UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC

THIAGO CALABREZE DE AZEVEDO

ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DA ENERGIA LASER EM MANUFATURA ADITIVA DIRETA EM ALUMINA E MULITA ELETROFUNDIDAS

São Carlos 2023

THIAGO CALABREZE DE AZEVEDO

ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DA ENERGIA LASER EM MANUFATURA ADITIVA DIRETA EM ALUMINA E MULITA ELETROFUNDIDAS

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Projeto, materiais e manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan.

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA VERSÃO CORRIGIDA. A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-SE DISPONÍVEL JUNTO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA EESC-USP

São Carlos 2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

de Azevedo, Thiago Calabreze
ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DA
ENERGIA LASER EM MANUFATURA ADITIVA DIRETA EM ALUMINA E
MULITA ELETROFUNDIDAS / Thiago Calabreze de Azevedo;
orientador Carlos Alberto Fortulan. São Carlos, 2023.
 Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de
Concentração em Projeto, Materiais e Manufatura -Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2023.
 1. LENS. 2. Manufatura aditiva direta. 3. Alumina.

 4. Mulita. 5. Potência de laser. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel THIAGO CALABREZE DE AZEVEDO

Título da dissertação: "Estudo do efeito da variação da potência da energia laser em manufatura aditiva direta em alumina e mulita eletrofundidas"

Data da defesa: 07/03/2023

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado Carlos Alberto Fortulan (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

APROVADO Prof. Titular Luiz Eduardo de Angelo Sanchez (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP)

Prof. Dr. Luis Antonio Oliveira Araújo (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:

Prof. Associado Adriano Almeida Gonçalves Siqueira

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular Carlos De Marqui Junior

APPOVADO

Announdo

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida, saúde, família, amigos, igreja e ser a minha exclusiva fonte de capacidade.

À minha amada esposa, Paloma, pelo amor, paciência, incentivo e apoio, em todos os momentos.

À minha família, pelo investimento pessoal e educacional, além do amor e confiança.

Ao meu orientador, Carlos Fortulan, e aos meus colegas de laboratório LTC, pois dedicaram valoroso auxílio em vários momentos do meu trabalho.

Aos Srs. Reginaldo, Johan e Fabio, que apoiaram os testes práticos no laboratório LAPRAS e contribuíram com sugestões e ideias.

À minha igreja e pastores, pelo acompanhamento de fé, sempre orando a Deus pelo meu crescimento pessoal e profissional.

A todos os meus amigos, os quais muitas vezes me ajudaram a formar o meu caráter.

À agência de fomento à pesquisa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida pelo processo 133205/2020-7 do Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

A todos estes, agradeço de coração, desejando tudo de melhor em suas vidas e famílias.

O temor do SENHOR é o princípio da sabedoria; conhecer o Santo é ter entendimento. **Provérbios 9.10**

Resumo

AZEVEDO, T. C. Estudo do efeito da variação da potência da energia laser em manufatura aditiva direta em alumina e mulita eletrofundidas, – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Nas últimas décadas, diversos estudos têm sido realizados com o intuito de viabilizar a fabricação de peças por manufatura aditiva em ambientes laboratoriais e industriais devido às vantagens inerentes deste processo em relação aos processos tradicionais de manufatura, onde destacam-se a redução de custo e desperdício de material, capacidade de fabricação de peças com geometria complexa sem necessidade de pós-processamento e rápida fabricação de protótipos ou peças com baixa escala de produção. Todavia, o campo de estudo de manufatura aditiva de materiais cerâmicos ainda apresenta grandes desafios para viabilizar a ampla utilização do processo em produção de peças comerciais, sendo difícil fabricar diretamente peças cerâmicas com alta previsibilidade geométrica e controle de falhas internas. Contribuindo com o avanço desta área, propõe-se o estudo preliminar do processo de manufatura aditiva direta por laser engineered net shaping (LENS) na fabricação de corpos de prova em alumina e mulita eletrofundidas, variando o parâmetro de potência do feixe de laser do equipamento de fabricação e a composição química do material através da adição de material aglutinante, a fim de otimizar as propriedades de microdureza, densidade e resistência à flexão. Os corpos de prova obtidos foram analisados quanto a algumas propriedades mecânicas e estruturais pela submissão a ensaios de microscopia ótica e eletrônica, difração em raios-X, ensaio de microdureza, densidade e resistência a flexão em três pontos. Os resultados de densidade relativa e dureza obtidas são considerados satisfatórios, sendo possível obter cordões de mulita com 93% de densidade relativa e dureza máxima de 1670 microdureza Vickers, resultado equivalente aos dados publicados para o mesmo material produzido por meio de processos de fabricação convencionais.

Palavras chave: LENS. Manufatura aditiva direta. Alumina. Mulita. Potência de laser.

Abstract

AZEVEDO, T. C. Study of the effect of the variation of laser power energy in direct additive manufacturing in alumina and electrofused mullite, – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

In recent decades, several studies have been carried out with the aim of making the additive manufacturing feasible in laboratory and industrial environments due to the inherent advantages of this process in relation to traditional manufacturing processes, in which stand out the cost reduction, waste of materials' minimization and ability to manufacture parts with complex geometry without the need for post-processing and manufacture of prototypes or parts with low production scale. However, the field of study of additive manufacturing of ceramic materials still presents great challenges to enable the widespread use of the process in the production of commercial parts, making it difficult to manufacture ceramic parts with high geometric predictability and control of flaws. Contributing to the advancement of this area, we propose a preliminary study of the direct additive manufacturing process by laser engineered net shaping (LENS) in alumina and electrofused mullite, varying the laser beam power of the manufacturing equipment and the chemical composition of the material through the addition of binder materials, in order to optimize the properties of flexural strength, micro-hardness and density. The final piece will be subjected to optical and electronic microscopy, X-ray diffraction, three-point flexural strength, micro-hardness and density tests, for analysis of mechanical and structural properties. The results of relative density and hardness obtained are considered satisfactory, being possible to obtain mullite cords with 93% relative density and maximum hardness of 1670 Vickers microhardness, a result equivalent to published data for the same material produced through conventional manufacturing processes.

Keywords: LENS. Direct additive manufacturing. Alumina. Mullite. Laser power.

Lista de Figuras

Figura 1: Sistema esquemático de deposição por LENS 20
Figura 2: Ligações primárias entre materiais cerâmicos. (a) representação da ligação iônica
entre os átomos de cloreto de sódio (NaCl). (b) representação da ligação iônica entre os átomos de
uma molécula de metano (CH4)
Figura 3: Estrutura atômica da alumina α (corumdum) em empacotamento hexagonal
compacto distorcido (romboédrico)
Figura 4: Classificação dos processos de MA quanto ao estado do material processado. 27
Figura 5: Classificação dos processos de MA quanto às etapas de pré e pós processamento
Figura 6: Esquema geral de funcionamento LENS patenteado
Figura 7: Esquema do processo de deposição de energia direta
Figura 8: Fluxo de pó no bocal em processo LENS
Figura 9: Desenho esquemático representativo da zona afetada por calor
Figura 10: fluxograma para o desenvolvimento de atividades de pesquisa
Figura 11: Grão de alumina e mulita eletrofundidas. (a) Alumina em microscópio confocal;
(b) Mulita em microscópio ótico com ampliação 100x
Figura 12: Etapa inicial de preparação do agregado cerâmico, de acordo com as
formulações de (1) a (4)
Figura 13: Geometria do agregado e trajetória de incidência de laser. (a) vista superior e
lateral do agregado; (b) formulação (1); (c) formulação (2) e (d) formulação (3) 40
Figura 14: Processo de produção de cordão em agregado cerâmico por LENS 41
Figura 15: Vista frontal do equipamento de impressão 3D BeAM Modulo 250 (AddUp) 42
Figura 16: Vista frontal do equipamento híbrido de usinagem e impressão 3D D800 hybrid
manufacturing (ROMI)
Figura 17: Corte transversal do padrão de solidificação das amostras de mulita submetidas
a LENS
Figura 18: Medição de espessura de canal da amostra Form.2/350 utilizando o software
Image J

Figura 19: Aparato experimental de medição de massa imersa
Figura 20: Equipamento utilizado para medição de microdureza
Figura 21: Esquema para desenho da geometria do corpo de prova para obtenção do
momento de inércia da seção transversal
Figura 22: Agregado sólido tratado termicamente preparado pelas formulações de (1) a (4)
Figura 23: Cordões brutos de alumina após extração do agregado sólido. (a) Form.1/350 e
(b) Form.1/450
Figura 24: Cordão manualmente processados de alumina fabricado por LENS. (a) vista
superior Form.1/350; (b) vista frontal Form.1/350; (c) vista superior Form.1/450 e (d) vista frontal
Form.1/450
Figura 25: Cordão produzido pela Form.3/450. (a) vista isométrica e (b) vista superior e
fragmento de cordão extraído
Figura 26: Agregados bruto e cordões extraídos da Form.2/350. (a) agregado pós laser; (b)
agregado bruto (primeira etapa de pós processamento) e (c) cordão (última etapa de pós
processamento)
Figura 27: Agregados brutos extraídos da Form.2/450. (a) agregado pós laser e (b)
agregado bruto (resultado da primeira etapa de pós processamento (peça da direita) 55
Figura 28: Agregado bruto e cordões de mulita extraídos da formulação (3). (a) vista lateral
do agregado bruto - Form.3/450; (b) vista superior do agregado bruto - Form.3/450 e (c) cordão
Form.3/250; (d) cordão Form.3/350 e (e) cordão Form.3/450
Figura 29: Agregado de mulita 8 %(m/m) dispersado em formato de cama e prensado com
6,2 kPa e com três cordões de 30 mm depositados em potência de 350 W 60
Figura 30: Cordões produzidos em agregado compactado e com potência de laser entre 160
a 250 W
Figura 31: Cordões produzidos em agregado compactado e com potência de laser entre 300
a 400 W
Figura 32: Cordões produzidos em agregado compactado e com potência de laser de 450 e
500 W
Figura 33: Preparação das amostras para ensaio de MDV. (a) Cordões posicionados para
embutimento; (b) Cordões embutidos em baquelite e lixados para MDV 64

