura 36 exibe a amostra sinterizada 555 em uma magnificação de 100 vezes. Os comprimentos de cinco partículas maiores que 150 μm foram medidos na seção transversal e os valores da medição foram exibidos na Tabela 27. Estas partículas finais são maiores que 150 μm devido às conexões decorrentes da sinterização da amostra 555.

Figura 36 - Peça 555: aumento de 100x no MEV



Fonte: Próprio autor

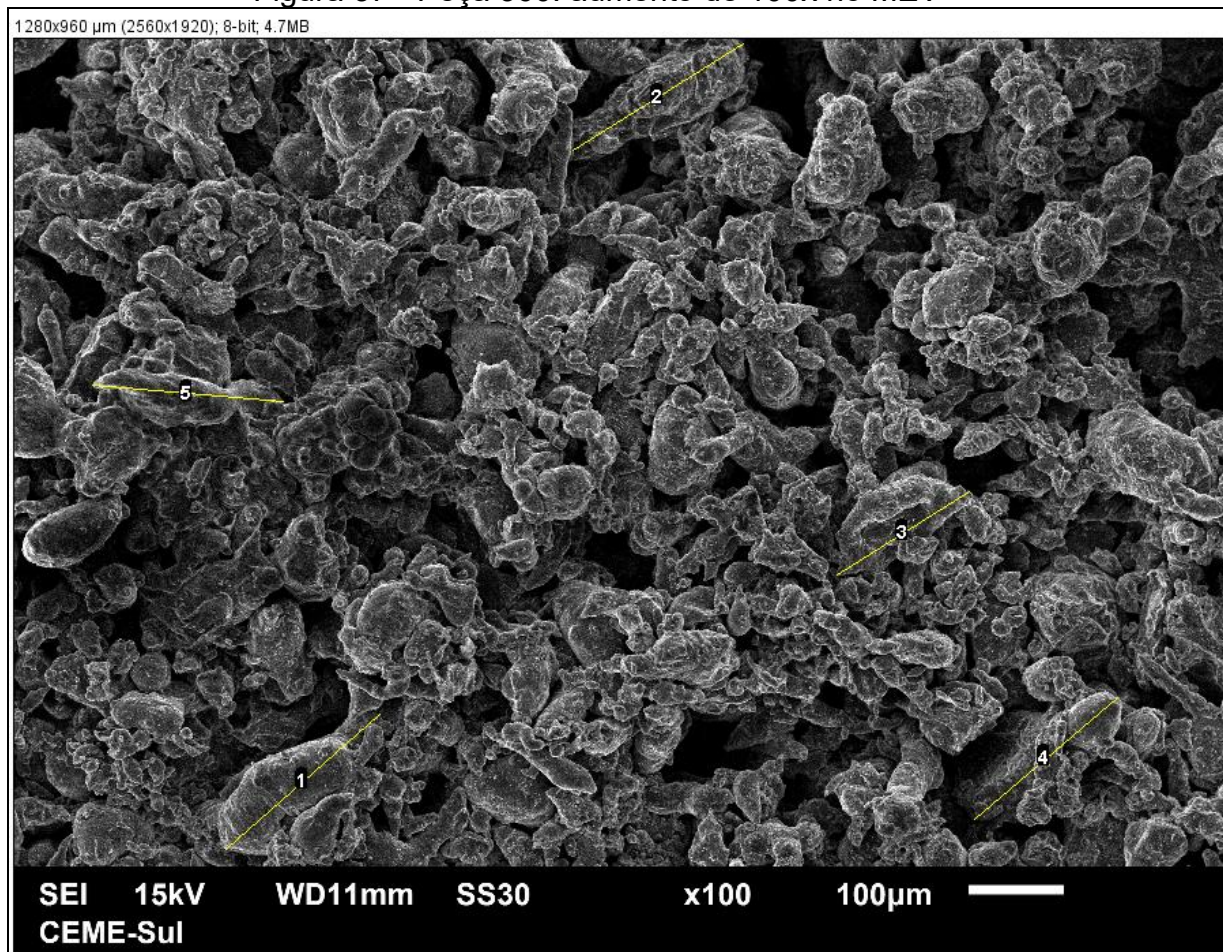
Tabela 27 - Comprimentos de partículas da peça 555

Medição	Comprimento (μm)
1	222.5210
2	295.9600
3	317.6360
4	163.7120
5	224.7470

Fonte: Próprio autor

A seguir, a Figura 37 apresenta a seção de corte da peça 360 após a sinterização, em uma magnificação de 100 vezes. Entre as partículas maiores que 150 μm , cinco delas tiveram seus tamanhos medidos e os valores foram demonstrados na Tabela 28. Os comprimentos maiores que 150 μm evidenciam a sinterização da amostra 360 através da ligação entre suas partículas metálicas.

Figura 37 - Peça 360: aumento de 100x no MEV



Fonte: Próprio autor

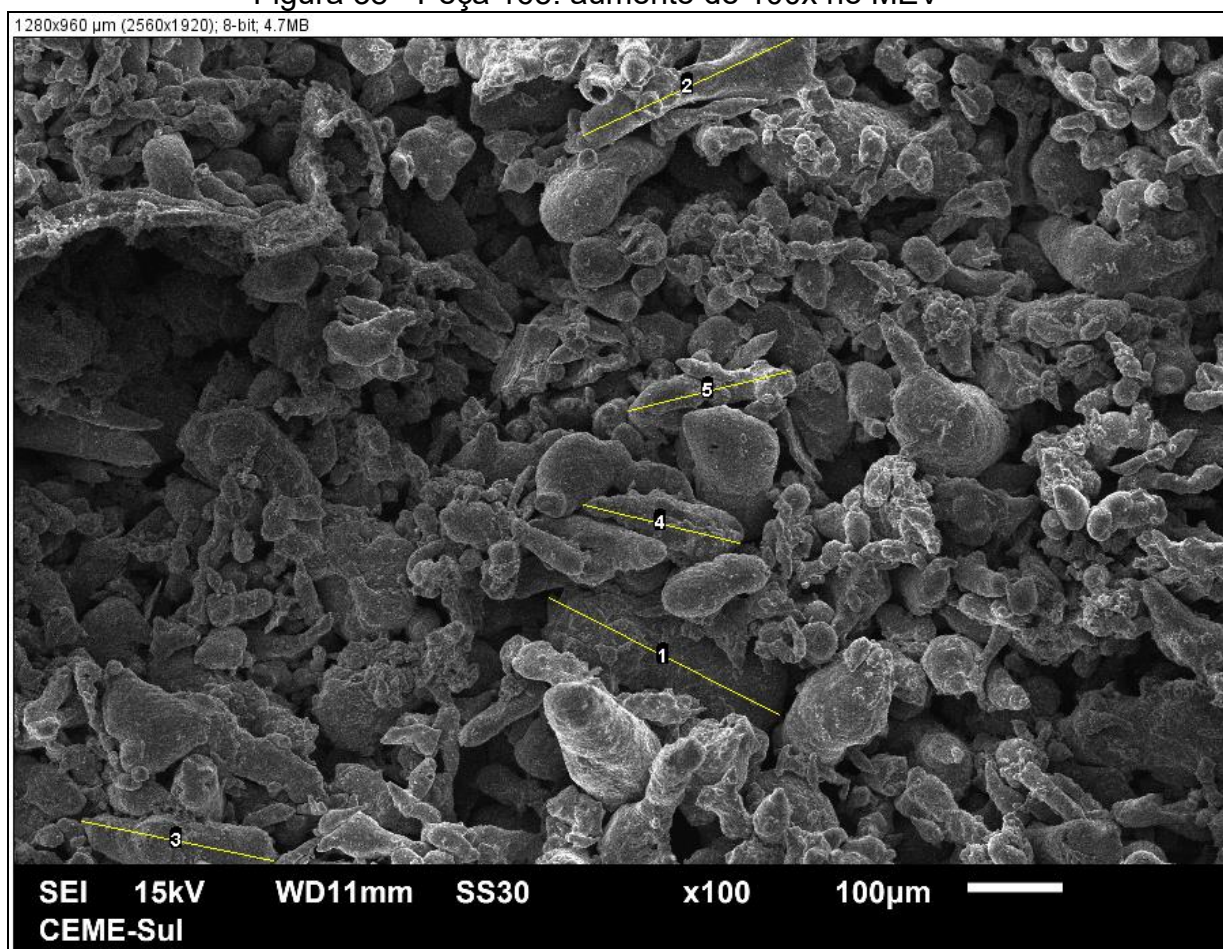
Tabela 28 - Comprimentos de partículas da peça 360

Medição	Comprimento (μm)
1	215.238
2	211.434
3	163.595
4	198.784
5	201.262

Fonte: Próprio autor

Na sequência, a Figura 38 exibe uma seção transversal da amostra 165, com uma magnificação de 100 vezes. Foram medidos, através da imagem, os comprimentos de cinco partículas sinterizadas maiores que 150 μm e os valores foram apresentados na Tabela 29. As ligações entre os pós, formando partículas finais maiores que 150 μm , ocorrem graças ao processo de sinterização da amostra 165.