Figura 34: Representação dos resultados obtidos de microdureza Vickers
Figura 35: MDV média das amostras alvejadas por potência de laser entre 120 a 500 W66
Figura 36: Ensaio de flexão em cordão de mulita eletrofundida, depositado com potência
de 550 W
Figura 37: Gráfico de força x deflexão obtido em ensaio de flexão em três pontos para
cordões produzidos entre a faixa de potência de laser de 300 a 700 W 68
Figura 38: Grão de mulita eletrofundida em microscópio confocal
Figura 39: Topologia de região de mulita fundida por Laser, (a) Confocal; (b) Topologia
da região; (c) Escala70
Figura 40: Difratograma de amostra de mulita submetida a LENS
Figura 41: Microestrutura obtida em MEV de amostra produzida por LENS – potência de
laser 400 W
Figura 42: Microestrutura obtida em microscópio ótico de amostra produzida por LENS –
potência de laser 300 W

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do pó de alumina 36
Tabela 2: Composição dos agregados preparados
Tabela 3: Comparação entre os parâmetros utilizados nos dois equipamentos 44
Tabela 4: Comprimento máximo obtido para os agregados brutos fabricados por LENS -
equipamnto BeAM modulo 250 (AddUp)
Tabela 5: Dimensões obtidas de espessura de canal (A), altura do agregado bruto (B),
diâmetro do cordão (C) e diâmetro de camada externa (D)
Tabela 6: Densidade relativa obtida por LENS em processamento de alumina e mulita. 58
Tabela 7: Resultado da densidade relativa das amostras depositadas no equipamento D800
hybrid manufacturing (ROMI) e diferenciadas quanto ao tipo de disposição da cama de pó 62
Tabela 8: Resultados obtidos do ensaio de microdureza Vickers para amostras produzidas
entre 120 a 500 W
Tabela 9: Resultados de tensão de flexão obtidos em ensaio de três pontos

Sumário

1.	Introdução	. 19
1.1.	Objetivos	. 20
2.	Revisão Bibliográfica	. 21
2.1.	Materiais Cerâmicos	. 21
2.	1.1. Alumina	23
2.	1.2. Mulita	. 24
2.2.	Manufatura aditiva	. 25
2.1	2.1. Utilização histórica	. 25
2.1	2.2. Processos convencionais de MA	. 26
2	2.3. Laser engineered net shaping (LENS)	. 29
2	2.4. Directed energy deposition	. 30
2.3.	Otimização de parâmetros de processo	. 33
3.	Materiais e métodos	. 35
3.1.	Materiais	. 36
3.2.	Preparação do agregado	. 37
3.3.	Processamento de LENS	. 39
3.	3.1. Definição da formulação do agregado	. 39
3.	3.2. Expansão dos testes de deposição nas amostras de melhor formulação	. 42
3.4.	Análise geométrica	. 44
3.5.	Análise de densidade	. 45
3.6.	Análise de microdureza	. 47
3.7.	Análise de resistência à flexão	. 48
3.8.	Caracterização do material	. 49
4.]	Resultados	. 51
4.1.	Geometria	. 51

4.2	2. Densidade de diferentes formulações	. 57
4.3	3. Experimento LENS em mulita 8 %(m/m) AF – ROMI D800	. 58
4.4	4. Densidade da mulita 8 %(m/m) AF – ROMI D800	. 62
4.5	5. Dureza obtida	. 63
4.0	5. Resistência à flexão obtida	. 66
4.7	7. Caracterização do material	. 69
5.	Conclusões	. 73
6.	Recomendações para trabalhos futuros	. 75
7.	Bibliografia	. 77

1. Introdução

Alumina e sílica, em conjunto, são representantes do grupo das cerâmicas chamadas de aluminossilicatos e, juntamente com átomos de oxigênio, formam mais de 97% dos elementos presentes na crosta terrestre (BOCH; NIEPCE, 2007; CALLISTER, 2000). Alumina e mulita (óxido formado por composições de alumina e sílica) são materiais cerâmicos tradicionalmente empregados em aplicações tradicionais e de engenharia (ou avançadas), apresentando notáveis propriedades estruturais, como resistência em altas temperaturas, abrasão e dureza e propriedades elétricas, óticas e inércia química, habilitando seu uso em diversas áreas industriais como automotiva, aero-espacial, ferramentas de corte, biomédica e eletrônica (KALITA *et al.*, 2013; KRENZEL *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2017; SHACKELFORD; DOREMUS, 2008; WU *et al.*, 2020).

Pode-se segmentar a manufatura aditiva (MA) de material cerâmico entre processos de fabricação indiretas e diretas (CAMARGO *et al.*, 2020). Os métodos indiretos requerem uma ou mais etapas posteriores à conformação, como a realização de tratamento térmico para eliminação dos aglutinantes (utilizados para fornecer um estado de ligação da matéria prima antes do processo de MA) e a sinterização da peça verde (NIU *et al.*, 2015), além de outros processos para melhorar a densidade da peça (LI *et al.*, 2017). Os métodos indiretos exigem menor energia durante o processo de adição em comparação com os métodos diretos, ampliando a gama de técnicas utilizadas. Por outro lado, os métodos diretos de MA são aqueles onde é possível fabricar o produto pela adição das camadas concomitante com eventuais sínteses do pó cerâmico ou reações de sinterização/fusão, reduzindo o tempo total de fabricação. De modo geral, segundo NIU *et al.* (2014), as peças fabricadas por via direta apresentam mais alta pureza, densidade e propriedades mecânicas em comparação aos métodos indiretos, tornando-se o método mais atrativo para ser utilizado em MA.

Entre os métodos diretos de MA destaca-se o processo *laser engineered net shaping* (LENS). LENS é um representante da classe de deposição de energia direta (DED), tendo por característica produzir peças por meio da incidência direta de uma alta energia como fonte de calor na matéria prima em forma de pó ou filamento, fundindo, depositando e solidificando o material simultaneamente (DUTTA, 2020; NGO *et al.*, 2018). O processo LENS é apresentado esquematicamente na Figura 1.



Figura 1: Sistema esquemático de deposição por LENS

Fonte: Adaptado de (DEHGHANGHADIKOLAEI et al., 2018)

Dentre os desafios na manufatura por LENS de cerâmicas estão o ajuste da potência da energia do Laser e velocidade de arraste que são dependentes da matéria prima e equipamento utilizado, aspectos indesejáveis como fusão incompleta, vazios, contração, trincas são recorrentes nas publicações causados principalmente pela dureza e fragilidade intrínsecas do material e pelo alto gradiente de temperatura ocasionado pela fonte de energia focalizada e precisam ser compreendidos para serem eliminados.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo investigar o processo LENS para fabricação de alumina e mulita eletrofundidas, utilizando os equipamentos de impressão 3D *BeAM Modulo* 250 (*AddUp*) e *D800* hybrid manufacturing (ROMI), com vistas ao aumento das melhores propriedades de resistência à flexão, microdureza e densidade, tendo como variáveis: os parâmetros de deposição de potência do feixe de laser e a composição química do material pela adição de auxiliadores de processamento.

2. Revisão Bibliográfica

Os materiais cerâmicos são amplamente utilizados em várias indústrias devido às suas propriedades únicas, incluindo altos pontos de fusão, alta dureza e excelente isolamento elétrico e térmico. No entanto, suas características são influenciadas por vários fatores, como composição química, microestrutura e métodos de processamento. Serão discutidos nesta revisão de literatura, as características gerais de materiais cerâmicos, com foco em alumina e mulita, os principais processos de manufatura aditiva e suas classificações e o processo de LENS, sendo abordado sua utilização histórica e os principais resultados obtidos em trabalhos utilizando material cerâmico.

2.1. Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos avançados, em geral, apresentam elevada dureza, alto módulo de elasticidade, alta resistência a ataques químicos, estabilidade a alta temperaturas e considerável resistência mecânica. A utilização e aplicabilidade das cerâmicas são variadas de acordo com os compostos utilizados e pelo controle de suas microestruturas, sendo que estas são fundamentais para o controle das propriedades da peça final fabricada. As cerâmicas podem ser classificadas em dois grandes grupos: estruturais e funcionais. As cerâmicas estruturais são formadas por materiais utilizados em aplicações com requisitos de elevado desempenho mecânico ou em altas temperaturas, como por exemplo, como meios abrasivos, ferramentas de cortes, aplicações tribológicas, desgaste, atrito, refratários e em incineração e, as cerâmicas funcionais, são aquelas que desempenham sua função devido às suas outras propriedades, como, elétricas, magnéticas, óticas, químicas, nucleares, biológicas ou monocristais (BOCH; NIEPCE, 2007).

As ligações químicas primárias entre os átomos de materiais cerâmicos são predominantemente dos tipos iônica coadjuvada por ligações covalentes. A ligação iônica é caracterizada pelo compartilhamento de íons negativos de valência dos componentes metálicos (cátions) para os componentes não-metálicos (ânions) dos compostos, sendo as forças de atração do tipo coulombianas. A ligação iônica é um tipo de ligação não-direcional e com alta energia de ligação, fatores que favorecem características do material possuir alto ponto de fusão, dureza, fragilidade e ser isolantes térmico e elétrico. A ligação do tipo covalente está presente entre átomos com elétrons de valência em níveis de energia similares, favorecendo o compartilhamento destes

entre si, podendo até ser considerado que os elétrons compartilhados pertencem a ambos os átomos. Este tipo de ligação apresenta a característica de direcionalidade e a força da ligação varia de acordo com o número de elétrons compartilhados entre os átomos dos componentes (CALLISTER, 2000). A natureza direcional da ligação covalente é a principal responsável pela rigidez e fragilidade das cerâmicas pois, devido a elas, praticamente inexiste deslocamentos entre os planos cristalinos. A representação esquemática das ligações primárias dos materiais cerâmicos é apresentada na Figura 2.



Figura 2: Ligações primárias entre materiais cerâmicos. (a) representação da ligação iônica entre os átomos de cloreto de sódio (NaCl). (b) representação da ligação iônica entre os átomos de uma molécula de metano (CH₄)

Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2000)

Os processos convencionais de fabricação de materiais cerâmicos são classificados em três grupos: fundição, formação plástica e prensagem, sendo a escolha do processo dependente da preparação da matéria prima (barbotina, pasta, corpo plástico ou material granular). A preparação para utilização destes processos inicia-se com a preparação de uma mistura entre o material cerâmico e substâncias aglutinantes (aditivos ou *binders*) em meio aquoso ou em solventes orgânicos, produzindo um corpo sem queima, chamado de corpo verde. De modo geral, a interação entre a cerâmica e os aditivos é complexa, e a concentração entre as substâncias costuma ser determinada empiricamente para usos práticos, isto é, resistência inicial suficiente para manuseio.

Após a formação do corpo verde pode-se empregar operações de usinagem, acabamento, recobrimento e queima dos aditivos orgânicos (*debinding*) (HEINRICH, 2004; REED, 1995). Por fim, a peça passa pelo tratamento térmico de sinterização, realizado em altas temperatura (porém abaixo da temperatura de fusão do material, a cerca de 70% desta). A sinterização, quando as condições químicas, de reatividade e de compactação estão satisfeitas, promove a consolidação do material fabricado, isto é, adesão entre as partículas, agregando a geometria (acompanha alto grau de retração) e a estrutura final do material (BOCH; NIEPCE, 2007; REED, 1995).

2.1.1. Alumina

A Alumina (Al₂O₃) é um dos materiais cerâmicos mais importantes, tanto em aplicações comuns quanto de engenharia, devido à sua abundância e excelentes propriedade, das quais destacam-se dureza, resistência a altas temperaturas e à abrasão entre os níveis mais altos entre as cerâmicas oxidas, além de a Al₂O₃ também apresentar alta usabilidade como material isolante eletricamente, excelente transparência ótica (monocristalina) e resistência a corrosão e inércia química, habilitando o uso do material em uma grande diversidade de áreas, tais como material abrasivo, rolamentos, ferramentas de corte, componentes espaciais, aparelhos eletrônicos, biomédicos e implantes (LI *et al.*, 2017; SHACKELFORD; DOREMUS, 2008).

A matéria prima de partida para a obtenção da alumina é a chamada de bauxita, encontrada naturalmente na forma γ – Al(OH)₃, estável em temperatura ambiente e pressão atmosférica, sendo o Brasil destaque entre as mais importantes jazidas do material no mundo. O processo *Bayer* é utilizado convencionalmente para separação da alumina da bauxita, consistindo em separar o hidróxido de alumina através da dissolução em hidróxido de sódio, extraindo-se os constituintes indesejáveis. Por fim, a solução de NaAl(OH)₄ é separada por sedimentação e filtragem. A metodologia tradicional de sinterização da alumina é realizada em pó, em duas etapas de aquecimento, sendo a primeira em níveis intermediários (de 900 – 1100 °C) e finalizando em temperaturas acima de 1400 °C (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008).

A fase estável obtida da alumina é α – Al₂O₃, chamada de alumina *corundum* (BOUMAZA *et al.*, 2009; SHACKELFORD; DOREMUS, 2008). Alumina *corundum* consiste na estrutura de íons de oxigênio em estrutura hexagonal compacta levemente distorcida (romboédrica – grupo

espacial R3c), enquanto os íons de alumínio ocupam cerca de 66% do interstício dos átomos de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 3 (GAINS *et al.*, 1977).

Uma importante propriedade relacionada com o processo LENS é a absorção de laser e a interação entre este e o pó. Sabendo que a alumina apresenta baixa absorção à luz visível ou próximo à infravermelho (PFEIFFER *et al.*, 2020; TOLOCHKO *et al.*, 2000) acrescentaram carbono (C) e carbeto de sílicio (SiC) para melhorar a interação pó/feixe de laser.

Figura 3: Estrutura atômica da alumina α (corumdum) em empacotamento hexagonal compacto distorcido (romboédrico)



Fonte: (GAINS et al., 1977)

2.1.2. Mulita

A mulita é o principal composto do grupo de aluminossilicatos, sendo utilizada pelo homem em artefatos datados com mais de 1000 anos, sendo atualmente, utilizada em setores como eletrônica, ótica e estruturas em requisitos de alta temperatura. Entre as propriedades que se destacam em matérias mulíticos estão, alta estabilidade térmica, resistência à fluência, corrosão e choque térmico, baixos coeficientes de expansão térmico e de condutividade e alta resistência em altas temperaturas, onde sobre esta última, observam-se propriedades superiores entre a maior parte de cerâmicas oxidas, inclusive a alumina (KALITA *et al.*, 2013; KRENZEL *et al.*, 2019; SHACKELFORD; DOREMUS, 2008; WU *et al.*, 2020). Considerando as relevante propriedades térmicas (baixo coeficiente de expansão térmico (~ 4,5.10⁻⁶ m/m°C⁻¹ (HOSSEINZADEH; AKBARI; BASHIRI, 2015; SHACKELFORD; DOREMUS, 2008)), alta temperatura de fusão (~ 1800 °C (HOSSEINZADEH; AKBARI; BASHIRI, 2015)), resistência a choque térmico e a altas temperaturas e estabilidade térmica), a mulita pode ser considerado um bom material candidato para processamento LENS.

A utilização funcional da mulita varia entre as composições $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (chamada de mulita 3:2) – composição rica em sílica e $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (chamada de mulita 2:1) – composição rica em alumina. A fórmula química da mulita frequentemente pode ser apresentada na forma $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-x})O10_{-x}$ onde x = 0 corresponde a silimalita, x = 0,25 corresponde a mulita 3:2, x = 0,4 corresponde a mulita 2:1 e x = 1 corresponde a alumina (KRENZEL *et al.*, 2019; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008; SCHNEIDER; FISCHER; SCHREUER, 2015; SHACKELFORD; DOREMUS, 2008). Em temperatura ambiente, a dureza da mulita apresenta valores entre 1500 a 1600 *Vickers* (KOLLENBERG; SCHNEIDER, 1989; PITCHFORD *et al.*, 2001).

2.2. Manufatura aditiva

2.2.1. Utilização histórica

A MA, também chamada de prototipagem rápida (PR) ou impressão 3D, é um processo de fabricação de peças geradas em camadas, com origem em um modelo computacional tridimensional, isto é, está relacionada com a produção de formas por criação gradual ou adição de material sólido (KRUTH; LEU; NAKAGAWA, 1998; LEVY; SCHINDEL; KRUTH, 2003; SRIVATSAN; SUDARSHAN, 2015). O processo de MA começou a ser utilizado na década de 1980, por Charles Hull, por meio do processo de estereolitografia e, em 1991, o primeiro artigo foi publicado investigando a MA (KRUTH, 1991; KRUTH; LEU; NAKAGAWA, 1998; LEVY; SCHINDEL; KRUTH, 2003; NGO *et al.*, 2018). As principais vantagens da MA em relação aos processos convencionais são flexibilidade de manufatura de peças de geometria complexa, alta

capacidade de personalização, velocidade de produção e redução de desperdício de material (CAMARGO *et al.*, 2020; LIN *et al.*, 2020; YARAGATTI; PATNAIK, 2020). O alto nível de automação e computação característicos do processo de MA possibilitaram uma empresa belga a oferecer serviços com um dia de *lead time* (período entre pedido e entrega de produto) em 1997. A empresa garantia que qualquer pedido recebido antes das 12h poderia ser entregue ao cliente em qualquer país da Europa até a manhã do dia seguinte (KRUTH; LEU; NAKAGAWA, 1998). Atualmente a MA tem sido utilizada em indústrias de vários segmentos, dos quais podem ser citados, construção civil, biomédico, aeroespacial, automotivo, alimentício e, expandindo também para o uso domiciliar (NGO *et al.*, 2018; YARAGATTI; PATNAIK, 2020).

As pesquisas na área de MA continuam sendo produzidas para mitigar alguns dos obstáculos que ainda são encontrados na produção das peças, que podem dificultar sua utilização em produção em larga escala. Alguns problemas característicos do processo são alta anisotropia (dependente das direções de deposição do material), defeitos internos e zonas termicamente afetadas (locais afetados termicamente porém sem presença de fusão de material), problemas estes que afetam negativamente as propriedades mecânicas (SRIVATSAN; SUDARSHAN, 2015).

Uma nova demanda urgente de produção de material surgiu mundialmente devido à rápida propagação do novo vírus SARS-CoV-2 (em português, síndrome respiratória aguda severa 2), popularmente conhecido como COVID-19, com epicentro em Wuhan, província de Hubei, na China, em dezembro de 2019 (LARRANETA; ROBLES; LAMPROU, 2020; TAREQ *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2020). Em março de 2020, a organização mundial de saúde estimou que a produção de equipamentos de proteção individual deveriam ser aumentadas em 40% para suprir as novas necessidades de proteção contra o contágio da doença (VORDOS *et al.*, 2020). Como alternativa para suprir tal demanda, MA tem sido amplamente utilizada para auxílio no combate à pandemia de COVID-19, contribuindo com fabricação de equipamentos de proteção individual, cotonetes para testagem em pacientes e partes de ventiladores pulmonares (ARORA *et al.*, 2021).

2.2.2. Processos convencionais de MA

A primeira classificação dos processos de fabricação por manufatura aditiva foi proposta por Kruth (1991), relacionando a técnica de deposição quanto ao estado da matéria prima processada ou solidificada. A classificação de acordo com ao estado da matéria prima ordena os grupos de processos entre materiais de base líquida, sólida ou pó. Processamentos à base líquida são aqueles que utilizam solução polimérica como agentes ligantes e a solidificação se dá por meio de incidência de luz. O processamento sólido está ligado a base de material laminado, comumente folhas metálicas ou poliméricas. Por fim, o processamento de MA é realizado por fusão nas regiões de contato entre pós ou por meio de um processo de cola entre estes. A Figura 4 apresenta a classificação proposta, com seus respectivos processos relacionados.