Figura 38 - Peça 165: aumento de 100x no MEV



Fonte: Próprio autor

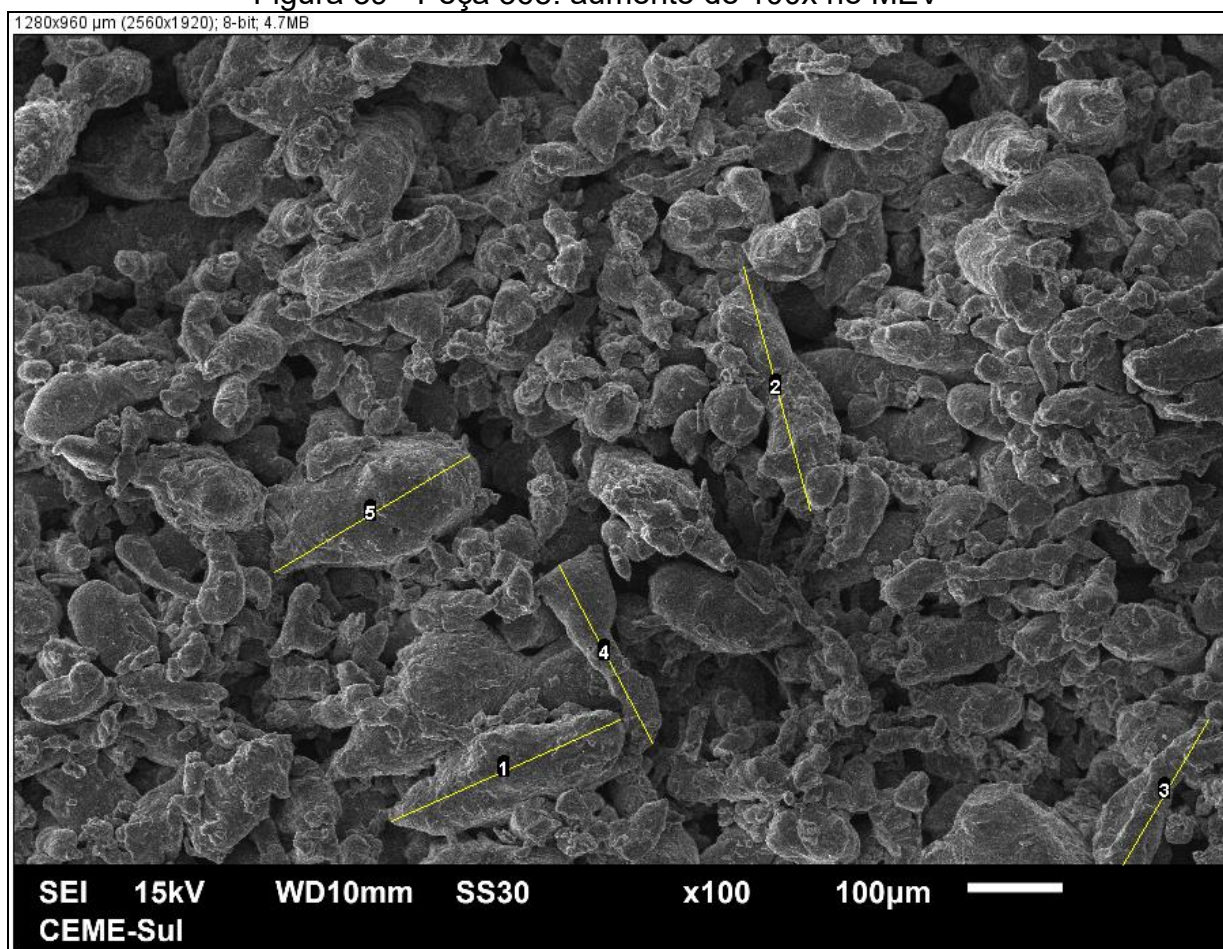
Tabela 29 - Comprimentos de partículas da peça 165

Medição	Comprimento (μm)
1	272.137
2	243.613
3	207.001
4	169.790
5	176.162

Fonte: Próprio autor

A seguir, a Figura 39 demonstra uma seção de corte, com magnificação de 100 vezes, da peça sinterizada 365. Entre as partículas maiores que 150 μm , cinco foram identificadas, tiveram seus tamanhos medidos e os valores são apresentados na Tabela 30. Os comprimentos maiores que 150 μm evidenciam a sinterização da amostra 365 através da ocorrência de ligações entre as partículas durante o ciclo térmico.

Figura 39 - Peça 365: aumento de 100x no MEV



Fonte: Próprio autor

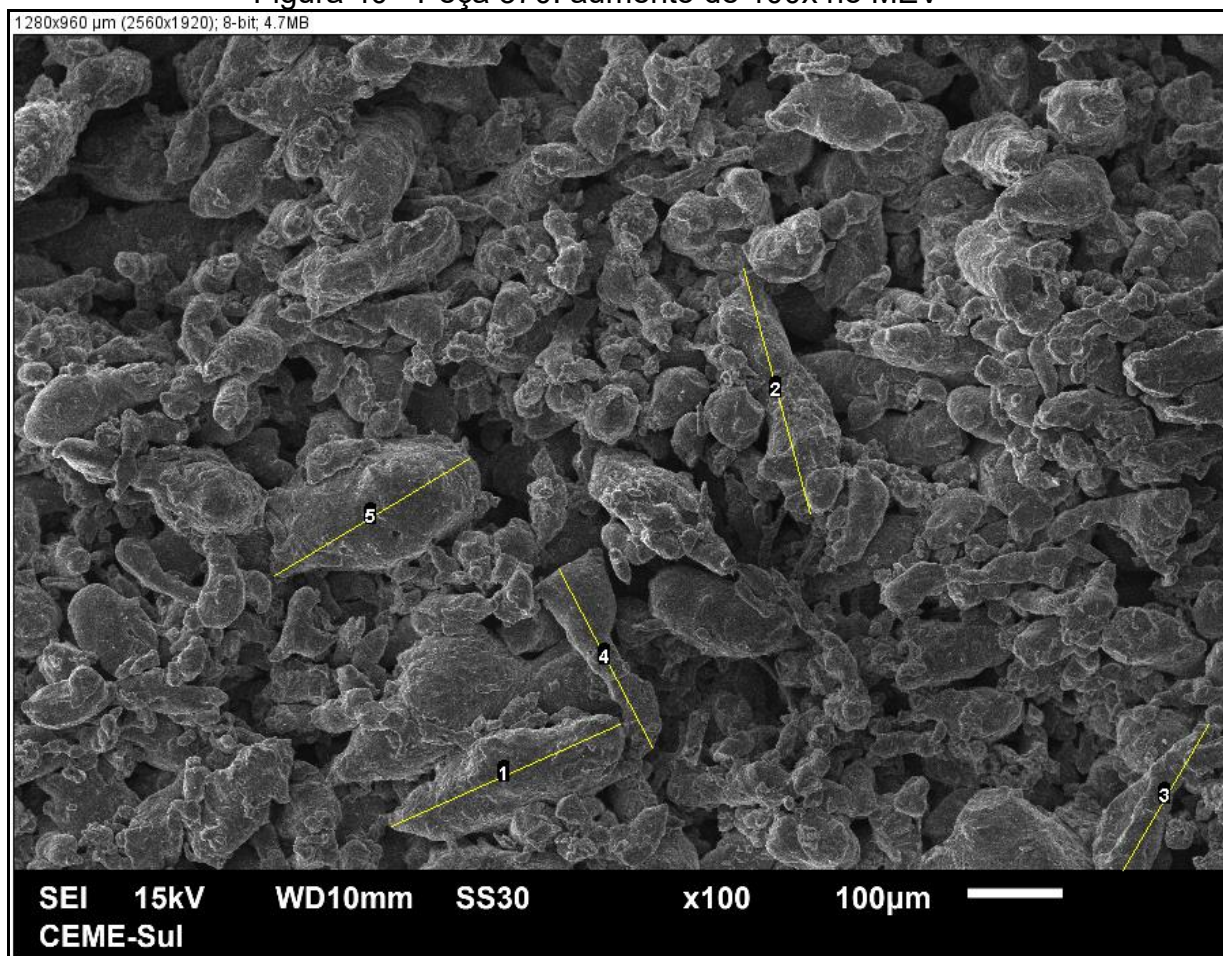
Tabela 30 - Comprimentos de partículas da peça 365

Medição	Comprimento (μm)
1	263.367
2	264.301
3	176.530
4	211.178
5	239.184

Fonte: Próprio autor

A seguir, a Figura 40 exibe uma seção transversal da peça 370 após a sinterização, com uma magnificação de 100 vezes. Foram medidos os tamanhos de cinco partículas sinterizadas e os valores foram apresentados na Tabela 31. Os comprimentos identificados são maiores que 150 μm em razão das ligações entre partículas decorrentes da sinterização da amostra 370.