Figura 4: Classificação dos processos de MA quanto ao estado do material processado

Fonte: Adaptado de (SRIVATSAN; SUDARSHAN, 2015)

Entre o processamento de material cerâmico ainda pode-se utilizar uma outra classificação relacionada ao pré e o pós processamento do material, sendo chamados de métodos indiretos ou

diretos de deposição (CAMARGO *et al.*, 2020; DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014; LI *et al.*, 2017; NIU *et al.*, 2014). Os métodos indiretos, ou *multi-steps methods*, são aqueles dependentes de etapas adicionais de preparação do material cerâmico para conclusão do processo de fabricação. Inicialmente agentes ligantes são adicionados ao material cerâmico criando um corpo verde para ser processado e, por fim, são necessárias etapas de pós processamento de queima dos agentes ligantes e sinterização (BALLA; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2008). Por outro lado, os métodos diretos são aqueles capazes de processar pó cerâmico puro em uma única etapa, simplificando e reduzindo o tempo total do processo de fabricação. Em geral, através dos métodos diretos é possível obter peças com densidade e propriedades mecânicas superiores em relação aos métodos indiretos, porém a fabricação por esta via é mais desafiadora devido principalmente à alta dureza dos materiais cerâmicos e à alta energia da fonte de calor necessária para fundir o material durante a deposição (BALLA; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2008; CAMARGO *et al.*, 2020; DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014; LI *et al.*, 2017; NIU *et al.*, 2014). A Figura 5 apresenta os processos relacionados com os respectivos métodos.



Figura 5: Classificação dos processos de MA quanto às etapas de pré e pós processamento

Fonte: Próprio autor

2.2.3. Laser engineered net shaping (LENS)

Laser engineered net shaping é o processo de manufatura aditiva mais comum dentro do grupo de deposição direta de laser (DDL) (do inglês, *directed energy deposition* (DED)), sendo lançado como marca comercial pela *Sandia National Laboratories*, no EUA. Outros processos similares são, *directed metal deposition* (DMD), *laser metal deposition* (LMD) e *shaped metal deposition* (SMD) (KOK *et al.*, 2018; THOMPSON *et al.*, 2015). O equipamento, com patente datada de abril de 2000 (*U.S. Patent* 6046426), foi projetado para produzir geometrias complexas com alta densidade (com resultados atingindo 90 a 100% de densidade relativa), utilizando o sistema de direcionamento de um foco de energia diretamente no pó da matéria prima, com capacidade de fusão do material. O sistema patenteado é apresentado na Figura 6.





Fonte: Adaptado de U.S. Patent 6046426

Em geral, as peças fabricadas por este processo apresentam rugosidade superficial grosseira, sendo necessário etapas de pós-processamento de usinagem ou polimento, além do processo de corte do substrato. Outro desafio inerente ao processo é a tensão residual causada pelo alto gradiente de temperatura de aquecimento e resfriamento, causando distorções e tensão internas indesejáveis (BALLA; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2008; SRIVATSAN; SUDARSHAN, 2015).

Um sistema de gás inerte é utilizado no processo com três finalidades: preenchimento da câmara de deposição para redução da oxidação da poça fundida (THOMPSON *et al.*, 2015), transporte de pó do reservatório até o local de deposição e resfriamento do sistema de laser.

Camargo *et al.* (2020) realizaram um trabalho de revisão abrangendo a utilização de adição de material cerâmico por LENS. Segundo os autores, a variação de potência de laser aplicada a este processo varia entre 150 - 530 W e a velocidade do cabeçote está compreendida entre 100 e 1500 mm/min, porém utilizam-se principalmente velocidades entre 300 e 400 mm/min.

Destacam-se os resultados obtidos por pesquisadores utilizando alumina como material base para o processo. NIU *et al.* (2018) produziram alumina α com densidade relativa de 99,5%, resistência à flexão de 210 MPa e à compressão de 395 MPa (em média), além dos valores máximos, respectivamente de, 350 MPa e 618 MPa. LI *et al.* (2017) focaram seu trabalho em analisar os efeitos da variação dos parâmetros do processo (potência do laser, velocidade do cabeçote de deposição e taxa de deposição de pó), nas propriedades das partes produzidas (geometria, condições de superfície, eficiência de deposição e microdureza), atingindo o valor máximo de cerca de 2500 de microdureza *Vickers* (MDV), valor maior do que aqueles obtidos por processos convencionais. NIU *et al.* (2016) produziram peças de alumina eutética com 98,6% de densidade relativa e microdureza e tenacidade à fratura similares àquelas obtidas por meio dos processos convencionais de fabricação.

2.2.4. Directed energy deposition

DED compreende os métodos de MA cuja característica de deposição se baseiam na incidência direta de uma fonte de calor pontual (focalizada) na matéria prima, fundindo-a

simultaneamente com a deposição (ISO/ASTM 52900, 2015). DED se diferencia dos outros métodos de MA pela alimentação de matéria prima (pó ou filamento) em direção a um sistema ótico fonte de calor, onde normalmente os equipamentos apresentam de 3 – 7 graus de liberdade, conforme ilustrado na Figura 7. Os processos DED apresentam vantagens em relação aos outros processos de MA, incluindo maior taxa de deposição de matéria (resultando em maior velocidade de fabricação), possiblidade de utilizar pó relativamente grosseiro e arame/filamento como matéria prima, produção de peças com variação de metros de comprimento e capacidade de produzir peças com mais de um material (FEENSTRA *et al.*, 2021)



Fonte: Adaptado de (THOMPSON et al., 2015)

O plano focal é a distância entre a superfície inferior do bocal e o foco do fluxo de pó no processo LENS convencional, conforme indicado pela dimensão X na Figura 8 (NIU *et al.*, 2014).

Figura 8: Fluxo de pó no bocal em processo LENS



Fonte: Adaptado de (NIU et al., 2014)

Enquanto as partículas são depositadas a fonte de laser fornece energia suficiente para que estas sejam fundidas, criando uma poça líquida, em uma região chamada de zona afetada por calor, apresentada na Figura 9. A interação na região próxima à interface laser/material (tipicamente em forma esférica) é termicamente instável e afeta diretamente a microestrutura e propriedades da peça fabricada. A poça fundida nos processos DED é similar àquelas geradas em outros processos tracionais, porém a adição contínua de pó/massa e as interações entre os parâmetros de deposição e os ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento tendem a causar complexidade na previsibilidade da temperatura e induzem à instabilidades na superfície da peça (como respingos, por exemplo) (TAN ZHI'EN; PANG; KAMINSKI, 2021; THOMPSON *et al.*, 2015).



Figura 9: Desenho esquemático representativo da zona afetada por calor

Fonte: Adaptado de (THOMPSON et al., 2015)

De modo geral, o pó utilizado nos processos DED pode apresentar dimensões maiores em relação a outros processos diretos de MA (como *poder bed fusion* (PBF), por exemplo), sendo comum a utilização de pó variando entre $10 - 100 \mu m$, usualmente esférico. A forma esférica do pó pode reduzir a adesão entre o gás inerte e a poça fundida, além de contribuir para diminuição da porosidade da peça final e promover melhor fluidez (THOMPSON *et al.*, 2015, Camargo *et al.* 2020).

2.3. Otimização de parâmetros de processo

Muitos desafios ainda precisam ser superados para que a MA seja utilizada em larga escala. Em geral, alguns defeitos característicos são encontrados em peças cerâmicas fabricadas por este processo como cavidades e trincas, causadas principalmente pela dureza e fragilidade intrínsecas do material, alto gradiente de temperatura e baixa absorção à radiação infravermelha do laser, fatores que podem explicar o fato da maior parcela de artigos na área ser no estudo de materiais metálicos e compósitos (CHEN *et al.*, 2018; MONIZ *et al.*, 2019).

Para melhorar a previsibilidade do processo, LI *et al.* (2017) realizaram um extenso trabalho experimental a fim de encontrar a relação entre os parâmetros de entrada da máquina ferramenta e as propriedades da peça fabricada. Para lidar de forma assertiva com as possibilidades de entrada e saída envolvidas no processo de MA, metodologias numéricas de otimização tem sido empregadas (CHEN *et al.*, 2017; SAFONOV *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2016). A otimização do processo de experimentos é uma composição numérica entre técnicas de otimização e aproximações estatísticas utilizadas para melhorar o planejamento dos experimentos, reduzindo o número de amostras e consequentemente economizando tempo e custos. Uma técnica empregada neste tipo de cenário é a *response surface methodology* (RSM), que descreve as relações entre diferentes parâmetros e as saídas de interesse através de polinômios. De forma simplificada, a técnica é composta por três etapas principais: 1) Planejamento e realização de experimentos; 2) Modelagem usando regressão polinomial e; 3) Otimização (KERAMAT; HASHEMI, 2020).

A otimização dos parâmetros de processo de MA caracteriza-se por um problema multiobjectivo. Em problemas deste tipo não existe uma única solução e sim um espaço de objetivos formado por um vetor de solução com vários pontos ótimos, chamado de solução ótima de Pareto. Cada ponto deste vetor é escolhido de forma que não haja qualquer outro ponto do espaço de objetivos que reduza o valor da função objetivo sem causar impacto simultâneo de acréscimo em uma das outras funções objetivo do problema (RAO, 2009).

Com intuito de analisar as relações de parâmetros de processo observadas no trabalho de LI *et al.* (2017), (AZEVEDO *et al.*, 2021b) utilizaram três métodos de otimização multiobjectivo em processo de manufatura aditiva direta de alumina por *Laser Power Directed Energy Deposition* e compará-los, com o intuito de obter as relações entre entradas (potência do laser, velocidade do cabeçote e taxa de aplicação do pó) e saídas (rugosidade, eficiência de aplicação do pó e micro dureza) e as melhores combinações entre si.
3. Materiais e métodos

O presente estudo, em caráter preliminar, investiga a viabilidade de aplicação do processo *Laser Engineering Net Shaping* para deposição de pó de alumina e mulita eletrofundidas, através dos equipamentos de impressão 3D *BeAM Modulo* 250 (*AddUp*) para análise comparativa de densidade e geometria dos cordões em diferentes formulações e *D800 hybrid manufacturing* (*ROMI*) (para as análises de densidade, dureza, resistência à flexão e caracterização do material da composição escolhida nos testes do primeiro equipamento) e a relação entre a variação do parâmetro de potência e as respectivas microestruturas, densidades, durezas e resistências à flexão. A mulita teve uma participação de rápida localização dos parâmetros do processo e a alumina como representante universal dos materiais cerâmicos. Na Figura 10, apresenta-se a sequência de atividades desenvolvidas e estruturação de sequência do texto, sendo os quadros amarelos, azuis, verdes e cinzas, representando respectivamente, atividades gerais, estudo teórico / informacional, ensaios experimentais e análises dos materiais fabricados.



Figura 10: fluxograma para o desenvolvimento de atividades de pesquisa

Fonte: Próprio autor

3.1. Materiais

A Alumina foi escolhida por ser uma cerâmica tida como "universal" e para este projeto foi selecionada a alumina *Horiba* com pureza de 99,76% e de formato esférico. Ela foi utilizada como cerâmica base para a formulação (1), e suas propriedades, extraídas da certificação e análise do fabricante, são apresentadas na Tabela 1. O pó de alumina utilizado, do mesmo lote analisado por (CAMARGO *et al.*, 2020), é apresentado na Figura 11a, utilizando microscópio industrial de laser confocal OLS4100 (*LEXT*).

Tabela 1: Propriedades do pó de alumina

Descrição	Unidade	Valor
Tamanho médio do pó	μm	80,2
Fase	-	Alfa (α)
Densidade específica	g.cm ⁻³	3,83
Circularidade	%	95
Humidade	%	0,03

Fonte: certificado de análise do fabricante

Já a mulita foi selecionada por ser um material refratário de baixa expansão térmica, supostamente mais resiliente às agressões térmicas impostas pelo processo. As formulações (2), (3) e (4) foram preparadas com mulita eletrofundida (*Elfusa MUB mesh # 35 – 70 (500 a 200 µm)*) como cerâmica base. A densidade do material é de 3,13 g.cm⁻³, medida em picnômetro de gás hélio *AccuPycTM* 1330 (*Micrometrics*). A composição química da mulita foi analisada em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva EDX-720 (*Shimadzu*), sendo esta formada por 68,9% de elementos de alumínio (Al), 29,7% de elementos de silício (Si) e o restante constituído por elementos traços. O pó utilizado é apresentado na Figura 11b, utilizando microscópio ótico BX60M (*Olympus*).

A primeira etapa foi baseada em um estado de adesão pré-laser, e para isso foi aplicado agentes aglutinantes que foram o ácido fosfórico PA (*Synth*), a sílica amorfa em estado de gel (10% de sólido) (*Daicel*) e a água (temporária), eliminando a participação de orgânicos no agregado.

Figura 11: Grão de alumina e mulita eletrofundidas. (a) Alumina em microscópio confocal; (b) Mulita em microscópio ótico com ampliação 100x



Fonte: (a) (CAMARGO et al., 2020); (b) Próprio autor.

3.2. Preparação do agregado

Alumina e mulita foram preparadas para produzir quatro amostras sólidas (com resistência para manuseio) com diferentes composições entre si, para posterior processamento com incidência de laser. O agregado foi produzido por meio de mistura em meio aquoso entre o material cerâmico e um ou mais ligantes, sendo estes, ácido fosfórico (AF) e sílica amorfa gel (SAG). As composições escolhidas para produção são apresentadas na Tabela 2, onde a proporção dos ligantes é relacionada com a %(m/m) sobre o material cerâmico base.

Formulação	Cerâmica base	Ligante 1 (L1)	%(m/m) L1	Ligante 2 (L2)	%(m/m) L2
1	Alumina	AF	8	N/A	N/A
2	Mulita	AF	8	N/A	N/A
3	Mulita	AF	5	SAG	3
4	Mulita	AF	5	N/A	N/A

Tabela 2: Composição dos agregados preparados

N/A - não se aplica à amostra

Fonte: Próprio autor

As misturas foram vertidas em invólucros cilíndricos de plástico sobre base de vidro, conforme apresentado na Figura 12, sendo a identificação utilizada nesta de acordo com a Tabela 2. As amostras foram compactadas em mesa vibratória por três minutos e submetidas a tratamento térmico em estufa em duas etapas, onde a primeira etapa consistiu em manter o agregado em 80 °C por 24 horas e a segunda em 120 °C por mais 24 horas.

Figura 12: Etapa inicial de preparação do agregado cerâmico, de acordo com as formulações de (1) a (4)



Fonte: Próprio autor

O agregado 4 foi preparado em duplicata, porém, sem sucesso de obtenção resistência mínima de manuseio, ocorrendo quebra total do agregado durante a extração do invólucro de plástico e, devido a isto, descarte completo da amostra e impossibilidade de análise e resultados em outros testes.

3.3. Processamento de LENS

3.3.1. Definição da formulação do agregado

Propõe-se utilizar uma adaptação da técnica LENS neste trabalho, alterando o alvo do feixe de laser para o agregado em vez de seu uso característico de fusão simultânea com a aplicação do pó. Esta adaptação foi utilizada para facilitar o *setup* experimental, possibilitando analisar os parâmetros de deposição e seus respectivos resultados sem necessidade de abastecer os reservatórios da máquina ferramenta com o material cerâmico. Além disto, o uso de pó puro foi inviabilizado devido ao espalhamento causado pelo fluxo de gás no bocal e de escudo, *sendo esses gases* utilizados para proteção do sistema de laser e poça de fusão. Os equipamentos utilizados, disponibilizados pelo *laboratory for advanced process and sustainability* (LAPRAS) – EESC USP, foram projetados para uso em caráter experimental e exploratório, sendo um passo importante para estender seu uso em aplicações de maior escala no futuro.

O experimento foi conduzido no equipamento de manufatura aditiva *BeAM Modulo 250* (*AddUp*) (Figura 15) e, os parâmetros fixos de processo são: fluxo de gás no bocal (3 l/min) e *escudo* (6 l/min), altura do feixe de laser (3,5 mm) e velocidade do cabeçote (150 mm/min). O gás utilizado no equipamento é argônio e o fluxo de gás de transporte de pó não foi utilizado.

O feixe de laser foi direcionado na superfície do agregado, posicionado sob um substrato de alumina, percorrendo uma trajetória retilínea em passe único, variando a potência do laser entre 250, 300, 350 e 450 W. Os valores aplicados às amostras são apresentados na Figura 13, sendo que o valor mais baixo de cada amostra representa o valor mínimo para obtenção de cordão (ou fragmento de cordão) funcional. Na Figura 14 apresenta-se o agregado de formulação (3) sob exposição de laser.



Figura 13: Geometria do agregado e trajetória de incidência de laser. (a) vista superior e lateral do agregado; (b) formulação (1); (c) formulação (2) e (d) formulação (3)

Fonte: Próprio autor



Figura 14: Processo de produção de cordão em agregado cerâmico por LENS

Fonte: Próprio autor

O módulo de impressão (AddUp) é um protótipo desenvolvido para fins de atividades de pesquisa e desenvolvimento de peças de dimensões pequenas. O dispositivo de deposição é formado por uma câmara hermética, que pode operar em atmosfera de ar ou outros gases controlados. O equipamento possui cinco graus de liberdade (três lineares e dois rotacionais), sendo, respectivamente, o invólucro de comprimento, largura e altura iguais a 400; 250 e 300 mm. Está equipado com um laser IPG Nd:YAG com uma potência nominal máxima de 1 kW que opera em comprimento de onda de 1.070 μ m, com distância focal de 300 mm da última lente, perfazendo 3,5 mm de distância do bocal com diâmetro de feixe no ponto focal de 0,8 mm. A saída do feixe de laser emprega uma fibra de laser com diâmetro de 200 μ m e é acoplado a um colimador de lentes ópticas (RIOS, 2021).



Figura 15: Vista frontal do equipamento de impressão 3D BeAM Modulo 250 (AddUp)



Por fim, a escolha de formulação do agregado para análises de dureza, resistência a flexão e microestruturas se dá pela comparação entre a densidade obtida dentre as opções estudadas.

3.3.2. Expansão dos testes de deposição nas amostras de melhor formulação

Valendo da mesma premissa de adaptação da técnica LENS, o ensaio é replicado para a formulação escolhida utilizando a máquina híbrida de usinagem e impressão 3D *D800 hybrid manufacturing (ROMI)* (Figura 16). A utilização desta máquina possibilita a comparação dos resultados obtidos de densidade entre as diferentes marcas testadas.



Figura 16: Vista frontal do equipamento híbrido de usinagem e impressão 3D D800 hybrid manufacturing (ROMI)

Fonte: (NUÑEZ, 2022)

O módulo híbrido (*ROMI*) possui cinco graus de liberdade (três lineares e dois rotacionais), sendo, respectivamente, o invólucro de comprimento, largura e altura iguais a 787; 610 e 635 mm. Equipado com laser de IPG Nd:YAG com uma potência nominal máxima de 1,5 kW, operação em comprimento de onda de 1.070 µm, com distância focal de 10 mm, 3,5 mm de distância do bocal, diâmetro de feixe no ponto focal de 2 mm e taxa de fluxo de gás no bocal, *de carregamento* e escudo, respectivamente, 4, 4 e 8 l/min. Para o experimento, utilizou-se os seguintes parâmetros fixos: velocidade do cabeçote do laser (150 mm/min), trajetória do laser (30 mm), *overlaping* (1,1 mm) e variou-se a potência do laser de 56 a 700 W. O agregado preparado foi exposto pelo laser em dois cenários: 1) Sem compactação e 2) Compactado com 6,2 kPa em prensa manual.

Um quadro comparativo abordando os parâmetros dos equipamentos utilizados é apresentado na Tabela 3.

Descrição	BeAM Modulo 250 (AddUp)	D800 (Romi)
Invólucro	400 x 250 x 300 mm	787 x 610 x 635 mm
Altura do feixe de laser	3,5 mm	2 mm
Diâmetro do laser	0,8 mm	2 mm
Potência máxima	1 kW	1,5 kW
Laser	IPG Nd:Yag	IPG Nd:Yag

Tabela 3: Comparação entre os parâmetros utilizados nos dois equipamentos

Fonte: Próprio autor

3.4. Análise geométrica

A extração dos cordões do agregado foi realizada manualmente para cada amostra por meio de uma espátula. As amostras de mulita apresentaram padrão de solidificação característico (Figura 17), em que destacam-se as dimensões A – espessura do canal, B – altura do agregado bruto, C – diâmetro do cordão e D – diâmetro do agregado bruto (cordão + camada externa) (AZEVEDO *et al.*, 2021a). Os cordões de alumina se formaram na superfície do agregado, sem clara separação entre cordão e camada externa.