Figura 40 - Peça 370: aumento de 100x no MEV



Fonte: Próprio autor

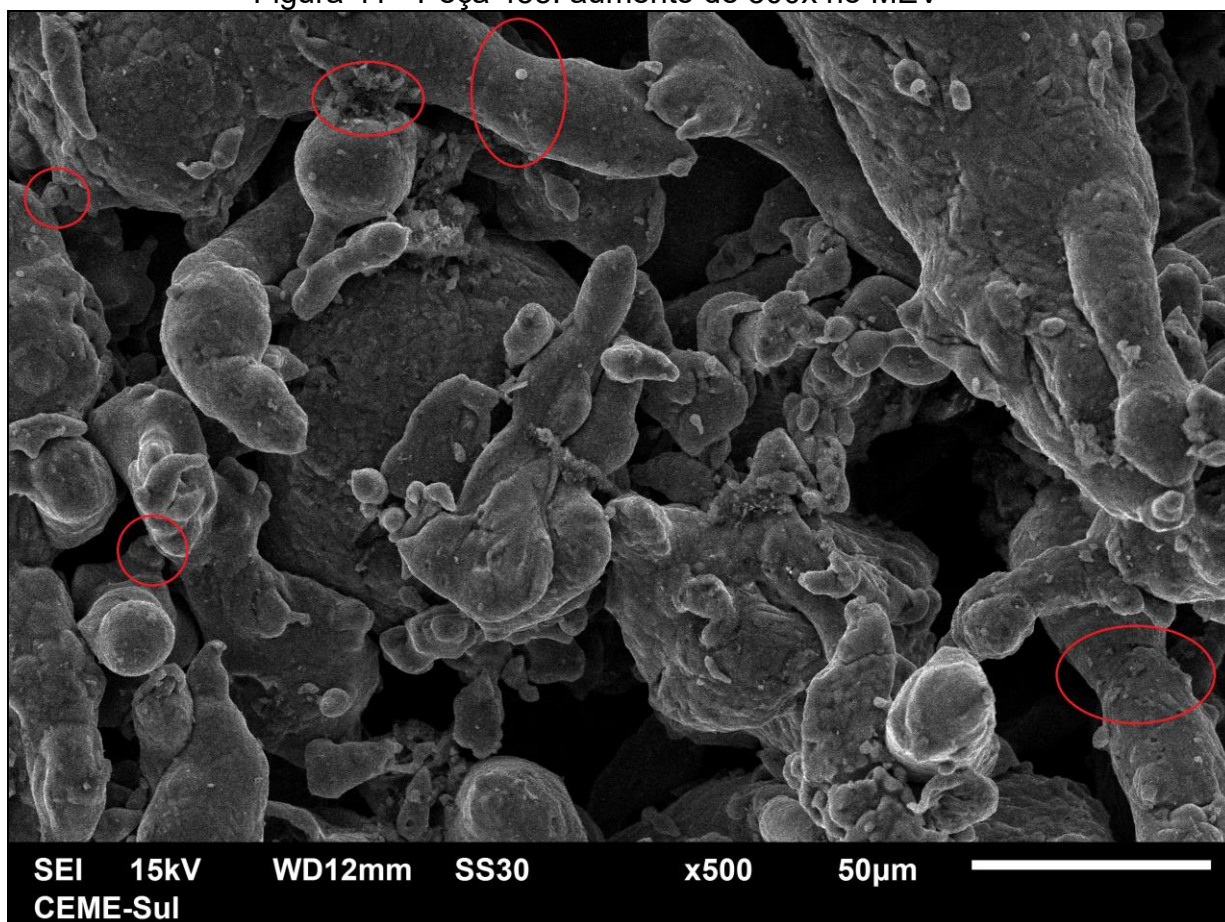
Tabela 31 - Comprimentos de partículas da peça 370

Medição	Comprimento (μm)
1	178.631
2	253.784
3	261.194
4	224.274
5	183.895

Fonte: Próprio autor

Além da identificação de partículas maiores que 150 μm , alguns dos pescoços de sinterização existentes nas amostras também foram detectados. De acordo com Wheat *et al.* (2018), os pescoços de ligação surgem durante a sinterização, permitindo a conexão entre as partículas e, conseqüentemente, aumentando a densidade dos componentes finais. A seguir, a Figura 41 exibe uma imagem do MEV (SE), com magnificação de 500 vezes, em que são identificados pescoços de sinterização que interligam partículas da peça 455.

Figura 41 - Peça 455: aumento de 500x no MEV

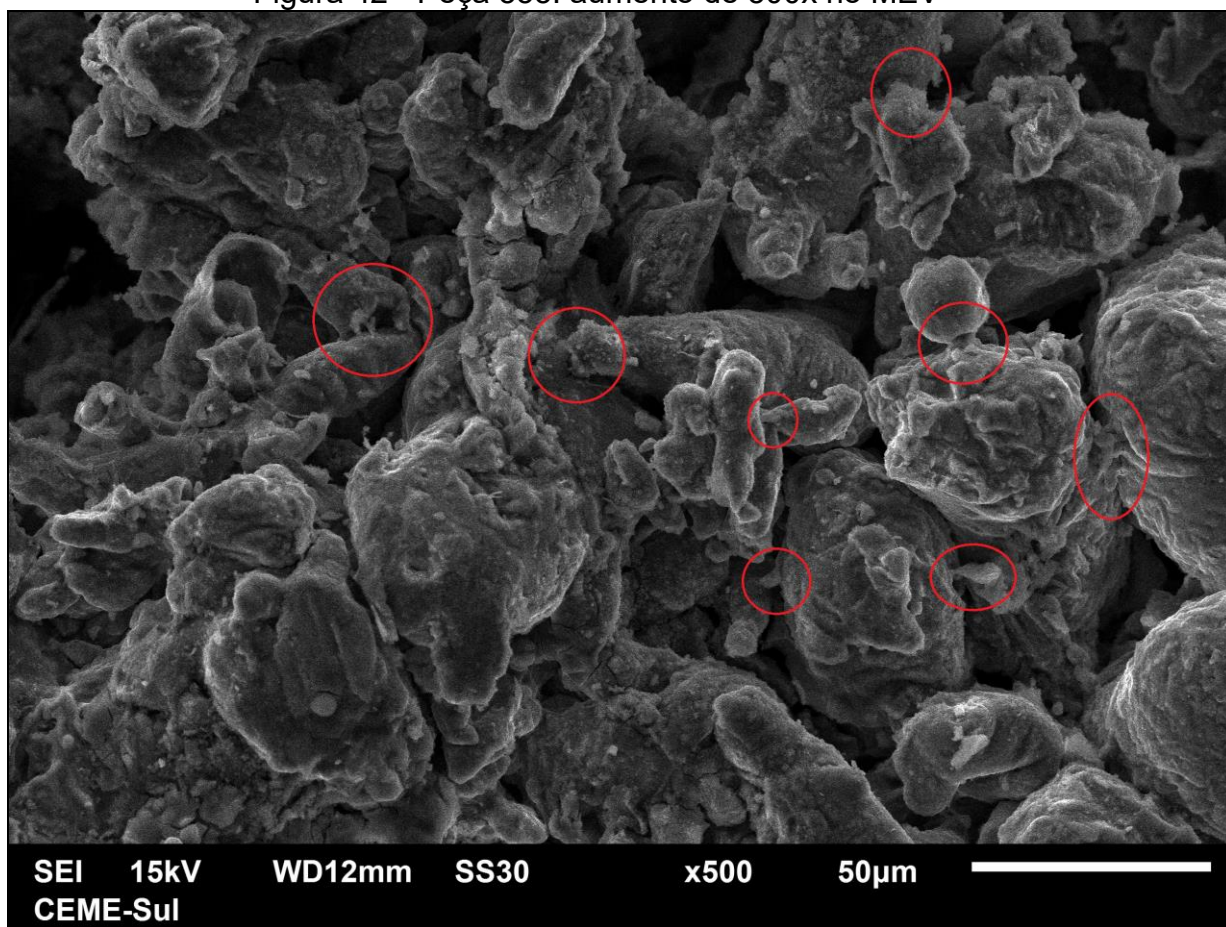


Fonte: Próprio autor

Devido ao seu baixo nível de contração de volume, a amostra 455 não ultrapassou o estágio inicial de sinterização. Apesar disso, foi possível identificar vários pescoços de sinterização ao analisar uma única seção transversal desta peça. Isto acontece porque, de acordo com Wheat *et al.* (2018), mesmo na etapa inicial de sinterização ocorre o deslocamento de matéria da superfície dos pós para a zona de contato entre eles, gerando pescoços de ligação entre as partículas.

Na sequência, a Figura 42 apresenta uma seção de corte da peça 555, com magnificação de 500 vezes e obtida através do MEV (SE). Na imagem, alguns dos pescoços de ligação ocasionados pelo ciclo térmico foram detectados e sinalizados. Como já abordado, a peça 555 alcançou o estágio intermediário de sinterização. Nesta etapa, com o passar do tempo e através da difusão volumétrica, os pescoços de sinterização crescem, tornando o material cada vez mais denso (CHMIELEWSKI *et al.*, 2014; WHEAT *et al.*, 2018).