Fonte: (AZEVEDO et al., 2021a)

As dimensões comuns entre as amostras de alumina e mulita são o comprimento da peça na direção de deposição e diâmetro externo do cordão (similar ao diâmetro do agregado bruto no caso das amostras de mulita). As dimensões indicadas foram medidas utilizando um paquímetro digital (*Capiler*), com resolução de 0,1 mm e através do *software ImageJ*, cujo funcionamento baseia-se na inspeção da dimensão pela comparação do número de *pixels* da imagem do objeto de interesse e de uma escala de referência, como visto na Figura 18 (o *software* foi utilizado para medição da espessura do canal).



Figura 18: Medição de espessura de canal da amostra Form.2/350 utilizando o software Image J

Fonte: Próprio Autor

3.5. Análise de densidade

A porosidade aparente, relacionada com defeitos internos, impurezas e temperatura de queima, tem efeito significativo na resistência à compressão das peças fabricadas (CRUZ *et al.*,

2020; RAMOS GAVILÁN *et al.*, 2018). A determinação da densidade experimental (d_{exp}) e porosidade total (P_t) é realizada com base na norma (C373 – 88 - *American Society for Testing and Materials* (ASTM)). Utilizando uma balança analítica (AUW220D, Shimadzu) com resolução de 0,01 mg foram coletadas as massas das amostras em três diferentes cenários: 1) peça seca; 2) imersa e 3) úmida e, então, é possível calcular as propriedades de interesse através das Eq. (1) e Eq. (2). Água deionizada foi utilizada como meio líquido utilizado para imersão e umidificação.

$$d_{exp} = \frac{D_{mas}}{M-S} * d_{meio} \tag{1}$$

$$Pt = 1 - \frac{d_{exp}}{d_{ref}}$$
(2)

Em que:

- D_{mas} é a massa seca;
- S é a massa imersa;
- M é a massa úmida (saturada);
- d_{meio} é a densidade do meio líquido;
- d_{ref} é a densidade de referência do pó cerâmico.

Por fim, calcula-se a densidade relativa (d_{rel}) através da Eq. (3).

$$d_{rel} = \frac{d_{exp}}{d_{ref}} \tag{3}$$

O aparato experimental utilizado para realizar a medida de massa imersa é apresentado na Figura 19, montado de forma que somente as hastes de sustentação e a peça imersa no meio aquoso sejam medidas.



Figura 19: Aparato experimental de medição de massa imersa

Fonte: Próprio autor

3.6. Análise de microdureza

O ensaio de MDV foi realizado em amostras embutidas em baquelite a 180 °C e 200 a 250 kgf/cm², com exemplares de corpos de prova entre 120 a 500 W de potência de laser. O experimento foi conduzido em um equipamento *Microhardness Tester Series #1600 – 6300 (Buehler -* Figura 20), com quatro indentações com carregamento de 0,2 kgf por amostra, sendo analisadas as microdurezas médias e desvio padrão dos resultados e estes são apresentados graficamente em forma de *boxplot*.



Figura 20: Equipamento utilizado para medição de microdureza.

Fonte: Próprio autor

3.7. Análise de resistência à flexão

O ensaio de flexão foi realizado em configuração de apoio em três pontos, utilizando uma máquina de ensaio de resistência mecânica universal com carga máxima de 15 kN *MTS-02 (MTS)*, com distância entre pontos de 20 mm. Através do *software* do equipamento extraiu-se o valor máximo de carga até a ruptura dos corpos de prova e o cálculo da tensão (σ_{flex}) sofrida pelo material foi realizado de forma simplificada através da Eq. (4), sendo o momento de inércia da seção transversal extraído do desenho esquemático produzido no software *Inventor* de acordo com as proporções mostradas na Figura 21, sendo, respectivamente, a espessura (w), a altura (t), o canal = 0,6*t/2 (c1) e a profundidade de canal = 0,3*w (c2).

$$\sigma_{flex} = \frac{P \times l \times y}{2 \times J} \tag{4}$$

Sendo:

P = carga máxima (N);

- l = comprimento útil do corpo de prova (mm);
- y = distância perpendicular do eixo neutro (mm);
- J = momento de inércia da seção transversal (mm⁴).

Figura 21: Esquema para desenho da geometria do corpo de prova para obtenção do momento de inércia da seção transversal





3.8. Caracterização do material

A caracterização do pó de mulita e das amostras depositadas deu-se através de análises de composição, geometria e microestrutura pelos seguintes meios: 1) Microscópio confocal; 2) EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) e 3) MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura).

Submeteu-se as partículas de mulita eletrofundida para análise de geometria de grão e amostras depositadas para análise de microestrutura em um microscópio industrial de laser confocal *OLS4100 (LEXT)*, com resolução de 10 nm. O particulado cerâmico foi analisado quanto à composição química em um EDX *720HS (Shimadzu)* e a microestrutura do material depositado foi analisada em um equipamento MEV modelo 440 (*LEO*), utilizando formação de imagens via elétrons secundários e ampliação máxima de 1000x.

4. Resultados

Os resultados obtidos pelos testes iniciais no equipamento 3D *BeAM Modulo 250 (AddUp)* foram divididos em duas seções principais: geometria e densidade. A seção de geometria é formada pelos aspectos dimensionais das peças obtidas, destacando-se a dimensão longitudinal do agregado bruto e as dimensões transversais do cordão e, além disto, a apresentação das fotos das peças fabricadas. Na segunda seção destacam-se os resultados de densidade das peças fabricadas por LENS, obtidas pelo ensaio de densidade, diferenciando as propriedades do cordão (ou núcleo) e de sua camada externa.

4.1. Geometria

Os agregados sólidos formados após o tratamento térmico são apresentados na Figura 22, sendo que as formulações (1) a (3) foram consideradas bem sucedidas, devido à obtenção de resistência mínima para manuseio (a formulação (4) foi descartada, conforme argumentação apresentada na seção 3.2). A formulação (1) apresentou aspecto mais homogêneo e pastoso dentre todas produzidas, enquanto as formulações (2) e (3) apresentaram aspecto similar de um sólido formado por grãos pouco compactados. Todas as amostras apresentaram baixa resistência ao contato mecânico, incluindo o toque manual para manipulação, ocasionando dispersão de pó perante qualquer contato com as peças, dificultando significativamente a diferenciação entre as partes sólidas e voláteis.

A formulação (3) sofreu um processo de queima (relacionado com a adição de SAG), ocasionando a mudança da cor do agregado sólido para preto, porém, ao incidir o laser sobre estas amostras, o cordão foi formado com aspecto similar à formulação (2), demonstrando que a queima foi superficial e o material base não foi afetado.



Figura 22: Agregado sólido tratado termicamente preparado pelas formulações de (1) a (4)

Fonte: Próprio autor

Com o intuito de facilitar a identificação das amostras e seus respectivos resultados, adotase a seguinte notação: Form.X/potência, em que X representa a formulação (de (1) a (3)) e a potência está relacionada com o valor utilizado na incidência do laser em W.

O cordão de alumina foi formado na superfície do agregado sólido, sem clara distinção entre cordão e camada externa. Os cordões formados nesta formulação apresentaram um padrão geométrico irregular e não homogêneo, caracterizado pela formação de partículas fundidas sem continuidade. Os cordões extraídos do agregado são apresentados na Figura 23, e os cordões processados com extração do pó com baixa aderência são apresentados na Figura 24.

Figura 23: Cordões brutos de alumina após extração do agregado sólido. (a) Form.1/350 e (b) Form.1/450



Fonte: Próprio autor

Figura 24: Cordão manualmente processados de alumina fabricado por LENS. (a) vista superior Form.1/350; (b) vista frontal Form.1/350; (c) vista superior Form.1/450 e (d) vista frontal Form.1/450



Fonte: Próprio autor

Em relação às amostras de mulita, o cordão foi formado no interior do agregado, fenômeno este apresentado na Figura 25, onde é possível visualizar a diferença entre o cordão (cor cinza) e a camada externa (cor preta), e a trajetória do laser na parte superior da Figura 25(a).

Figura 25: Cordão produzido pela Form.3/450. (a) vista isométrica e (b) vista superior e fragmento de cordão extraído





O pós-processamento realizado nas amostras de mulita consistiu em retirar o cordão do interior do agregado e realizar a separação do particulado com baixa adesão, fatores que dificultam a acurácia geométrica do processo e comprometem a integridade da peça fabricada. O processo de pós processamento é exemplificado nas Figura 26 e Figura 27, para as amostras da formulação (2).

As amostras produzidas pela formulação (3) são apresentadas na Figura 28.

O agregado bruto é o estado caracterizado como uma "casca" para formação do cordão, formado com pó com ligação suficiente para adesão, porém com resistência baixa em relação ao cordão. Em geral, para todas as formulações, o cordão não se formou continuamente ao longo de todo agregado bruto, como pode-se ver na Figura 26c.

Figura 26: Agregados bruto e cordões extraídos da Form.2/350. (a) agregado pós laser; (b) agregado bruto (primeira etapa de pós processamento) e (c) cordão (última etapa de pós processamento)









Fonte: Próprio autor

Figura 27: Agregados brutos extraídos da Form.2/450. (a) agregado pós laser e (b) agregado bruto (resultado da primeira etapa de pós processamento (peça da direita)



Fonte: Próprio autor

Figura 28: Agregado bruto e cordões de mulita extraídos da formulação (3). (a) vista lateral do agregado bruto -Form.3/450; (b) vista superior do agregado bruto - Form.3/450 e (c) cordão Form.3/250; (d) cordão Form.3/350 e (e) cordão Form.3/450.



Fonte: Próprio autor

O comprimento máximo obtido para cada agregado bruto, na direção de deposição, é apresentado na Tabela 4. Os casos marcados como não se aplicam (N/A) foram aqueles dos quais não foi possível extrair o agregado bruto em dimensões funcionais, devido à falta de resistência para manuseio.