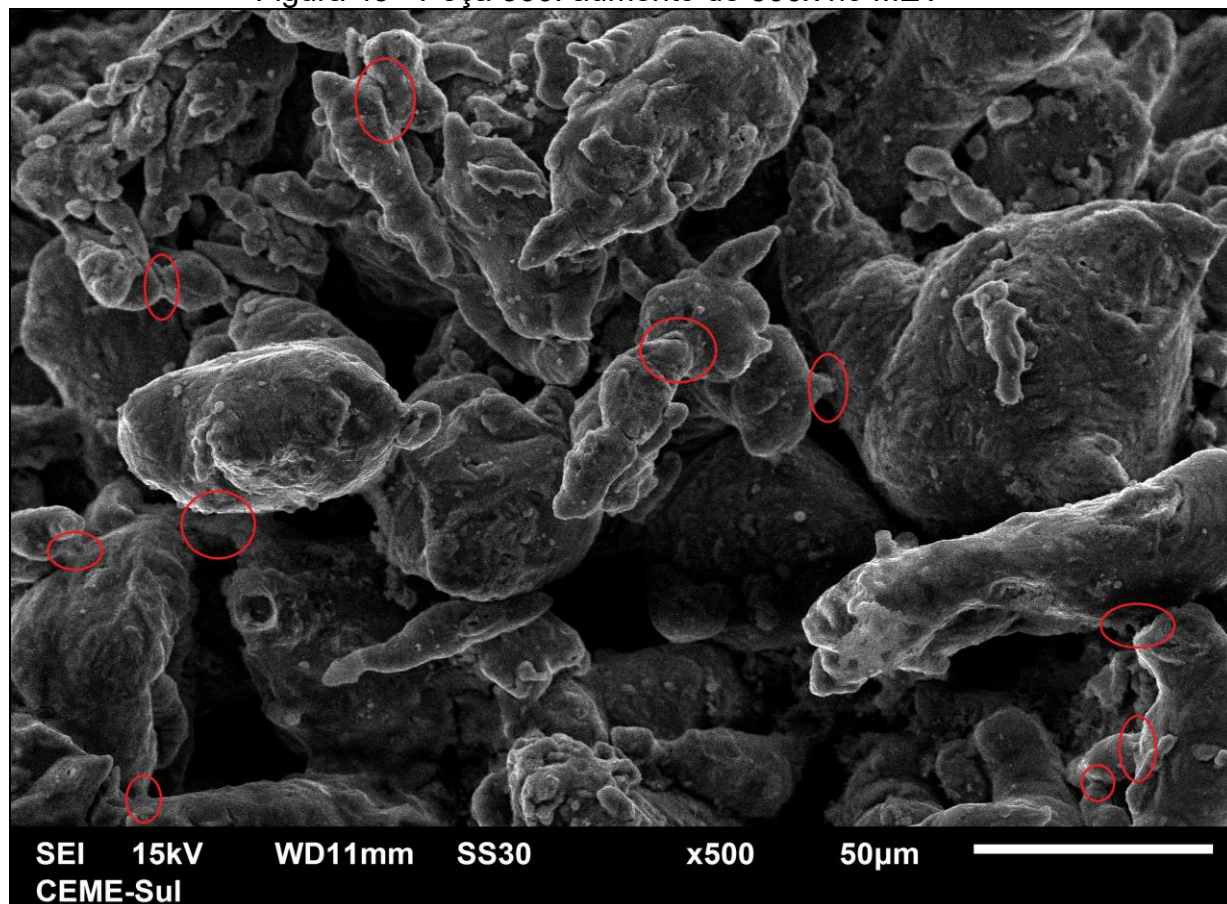
Figura 42 - Peça 555: aumento de 500x no MEV



Fonte: Próprio autor

A seguir, a Figura 43 exibe pescoços de sinterização presentes em uma seção de corte da amostra 360 após a passagem pelo ciclo térmico no forno. Esta imagem foi obtida através do MEV (SE) com magnificação de 500 vezes.

Figura 43 - Peça 360: aumento de 500x no MEV



Fonte: Próprio autor

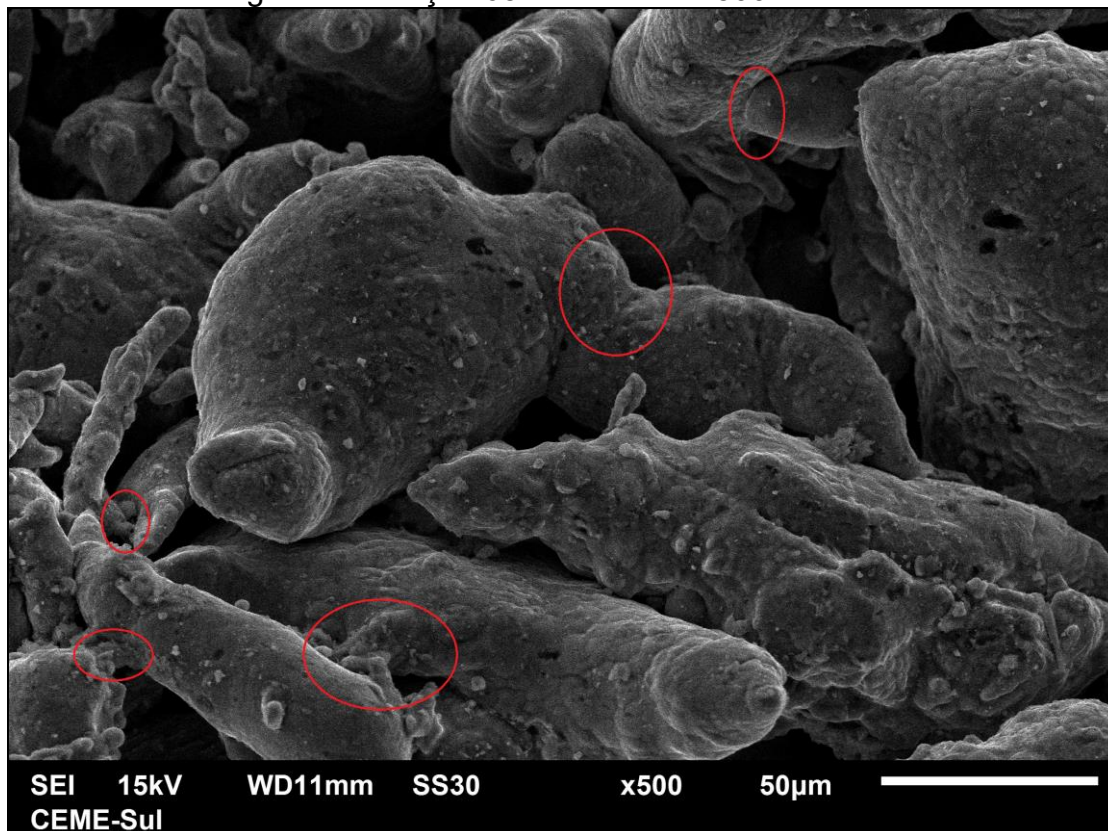
Assim como a amostra 455, a amostra 360 também não alcançou o estágio intermediário de sinterização. Apesar disso, vários pescoços de ligação podem ser identificados na Figura 43. De acordo com Kang (2005), estes pescoços crescem de forma relativamente rápida durante a etapa inicial de sinterização, seja por processo de difusão, transporte de vapor, fluxo plástico ou fluxo viscoso entre as partículas. Este rápido crescimento permite a identificação dos pescoços mesmo em amostras que não ultrapassaram a etapa inicial de sinterização.

As peças 165, 365 e 370 também tiveram alguns de seus pescoços de sinterização identificados. Estas três amostras alcançaram o estágio intermediário de sinterização e obtiveram os melhores resultados de densificação entre todas as peças. De acordo com Ziaee e Crane (2019), o processo difusional, formador dos pescoços durante a sinterização, é capaz de transformar partículas fracamente ligadas em peças finais suficientemente densas.

A seguir, alguns dos pescoços de sinterização presentes nas seções transversais das peças 165, 365 e 370 são identificados com auxílio do MEV (SE),

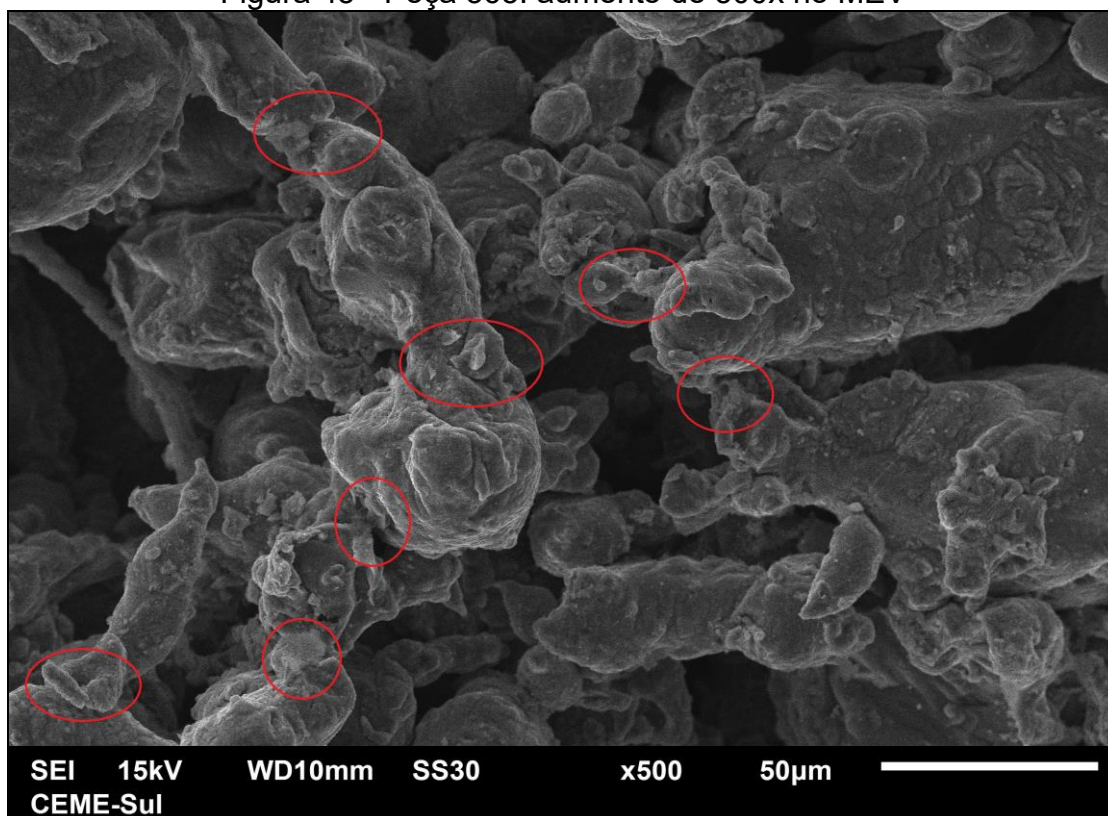
com magnificação de 500 vezes, e exibidos através da Figura 44, da Figura 45 e da Figura 46, respectivamente.

Figura 44 - Peça 165: aumento de 500x no MEV



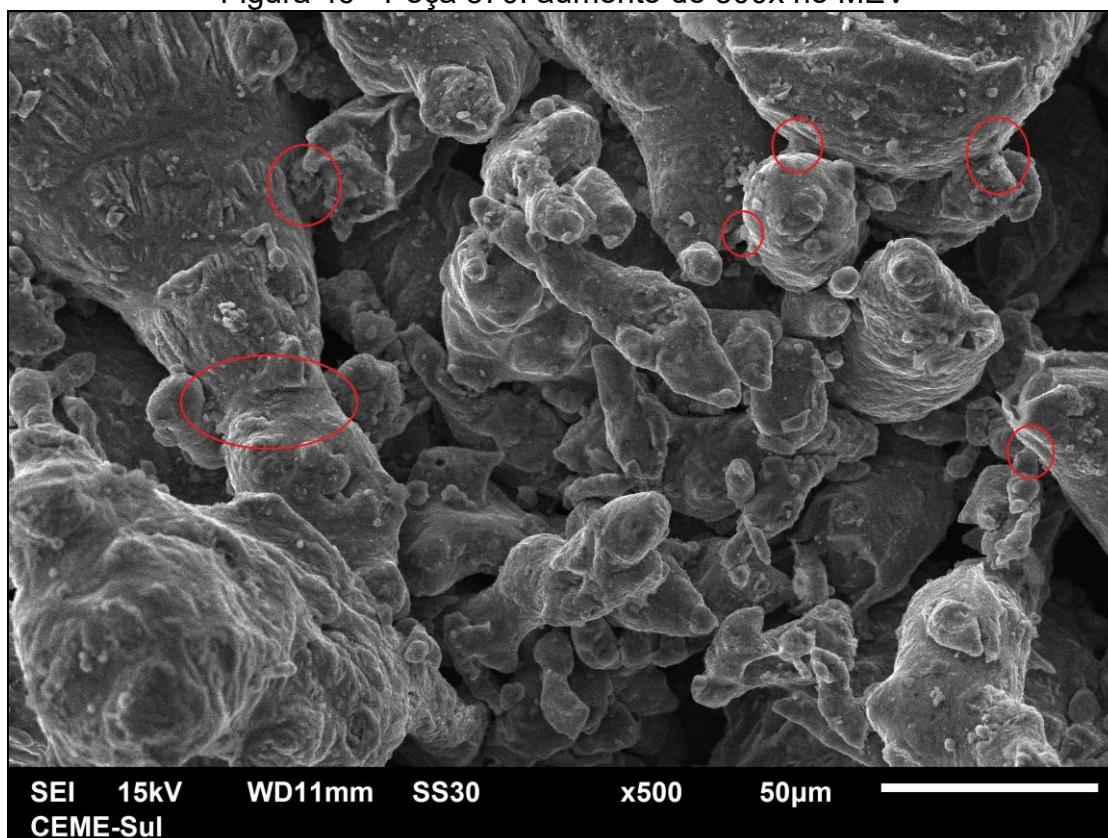
Fonte: Próprio autor

Figura 45 - Peça 365: aumento de 500x no MEV



Fonte: Próprio autor

Figura 46 - Peça 370: aumento de 500x no MEV

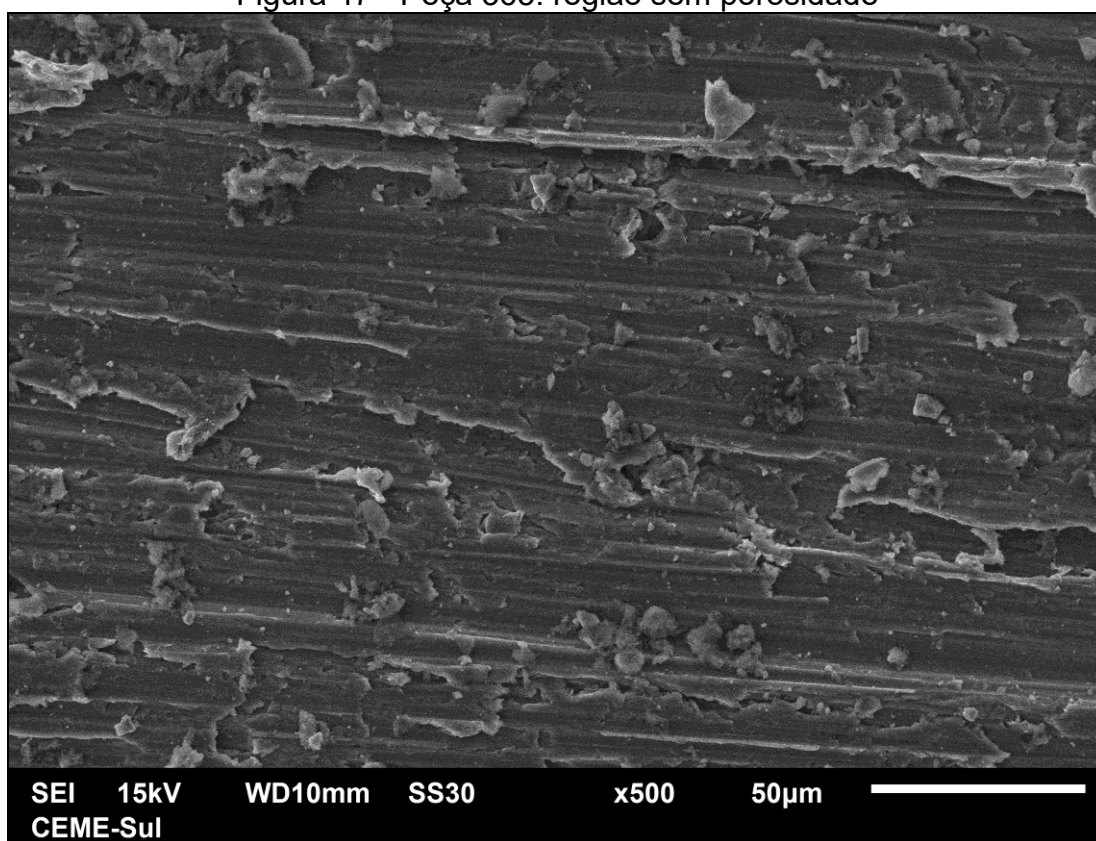


Fonte: Próprio autor

Durante a análise visual das seções transversais das amostras 365 e 370 pós-sinterização foi possível observar pequenas regiões de alumínio polido. Estas regiões, inclusive, podem ser percebidas na Figura 17 deste trabalho. Naturalmente, a área polida foi avaliada através do MEV (SE) para verificação de suas características morfológicas.

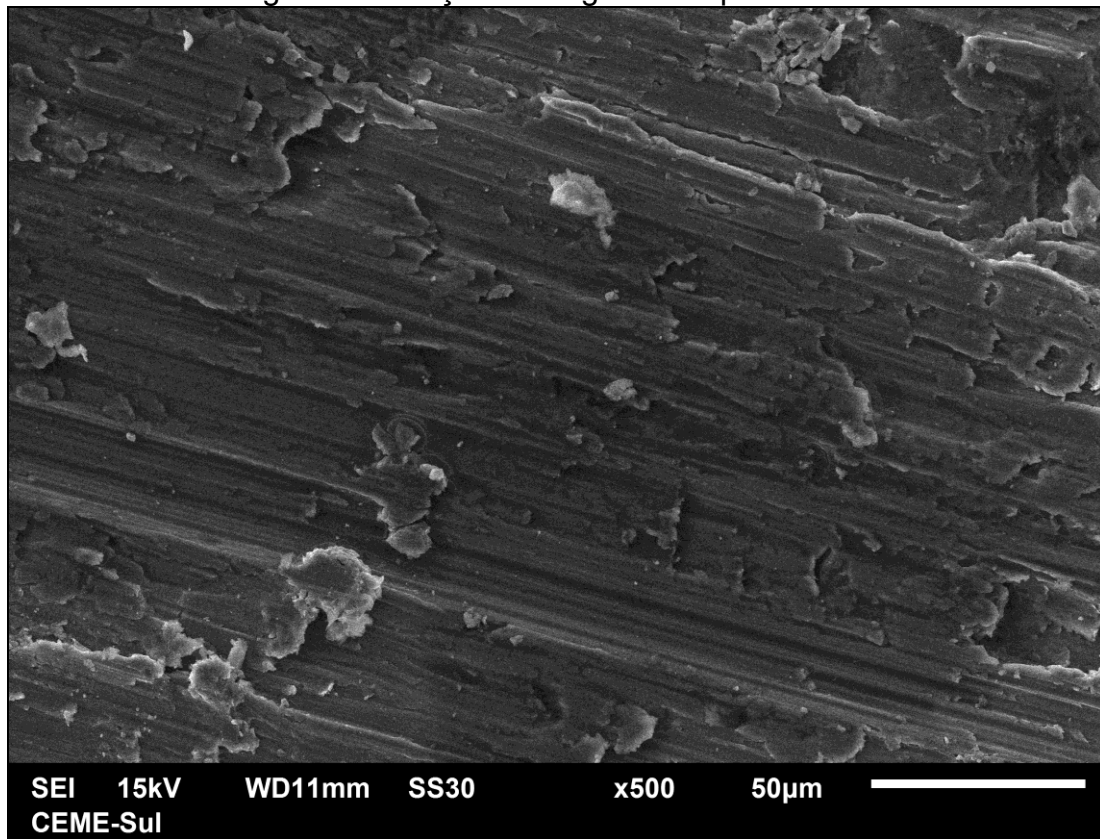
A seguir, a Figura 47 e a Figura 48 exibem partes das regiões polidas das peças sinterizadas 365 e 370, respectivamente. A magnificação de 500 vezes permite observar que não há porosidades presentes nas zonas analisadas. Ao utilizar as escalas das imagens, é possível afirmar que uma área de pelo menos 44000 μm^2 foi totalmente densificada em cada uma das peças mencionadas. Estas amostras foram justamente as que apresentaram os maiores níveis de densificação na sinterização: 12,53% para a 365 e 22,51% para a 370.