Descrição	Comprimento [mm]	Incerteza de medição [mm]			
Form.1/350	42,5	$\pm 0,1$			
Form.1/450	16,5	$\pm 0,1$			
Form.2/350	42,2	$\pm 0,1$			
Form.2/450	32,8	$\pm 0,1$			
Form.3/250	N/A	N/A			
Form.3/350	N/A	N/A			
Form.3/450	12,3	$\pm 0,1$			
Fonte: Próprio autor					

Tabela 4: Comprimento máximo obtido para os agregados brutos fabricados por LENS – equipamnto *BeAM modulo* 250 (AddUp)

As dimensões de cordão e agregado bruto característicos das amostras de mulita, conforme ilustrado na Figura 17, são apresentados na Tabela 5. O diâmetro externo dos cordões de alumina (similar à dimensão D da Tabela 5) são, para as Form.1/350 e Form.1/450, respectivamente, $5,7 \pm 0,1$ mm e $5,0 \pm 0,1$ mm. Os cordões de alumina não apresentam tais características e, portanto, não são citados na tabela.

Descrição	A [mm]*	B [mm]	C [mm]	D [mm]	Incerteza do instrumento de medição [mm]
Form.2/350	0,6	6,1	2,7	3,9	$\pm 0,1$
Form.2/450	0,5	8,1	2,7	4,6	$\pm 0,1$
Form.3/250	N/A	N/A	2,4	4,1	$\pm 0,1$
Form.3/350	N/A	N/A	2,2	3,3	$\pm 0,1$
Form.3/450	0,8	13,1	2,6	3,4	$\pm 0,1$

Tabela 5: Dimensões obtidas de espessura de canal (A), altura do agregado bruto (B), diâmetro do cordão (C) e diâmetro de camada externa (D)

(*) dimensão obtida por meio do *software ImageJ* (incerteza N/A a esse caso) Fonte: Próprio autor

As formulações (1) e (2) demonstraram superioridade na formação do agregado bruto em relação à formulação (3), apresentando maior resistência de agregado (sendo somente possível obter tal resultado na potência mais elevada da formulação (3). Os maiores comprimentos obtidos são similares e referentes às formulações (1) e (2), sendo respectivamente, 42,5 e 42,2 mm.

Em relação ao diâmetro de cordão (C), uma das dimensões mais relevantes para o estudo, a variação de potência não apresentou grande impacto nesta, variando a medida de diâmetros obtidos nas peças de mulita entre 2,2 e 2,7 mm. No caso das peças de alumina, não foi possível fazer separação clara entre cordão e camada externa, sendo o diâmetro destas duas somadas, variando entre 5 e 5,7 mm.

4.2. Densidade de diferentes formulações

A densidade relativa das peças foi obtida utilizando a Eq. (3), e os resultados são apresentados na Tabela 6, diferenciando o agregado bruto do cordão nos casos em que mulita é o

material cerâmico base. Nos casos Form.3/250 e Form.3/350, o preenchimento das determinadas colunas com N/A se dá pelo mesmo motivo explicado nos dados referentes à Tabela 4.

Descrição	Densidade relativa			
	Agregado bruto	Cordão		
Form.1/350	N/A	61%		
Form.1/450	N/A	61%		
Form.2/350	70%	91%		
Form.2/450	74%	74%		
Form.3/250	N/A	58%		
Form.3/350	N/A	59%		
Form.3/450	59%	72%		
Fonte: Próprio autor				

Tabela 6: Densidade relativa obtida por LENS em processamento de alumina e mulita

Conforme esperado, a densidade relativa dos cordões produzidos é maior ou igual à densidade relativa do seu respectivo agregado bruto, e isso se explica pela diminuição da camada externa, que apresenta menor adesão em relação às partículas encontrada no cordão (núcleo).

É possível observar o aumento da densidade das peças diante do aumento da potência aplicada nos casos Form.2/350, Form.2/450 (agregado bruto), Form.3/250, Form.3/350 e Form.3/450 (cordão) e similaridade de resultado obtido na formulação de alumina (1). Nos casos Form.2/350 e Form.2/450, nos quais atingiu-se os maiores valores de densidade relativa, a relação de aumento de potência não resultou no aumento da densidade, indicando um possível ponto de máximo nesta relação em valores intermediários entre 350 e 450 W.

4.3. Experimento LENS em mulita 8 %(m/m) AF – ROMI D800

Nos casos estudados, a formulação do agregado de mulita com 8 %(m/m) de ácido fosfórico (sem ligantes) foi a formulação com melhores resultados obtidos em vistas geométricas e de densidade, sendo então escolhida para novos experimentos de deposição no equipamento híbrido de usinagem e impressão 3D *D800 hybrid manufacturing (ROMI)*, sendo agora, aplicada uma variação de potência de laser na faixa de 56 a 700 W.

O agregado foi preparado de acordo com descrito no Tópico 3.2 e, para simplificar a quantidade de recipientes necessários para abranger toda faixa de potência desejada, o pó de mulita foi preparado em grande quantidade e sem geometria pré-fixada, sendo dispersado em formato de cama de acordo com aparato da Figura 29, com diâmetro e altura úteis, respectivamente, de 50 e 30 mm. O experimento foi replicado em 3 cordões de mesma potência em cada camada de pó dispersado, sendo conduzido primeiramente com pó disperso manualmente e posteriormente com pó prensado em prensa manual com carga de 6,2 kPa.

Não foi possível extrair cordões com resistência mínima para manuseio dos agregados alvejados pelo laser em faixa de potência de 56, 80 e 120 W. Os demais cordões fabricados e extraídos com pó compactado são apresentados nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32. É possível analisar o aspecto físico geral dos cordões fabricados, com geometria de cordão no agregado com dimensão próxima à trajetória do laser (30 mm), sendo em grande parte extraídos dos moldes / agregados com os três cordões em conjunto (200, 300, 350,400, 450 e 500 W).

Após extração dos cordões dos moldes / agregados, o comportamento frágil do material, somado às imperfeições nos corpos das amostras (possíveis trincas e vazios), geraram quebras transversais dos cordões, como pode ser visto nas amostras de 200 e 350 W. Nesse caso, o pó prensado se mostrou eficiente no ponto de vista de possibilitar a extração dos cordões com integridade de forma e resistência mínima para manuseio, sendo possível somente nesses casos obter corpos de prova suficientemente estáveis para os ensaios de flexão.

Nota-se, também, a diferença entre as camadas de agregado bruto (pó com baixa aderência) e o núcleo dos cordões (região com alta aderência devido à fusão do material depositado), como pode ser visto com clareza nas amostras de 450 e 500 W. Este aspecto e comportamento de deposição é característico do processo e presente em todas as amostras fabricadas.



Figura 29: Agregado de mulita 8 %(m/m) dispersado em formato de cama e prensado com 6,2 kPa e com três cordões de 30 mm depositados em potência de 350 W

Fonte: Próprio autor



Figura 30: Cordões produzidos em agregado compactado e com potência de laser entre 160 a 250 W

Fonte: Próprio autor

Figura 31: Cordões produzidos em agregado compactado e com potência de laser entre 300 a 400 W



Fonte: Próprio autor

Figura 32: Cordões produzidos em agregado compactado e com potência de laser de 450 e 500 W



Fonte: Próprio autor

4.4. Densidade da mulita 8 %(m/m) AF – ROMI D800

A densidade foi então medida no mesmo processo descrito nos tópicos 3.5 e 4.2, sendo realizadas três medições distintas, conforme apresentado a seguir: 1) Amostras com pó disperso (não compactado); 2) Pó compactado (tag #1) e 3) Pó compactado (tag #2). Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Potência [w]	Pó Disperso	Pó compactado (#1)	Pó compactado (#2)	Média
56	78%*	N/A	N/A	78%
80	77%*	N/A	N/A	77%
120	73%	82%	90%	82%
160	71%	78%	85%	78%
200	83%	67%	75%	75%
250	N/A	83%	86%	84%
300	85%	106%	87%	86%
350	68%	88%	89%	81%
400	88%	88%	88%	88%
450	91%	81%	86%	86%
500	93%	85%	89%	89%
550	87%*	N/A	N/A	87%
700	89%*	N/A	N/A	89%

Tabela 7: Resultado da densidade relativa das amostras depositadas no equipamento D800 hybrid manufacturing(ROMI) e diferenciadas quanto ao tipo de disposição da cama de pó

Fonte: Próprio autor

Cordões de mulita de alta densidade relativa foram produzidos pelo processo de manufatura estudado, sendo a densidade relativa média dentre o intervalo de 56 a 700 W de potência aplicada de laser igual a 83,2%, corroborando os dados obtidos e apresentados no tópico 4.2.

A amostra com maior densidade relativa obtida é referente ao tipo de disposição do pó sem compactação e potência de laser igual a 500 W, alcançando a marca de 93% de densidade relativa. Dentre os tipos de disposição de pó, as amostras do tipo "pó compactado (#2)" foi a classe com maior número de amostras com densidade relativa mais alta na mesma faixa de potência (excluindo 4 casos do tipo "pó disperso" devido a serem os únicos exemplares nas respectivas faixas de

potência – sinalizados com símbolo (*) na tabela), totalizando 5 amostras entre 85 a 90 % de densidade relativa.

Durante os primeiros cordões produzidos, utilizando o equipamento 3D *BeAM Modulo 250* (*AddUp*), a maior densidade relativa obtida foi de 91% utilizando 350W de potência, enquanto nos testes expandidos, utilizando o equipamento D800 (Romi), a maior densidade relativa obtida foi de 93% utilizando potência de laser de 500 W. Isso explica-se pelo fato de que o aumento da potência de laser tende a apresentar um aumento na densidade relativa até atingir um patamar de estabilidade, no qual o efeito no parâmetro de densidade não é proporcional ao aumento de potência. Este patamar estável é atingido em valores de potência acima de 250 W.

Ressalta-se a amostra de pó compactado (#2) em potência de 120 W, obtendo-se o valor máximo de 90% de densidade relativa, sendo possível fabricar amostras com alta densidade relativa mesmo em baixo nível de potência. Isso foi possível neste cordão devido ao tipo de amostra retirada do agregado ser um pequeno fragmento sólido, onde não foi possível retirar o cordão completo e suas respectivas zonas com região de grãos pouco aderidos ao núcleo. Todavia, a média de densidade nos cordões de mesma potência apresentam um comportamento esperado de valores de densidade relativa abaixo daquelas potências acima de 250 W.