Figura 47 - Peça 365: região sem porosidade



Fonte: Próprio autor

Figura 48 - Peça 370: região sem porosidade



Fonte: Próprio autor

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões elaboradas a partir dos resultados alcançados por este trabalho. Inicialmente, conclui-se que o método base desenvolvido para a produção das peças verdes em estufa convencional resistiva é viável, desde que seja aplicada a etapa de mistura quente. Esta etapa mostrou-se indispensável para o alcance de melhores resultados produtivos, visto que possibilitou perdas de massa muito menores na formação das peças verdes.

Em suma, a produção de amostras em estufa resistiva, na temperatura de 210 °C, com a utilização de mistura a quente, é eficiente para todas as proporções de alumínio-PLA testadas neste trabalho (55/45%, 60/40%, 65/35% e 70/30%). Nestas condições, foi possível obter peças verdes com estruturas e geometrias consistentes e pequenas perdas percentuais de massa.

Do ponto de vista da proporção de metal-polímero, foi constatado que quanto maior a quantidade inicial de PLA, menor é a perda percentual de massa na produção das peças verdes. Ou seja, um maior volume inicial de ligante na composição favorece uma melhor aglutinação do pó de alumínio, evitando que as partículas metálicas se soltem da peça verde. Dessa forma, a proporção de alumínio-PLA de 55/45% é a que ostenta o melhor resultado para a produção das peças verdes no que diz respeito ao critério de perda percentual de massa.

As peças verdes foram encaminhadas às etapas de *debinding* e sinterização nos fornos resistivos. Através do ensaio de TGA verificou-se que a saída de ligante ocorre de maneira gradual entre as temperaturas de 325 °C e 400 °C, durante um período de 7,5 minutos, uma vez que a taxa de aquecimento utilizada para os ciclos térmicos foi de 10 °C/minuto. Sendo assim, a etapa de *debinding* ocorre de maneira satisfatória, garantindo que todas as peças sejam totalmente metálicas ao final dos ciclos térmicos.

Das oito amostras que passaram pelos fornos, apenas a 155 e a 355 não apresentaram estrutura final estável, fragmentando-se ao manuseio. Dessa forma, é possível concluir que as etapas de 6 e 9 horas em atmosfera de nitrogênio são insuficientes para a sinterização das peças com proporção de alumínio-PLA de 55/45%. Por outro lado, os demais ciclos térmicos testados são efetivos à

obtenção de estruturas finais estáveis para as proporções de alumínio-PLA utilizadas para cada um deles.

No geral, os resultados alcançados para a sinterização, em atmosfera de nitrogênio, de peças com proporção inicial de 55/45% não foram satisfatórios. Apesar disso, os ciclos adotados para as peças 155, 355 e 455 demonstram que o acréscimo de tempo de sinterização beneficia a estruturação e consolidação das amostras.

No cálculo das densidades verdes notou-se que os valores encontrados eram menores do que os ideais. Verificou-se, então, a existência de um volume de ar nas peças verdes incidente do processo produtivo na estufa. Devido a este acréscimo de vazios, as densidades verdes reais são menores do que as densidades verdes ideais. A partir disso, observou-se que a diferença entre estes valores tende a aumentar quanto maior é a porção inicial de alumínio nas amostras. Devido à não utilização da etapa de compactação, a presença de vazios nas peças verdes era previsível.

Após o ensaio de Arquimedes, constatou-se que há uma tendência de crescimento na densidade de sinterização, na densificação e na contração de volume quanto maior a quantidade inicial de alumínio na proporção de metal-ligante. É importante ressaltar que a peça 360 comportou-se como exceção ao modelo descrito, uma vez que demonstrou valores fora da curva esperada para as grandezas citadas.

Do ponto de vista dos vazios presentes nas amostras sinterizadas, os resultados demonstram que porosidades menores estão associadas às amostras que possuíam maiores volumes de alumínio na proporção inicial de metal-ligante. Dessa forma, a proporção de 70/30% (peça 370) foi a que ostentou a menor porosidade final (43,81%).

Tendo a maior densidade de sinterização entre as amostras, a peça 370 também é detentora da densidade relativa máxima (56,19%). Como já mencionado, segundo com Wheat *et al.* (2018), a densidade relativa de uma peça pode atingir valores de até 92% durante a etapa intermediária de sinterização. Sendo a densidade relativa máxima igual a 56,19%, pode-se concluir que nenhuma das amostras sinterizadas alcançou a etapa final de sinterização.

Do ponto de vista das atmosferas utilizadas para a sinterização, os resultados indicam que a atmosfera de argônio é mais favorável à densificação. É importante destacar que esta atmosfera não sofreu qualquer tipo de contaminação. Por outro lado, observou-se que a atmosfera protetora de nitrogênio foi contaminada por oxigênio durante os ciclos térmicos, fator que estimula a formação de óxido de alumínio nas amostras, dificultando o processo de sinterização.

Sendo assim, as amostras sinterizadas em nitrogênio certamente não alcançaram os melhores resultados possíveis. Mesmo com estas informações, não é possível afirmar que a sinterização em nitrogênio atingiria melhores resultados do que em argônio caso a primeira atmosfera protetora não tivesse sofrido contaminação. Em suma, nas condições deste trabalho, a atmosfera de argônio realmente apresentou os melhores resultados para a densificação das amostras sinterizadas, com a ressalva de que a atmosfera de nitrogênio sofreu infiltração indesejada de oxigênio durante as etapas de sinterização.

As seis amostras que conservaram estrutura estável ao final dos ciclos térmicos tiveram suas seções transversais avaliadas no MEV (SE). Como esperado, as amostras 455, 555, 360, 165, 365 e 370 apresentaram parcela das partículas finais maiores que 150 μm e a formação de pescoços de sinterização em suas seções de corte analisadas, indicando a ocorrência de sinterização através da ligação entre duas ou mais partículas iniciais menores que 150 μm .

Com acesso a todos os dados do trabalho, conclui-se que a proporção de alumínio-PLA de 70/30%, representada pela peça 370, é a que apresenta os melhores resultados gerais de sinterização, visto que ostenta as maiores taxas de densificação e de contração de volume, a maior densidade relativa e a menor porosidade final entre todas as proporções de metal-ligante testadas.

Em conclusão, os resultados alcançados contemplam os objetivos definidos por este trabalho. Inicialmente, um método viável foi desenvolvido para a formação de peças verdes com proporções eficientes da mistura alumínio-PLA em estufas resistivas. Na sequência, amostras metálicas e com estruturas estáveis foram obtidas a partir de etapas de *debinding* e sinterização em fornos resistivos com atmosferas protetoras de nitrogênio e de argônio.

Em seguida, a ocorrência de densificação durante os ciclos térmicos foi avaliada através da aplicação do ensaio de Arquimedes. Observou-se, então, taxas de densificação para as amostras sinterizadas 455, 555, 360, 165, 365 e 370. Além disso, através da análise no MEV (SE), foram identificados pescoços de sinterização em seções transversais de todas estas peças.

Os níveis de porosidade das amostras produzidas foram altos, sendo a porosidade total média igual a 47,64%. Apesar disso, os resultados obtidos por este trabalho são satisfatórios, uma vez que os objetivos foram alcançados. Foi desenvolvida uma rota para obtenção de amostras de alumínio a partir do *debinding* e sinterização de peças inicialmente compostas por alumínio-PLA. Além disso, etapas de compactação não foram aplicadas.

Por fim, apesar dos altos níveis de porosidade limitarem determinadas aplicações, de acordo com Wheat *et al.* (2018), existem setores produtivos, tais como o odontológico e o de materiais de filtragem, em que muitas vezes a porosidade é uma característica necessária às peças. Sendo assim, as amostras fabricadas através deste trabalho, apesar de consideravelmente porosas, possuem propriedades desejáveis para certas funcionalidades industriais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As propostas sugeridas para trabalhos futuros são as seguintes:

- Testar a metodologia desenvolvida utilizando outros materiais, tanto poliméricos quanto metálicos. Do ponto de vista dos metais, recomenda-se o emprego de materiais mais resistentes à corrosão do que o alumínio. Além disso, é possível o uso de diferentes elementos em uma mistura de pós metálicos.
- Buscar meios para aumentar o volume metálico na proporção metal-polímero das peças verdes. A utilização de outros tipos de ligantes e o aperfeiçoamento do método produtivo podem permitir que o patamar metálico de 70% seja ultrapassado.
- Explorar possíveis ciclos de *debinding* catalítico e por imersão em solvente para o PLA.
- Desenvolver um filamento de alumínio-PLA para utilização em impressoras 3D. Os resultados obtidos para as proporções de metal-ligante testadas neste trabalho podem servir como base para a elaboração desta matéria-prima.
- Adaptar uma impressora 3D de filamento para funcionar com a mistura em pó de alumínio-PLA. Neste caso, os pós podem ser combinados em um reservatório aquecido para a fusão do ligante. A mistura pode ser extrudada pelo próprio bocal de impressão, gerando uma peça verde com geometria definida. Um sistema deve ser desenvolvido para que a proporção desejada de metal-ligante seja mantida na alimentação do bocal de impressão. A peça verde produzida na impressora 3D pode então ser encaminhada aos ciclos de *debinding* e sinterização para a obtenção de partes finais totalmente metálicas.
- Abordar os aspectos de resistência mecânica para amostras produzidas através do método desenvolvido neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

As referências bibliográficas foram divididas entre nominais, por estrato, por Qualis e por datas dos artigos. As referências nominais foram organizadas de forma tradicional, em conformidade com a ABNT; as por estrato foram divididas de acordo com o tipo de fonte de pesquisa; as por Qualis foram ordenadas conforme a classificação dos periódicos consultados; e as por data dos artigos foram organizadas de acordo com o ano de publicação dos artigos utilizados.

7.1 REFERÊNCIAS NOMINAIS

AL-QUDSI, A.; KAMMLER, M.; BOUGUECHA, A.; BONK, C.; BEHRENS, B.-A. Comparison between different numerical models of densification during solid-state sintering of pure aluminium powder. **Production Engineering**, Percentil Scopus: 60%, v. 9, p. 11-24, 2015.

AMAN, Y.; GARNIER, V.; DJURADO, E. Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina. **Journal of Materials Science**, Percentil Scopus: 89%, v. 47, p. 5766-5773, 2012.

AMELI, M.; AGNEW, B.; LEUNG, P. S.; NG, B.; SUTCLIFFE, C. J., SINGH, J.; MCGLEN, R. A novel method for manufacturing sintered aluminium heat pipes (SAHP). **Applied Thermal Engineering**, Percentil Scopus: 95%, v. 52, p. 498-504, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B311-13, Standard Test Method for Density of Powder Metallurgy (PM) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B962-13, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ATZENI, E.; SALMI, A. Economics of additive manufacturing for end-usable metal parts. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, Percentil Scopus: 84%, v. 62, p. 1147-1155, 2012.

BAI, S.; PEREVOSHCHIKOVA, N.; SHA, Y.; WU, X. The Effects of Selective Laser Melting Process Parameters on Relative Density of the AlSi10Mg Parts and Suitable Procedures of the Archimedes Method. **Applied Sciences**, Percentil Scopus: 76%, v. 9, n. 3: 583, 2019.

BAI, Y.; WILLIAMS, C. Binder jetting additive manufacturing with a particle-free metal ink as a binder precursor. **Materials and Design**, Percentil Scopus: 97%, v. 147, p. 146-156, 2018.

BALBAA, M.; MEKHIEL, S.; ELBESTAWI, M.; MCISAAC, J. On selective laser melting of Inconel 718: Densification, surface roughness, and residual stresses. **Materials and Design**, Percentil Scopus: 97%, v. 193, 2020.

CHMIELEWSKI, M.; NOSEWICZ, S.; PIETRZAK, K.; ROJEK, J.; STROJNY-NEDZA, A.; MACKIEWICZ, S.; DUTKIEWICZ, J. Sintering Behavior and Mechanical Properties of NiAl, Al₂O₃, and NiAl-Al₂O₃ Composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Percentil Scopus: 59%, v. 23, p. 3875-3886, 2014.

COLLINS, P. C.; BRICE, D. A.; SAMIMI, P.; GHAMARIAN, I.; FRASER, H. L. Microstructural Control of Additively Manufactured Metallic Materials. **Annual Review of Materials Research**, Percentil Scopus: 97%, v. 46, p. 63-91, 2016.

DANNINGER, H.; GIERL, C. Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering. **Materials Chemistry and Physics**, Percentil Scopus: 80%, v. 67, p. 49-55, 2001.

FRAZIER, W. Metal Additive Manufacturing: A Review. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Percentil Scopus: 59%, v. 23, p. 1917-1928, 2014.

FUENTES, J. J.; RODRÍGUEZ, J. A.; HERRERA, E. J. Simplified PM processing of mechanically alloyed aluminium. **Powder Metallurgy**, Percentil Scopus: 75%, v. 54, p. 160-166, 2013.

GERMAN, R. M. Thermodynamics of Sintering. *In*: FANG, Zhigang Zak (org.). **Sintering of Advanced Materials**. Woodhead Publishing, p. 3-32, 2010.

GOKULDOSS, P.; KOLLA, S.; Eckert, J. Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting—Selection Guidelines. **Materials**, Percentil Scopus: 67%, v. 10, n. 6: 672, 2017.

GONZALEZ-GUTIERREZ, J.; CANO, S.; SCHUSCHNIGG, S.; KUKLA, C.; SAPKOTA, J.; HOLZER, C. Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives. **Materials**, Percentil Scopus: 67%, v. 11, n. 5: 840, 2018.

GOOCH, J. W. **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. 2^a ed. Nova Iorque: Springer, 2011.

GORSSE, S.; HUTCHINSON, C.; GOUNÉ, M.; BANERJEE, R. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, Percentil Scopus: 90%, v. 18, p. 584-610, 2017.

HERZOG, D.; SEYDA, V.; WYCISK, E.; EMMELMANN, C. Additive manufacturing of metals. **Acta Materialia**, Percentil Scopus: 98%, v. 117, p. 371-392, 2016.

KANG, S.-J. L. **Sintering**: Densification, Grain Growth and Microstructure. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

KRUTH, J.-P.; LEVY, G.; KLOCKE, F.; CHILDS, T. H. C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, Percentil Scopus: 95%, v. 56, p. 730-759, 2007.

LEE, J.-Y.; AN, J.; CHUA, C. K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. **Applied Materials Today**, Percentil Scopus: 89%, v. 7, p. 120-133, 2017.

LEWANDOWSKI, J.; SEIFI, M. Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties. **Annual Review of Materials Research**, Percentil Scopus: 97%, v. 46, p. 151-186, 2016.

MACDONALD, E.; WICKER, R. Multiprocess 3D printing for increasing component functionality. **Science**, Percentil Scopus: 98%, v. 353, 2016.

MARTIN, J.; YAHATA, B.; HUNDLEY, J.; MAYER, J.; SCHAEGLER, T.; POLLOCK, T. 3D printing of high-strength aluminium alloys. **Nature**, Percentil Scopus: 99%, v. 549, p. 365-369, 2017.

PIECZONKA, T.; KAZIOR, J.; SZEWCZYK-NYKIEL, A.; HEBDA, M.; NYKIEL, M. Effect of atmosphere on sintering of Alumix 431D powder. **Powder Metallurgy**, Percentil Scopus: 75%, v. 55, p. 354-360, 2013.

POLLOCK, T. Alloy design for aircraft engines. **Nature Materials**, Percentil Scopus: 99%, v. 15, p. 809-815, 2016.

ROCA, J.; VAISHNAV, P.; FUCHS, E.; MORGAN, M. Policy needed for additive manufacturing. **Nature Materials**, Percentil Scopus: 99%, v. 15, p. 815-818, 2016.

SAMES, W. J.; LIST, F. A.; PANNALA, S.; DEHOFF, R. R.; BABU, S. S. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing. **International Materials Reviews**, Percentil Scopus: 99%, v. 61, p. 315-360, 2016.

SCHAFFER, G. B.; HALL, B. J. The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, Percentil Scopus: 82%, v. 33, p. 3279-3284, 2002.

SCHAFFER, G. B.; HALL, B. J.; BONNER, S. J.; HUO, S. H.; SERCOMBE, T. B. The effect of the atmosphere and the role of pore filling on the sintering of aluminium. **Acta Materialia**, Percentil Scopus: 98%, v. 54, p. 131-138, 2006.

SERCOMBE, T. B.; SCHAFFER, G. B. Rapid Manufacturing of Aluminum Components. **Science**, Percentil Scopus: 98%, v. 301, p. 1225-1227, 2003.

SPIERINGS, A. B.; SCHNEIDER, M.; EGGENBERGER, R. Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts. **Rapid Prototyping Journal**, Percentil Scopus: 85%, v. 17, p. 380-386, 2011.

SWANSON, H.; TATGE, E. **Standard X-ray Diffraction Powder Patterns**. National Bureau of Standards, circ. 539, v. 1, Washington, D. C., 1953.

TERRIS, T.; ANDREAU, O.; PEYRE, P.; ADAMSKI, F.; KOUTIRI, I.; GORNY, C.; DUPUY, C. Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts. **Additive Manufacturing**, Percentil Scopus: 98%, v. 28, p. 802-813, 2019.

TODD, I. No more tears for metal 3D printing. **Nature**, Percentil Scopus: 99%, v. 549, p. 342-343, 2017.

VERLEE, B.; DORMAL, T.; LECOMTE-BECKERS, J. Density and porosity control of sintered 316L stainless steel parts produced by additive manufacturing. **Powder Metallurgy**, Percentil Scopus: 75%, v. 55, p. 260-267, 2013.

WATSON, J. K.; TAMINGER, K. M. B. A decision-support model for selecting additive manufacturing versus subtractive manufacturing based on energy consumption. **Journal of Cleaner Production**, Percentil Scopus: 98%, v. 176, p. 1316-1322, 2018.

WHEAT, E.; VLASEA, M.; HINEBAUGH, J.; METCALFE, C. Sinter Structure Analysis of Titanium Structures Fabricated via Binder Jetting Additive Manufacturing. **Materials and Design**, Percentil Scopus: 97%, v. 156, p. 167-183, 2018.

WITTBRODT, B.; PEARCE, J. The Effects of PLA Color on Material Properties of 3-D Printed Components. **Additive Manufacturing**, Percentil Scopus: 98%, v. 8, p. 110-116, 2015.

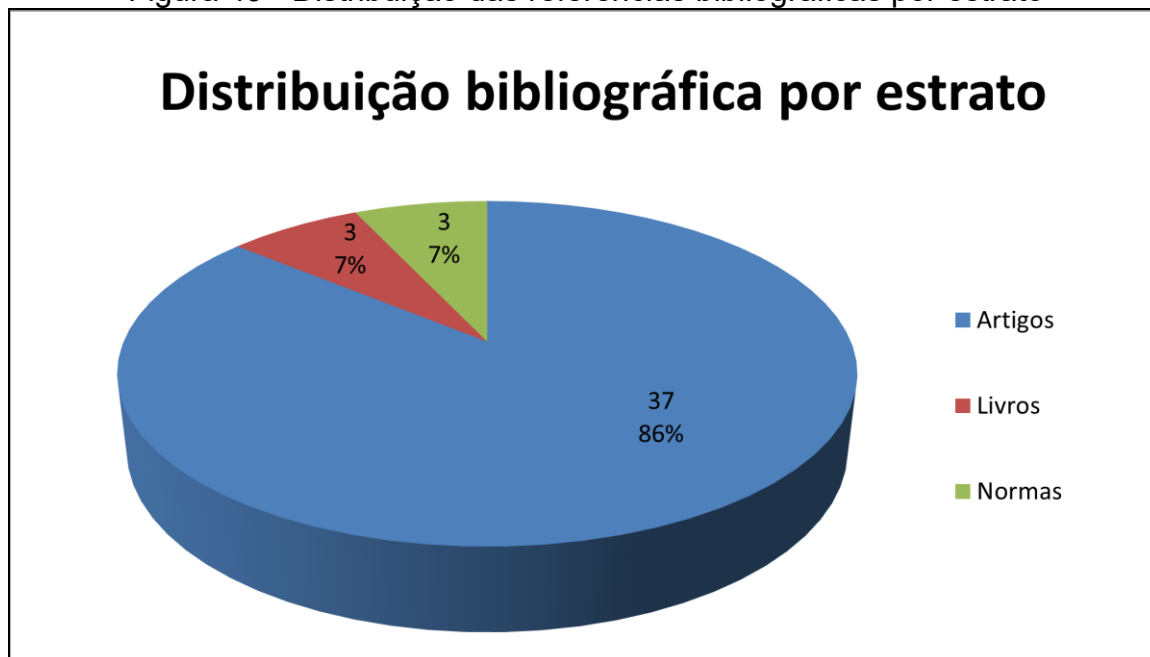
ZHANG, Y.; WU, L.; GUO, X.; KANE, S.; DENG, Y.; JUNG, Y.-G.; LEE, J.-H.; ZHANG, J. Additive Manufacturing of Metallic Materials: A Review. **Journal of Materials Engineering and Performance**, Percentil Scopus: 59%, v. 27, p. 1-13, 2018.

ZIAEE, M.; CRANE, N. Binder jetting: A review of process, materials, and methods. **Additive Manufacturing**, Percentil Scopus: 98%, v. 28, p. 781-801, 2019.

7.2 REFERÊNCIAS POR ESTRATO

A seguir, a Figura 49 apresenta a distribuição das referências bibliográficas por estrato. O gráfico deixa claro que artigos científicos foram o tipo de referência mais utilizado (86%), seguidos por livros e normas técnicas (7%, cada).

Figura 49 - Distribuição das referências bibliográficas por estrato

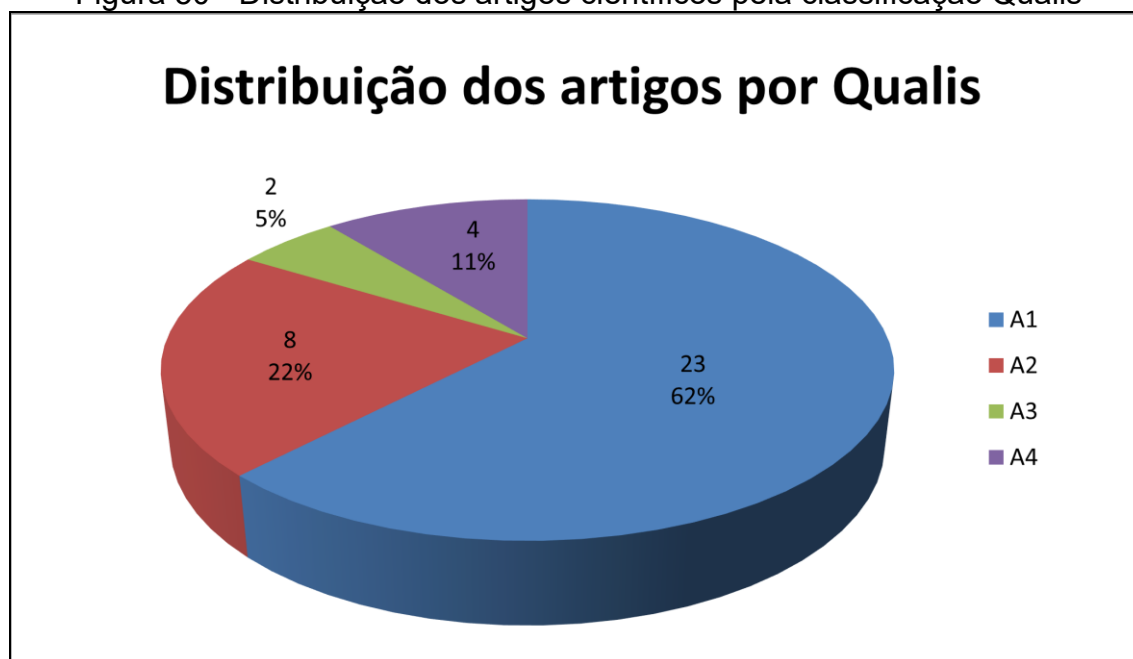


Fonte: Próprio autor

7.3 REFERÊNCIAS POR QUALIS

Na sequência, a Figura 50 exibe a distribuição dos artigos científicos de acordo com a classificação Qualis. A maioria dos artigos consultados são Qualis A1 (62%), sendo os demais artigos (38%) classificados como Qualis A2, A3 ou A4.

Figura 50 - Distribuição dos artigos científicos pela classificação Qualis

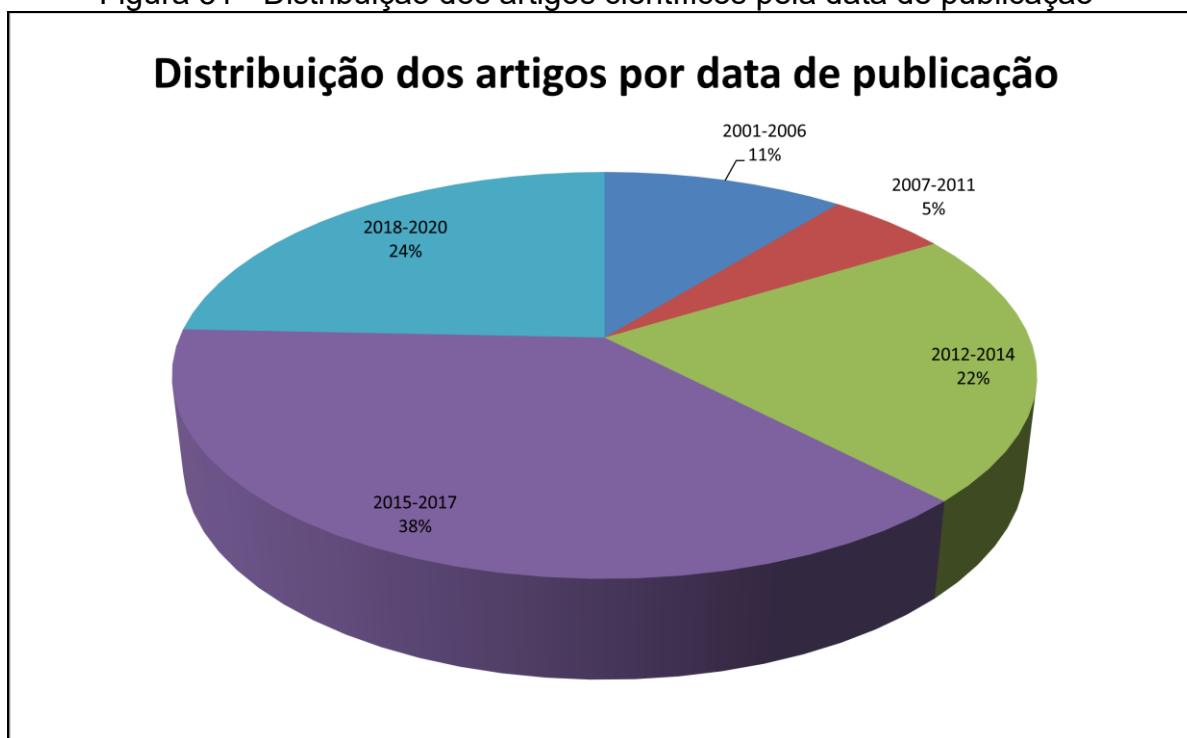


Fonte: Próprio autor

7.4 REFERÊNCIAS POR DATA DOS ARTIGOS

A seguir, a Figura 51 mostra a distribuição dos artigos científicos de acordo com as suas datas de publicação. A maior parte dos artigos foi publicada entre 2015 e 2020 (62%). As publicações entre 2012 e 2014 constituem 22%, enquanto entre 2001 e 2011 representam 16%.

Figura 51 - Distribuição dos artigos científicos pela data de publicação



Fonte: Próprio autor