A amostra referente ao tipo de disposição "Pó compactado (#1) / potência 300 W" foi desprezada devido à incoerência no valor de densidade relativa, isto é, excedendo a densidade teórica do material. Os dados preenchidos com N/A foram desprezados devido à impossibilidade de extração de amostras compatíveis com os parâmetros mínimos aceitáveis para o experimento.

É possível concluir que mulita de alta densidade pode ser produzida pelo processo LENS de acordo com adaptação proposta neste trabalho. Alvejar o pó disperso em cama, mesmo com simples dispersão, isto é, sem necessidade de compactação por pressão externa, é suficiente para fundição completa do material cerâmico em toda faixa de potência aplicada, obtendo-se cordões densos entre 68 a 93 % em relação à densidade teórica do material.

4.5. Dureza obtida

Para realização do ensaio de dureza, escolheu-se exemplares dos cordões gerados entre a faixa média de potência de laser aplicada, de 120 a 500 W, sendo então embutidos em meio baquelítico em alta pressão e temperatura, conforme pode ser visto na Figura 33.





Fonte: Próprio autor

Os resultados de microdureza *Vickers* são apresentados na Figura 34, em forma de *boxplot* e na Figura 35, apresenta-se a dureza média de cada amostra. Os valores obtidos com \pm 15% de diferença em relação à MDV média são desprezados, sendo considerados como *outliers*, conforme destacados em vermelho na Tabela 8. Este critério foi adotado com o intuito de excluir pontos discrepantes em termos de dureza quando comparados com a média em cada potência de laser aplicada, sendo possível analisar a faixa de valores mais próximos ao comportamento médio em cada ponto.

Excluindo os valores *outliers*, obteve-se mulita com propriedades entre 1197,8 e 1670,5 MDV. O comportamento dos resultados em função da potência aplicada apresentaram tendência de aumento na dureza média do material em potências entre 250 a 350 W, sendo o maior valor obtido referente à potência de 350 W.

As durezas medidas nas amostras de 400 W indicam uma queda brusca na tendência de MDVs máxima e média do experimento, apresentando resultados contrários aos esperados quando comparados com (LI *et al.*, 2017). Esperava-se que a dureza do material produzido fosse diretamente proporcional ao aumento de potência aplicada até um patamar estável a partir de potências em cerca de 250 a 300 W. Essa queda pode indicar um problema pontual na amostra, o

que resultaria na estabilização da MDV obtida a partir de 250 W até 500 W, na faixa média de cerca de 1600 MDV com desvio padrão da média igual a 35,9 MDV. Os valores obtidos são equivalentes àqueles citados em literaturas referentes aos processos convencionais de produção, referenciados no Tópico 2.1.2.



Figura 34: Representação dos resultados obtidos de microdureza Vickers

Fonte: Próprio autor



Figura 35: MDV média das amostras alvejadas por potência de laser entre 120 a 500 W

Fonte: Próprio autor

Potência (W)	Amostra 1 (MDV)	Amostra 2 (MDV)	Amostra 3 (MDV)	Amostra 4 (MDV)
120	1813,6	1584,6	1321,5	1585,3
160	1197,8	1615,4	1413,1	1439,7
200	1467,0	1448,7	1387,3	1298,5
250	1246,3	1523,9	1648,3	1439,7
300	1626,5	1615,8	1626,5	1573,8
350	1670,5	1485,6	1594,7	1495,1
400	1337,8	1354,0	1345,9	1430,8
450	1183,8	1395,9	1563,8	1553,7
500	1439,7	1543,7	1763,9	1615,8
		Fonte: Próprio aut	or	

Tabela 8: Resultados obtidos do ensaio de microdureza Vickers para amostras produzidas entre 120 a 500 W

4.6. Resistência à flexão obtida

Os cordões de mulita foram submetidos à ensaio de flexão em três pontos, com 20 mm de distância entre apoios adaptado para a dimensão das amostras, conforme apresentado na Figura 36. É possível observar o modo característico de falha dos corpos de prova submetidos aos ensaio, com fratura na parte inferior dos cordões. Os resultados obtidos de resistência à flexão são

apresentados na Tabela 9, onde vê-se a variação de 5,19 a 31,25 MPa, sendo considerados valores baixos para aplicações em solicitações em tensões flexivas gerais, não sendo possível obter bons espécimes produzidos para tais aplicações.

Por fim, apresenta-se na Figura 37, as curvas de comportamento dos corpos de prova ensaiados no diagrama força x deflexão do martelo do equipamento de flexão. O comportamento de queda da força aplicada observado no gráfico é devido às sucessivas "acomodações" do martelo em cada uma das amostras, ocasionadas pela ruptura dos grãos pouco aderidos ao núcleo, sendo dispersados sem que a falha nos corpos de prova ocorresse.

Figura 36: Ensaio de flexão em cordão de mulita eletrofundida, depositado com potência de 550 W





Fonte: Próprio autor

Potência (W)	t (mm)	w (mm)	Tensão (MPa)		
300	11,80	2,70	18,79		
400	10,80	5,60	9,15		
450	10,40	5,40	16,15		
500	10,70	3,80	31,25		
550	10,80	6,00	5,19		
700	8,30	3,40	22,60		
Fonte: Próprio autor					

Tabela 9: Resultados de tensão de flexão obtidos em ensaio de três pontos

Figura 37: Gráfico de força x deflexão obtido em ensaio de flexão em três pontos para cordões produzidos entre a faixa de potência de laser de 300 a 700 W



Fonte: Próprio autor

Os resultados de tensão obtidos no ensaio de tração são considerados uma estimativa inicial para o problema em questão, dado o baixo número de corpos de prova e a impossibilidade de fabricação de corpos de prova com dimensões padronizadas. É esperado que realizando mais ensaios com geometria padrão seja possível obter o valor médio de tensão nos cordões produzidos via LENS com maior assertividade e repetibilidade.

4.7. Caracterização do material

O pó de mulita eletrofundida utilizado apresenta formato trapezoidal, conforme apresentado na Figura 38. Tal geometria, quando comparado com o formato esférico da alumina apresentada na Figura 11a, caracteriza maior dificuldade de deposição em relação à propriedade de fluidez do material, fator relevante levando-se em comparação com o *setup* tradicional do experimento LENS, O tamanho do grão encontrado corresponde ao esperado, conforme citado no Tópico 2.1.2, entre 200 a 500 µm, sendo grãos maiores em comparação com os utilizados em outros estudos de LENS (CAMARGO *et al.*, 2020),



Figura 38: Grão de mulita eletrofundida em microscópio confocal

Fonte: Próprio autor

É possível observar a topografia da região alvejada pelo laser LENS, evidenciando a diferença entre a região do núcleo (fusão completa) – Figura 39b (região azul) e os grãos na região de pouca aderência – Figura 39b (região vermelha).



Figura 39: Topologia de região de mulita fundida por Laser, (a) Confocal; (b) Topologia da região; (c) Escala

Fonte: Próprio autor

Em relação à composição química do pó, a análise de EDX indica a presença de 68,9% de alumina, 29,7% de sílica e o restante em traços, principalmente de potássio, ferro e cromo, formulação correspondente à mulita (2:1). O difratograma do material é apresentado na Figura 40, obtido através de análise de MEV. Os picos ocultados são referentes a elementos indesejados, provenientes da preparação da superfície das amostras com pasta de diamante.

Na Figura 41, apresenta-se o resultado da análise MEV para amostra de mulita produzida com feixe laser de 400 W, com ampliação de 750x, sendo possível observar uma grande região da amostra compreendida pelo núcleo denso do material fundido e defeitos / imperfeições na superfície, principalmente tipificadas em termos de cavidade na superfície do material fundido. Estes defeitos são críticos para as propriedades ruins do material em relação à resistência à flexão, sendo grandes concentradores de tensão e focos de propagação de trincas e ruptura dos corpos de prova. Em nenhuma amostra submetida ao MEV foi possível identificar e observar o formato e direções dos grãos da microestrutura dos cordões.

Na Figura 42, apresenta-se a superfície captada por microscópio ótico em ampliação de 50x, com características semelhantes às observadas no MEV.


Figura 40: Difratograma de amostra de mulita submetida a LENS

Fonte: Próprio autor

Figura 41: Microestrutura obtida em MEV de amostra produzida por LENS – potência de laser 400 W



Fonte: Próprio autor

Figura 42: Microestrutura obtida em microscópio ótico de amostra produzida por LENS - potência de laser 300 W



mulita

Fonte: Próprio autor

5. Conclusões

Cordões densos de alumina e mulita foram satisfatoriamente produzidos por manufatura aditiva direta em processamento de LENS, sendo possível obter o valor máximo de 93% de densidade relativa na formulação (2) referente à composição de mulita com 8% (m/m) de ácido fosfórico como ligante e incidência de 500 W. Dentre os tipos de disposição de pó, as amostras do tipo "pó compactado (#2)" foi a classe com maior número de amostras com densidade relativa mais alta na mesma faixa de potência, totalizando 5 amostras entre 85 a 90 % de densidade relativa. No caso da formulação de alumina, obteve-se o valor máximo de 61% de densidade relativa, nas potências de 350 e 450 W.

A preparação de agregado sólido se mostrou uma maneira viável de produção de material para testes prévios em ensaio LENS, facilitando *setup* de máquina e de experimento, demonstrando boa alternativa para ser utilizada em testes rápidos, sendo possível estabelecer relações entre entradas e saídas de parâmetros de processo.

Quanto à preparação do agregado, destacam-se a rota utilizada na formulação (1) – alumina com 8 %(m/m) de ácido fosfórico, obtendo-se um agregado sólido com aspecto homogêneo e pastoso, onde o cordão foi formado na superfície do agregado e, a rota utilizada na formulação (3) – mulita com 5 %(m/m) e adição de sílica amorfa gel, obtendo-se o agregado com maior resistência a manuseio entre os estudados.

Os agregados brutos com maiores dimensões na direção de deposição foram produzidos nas formulações (1) e (2), ambos na potência de 350 W, atingindo respectivamente 42,5 e 42,2 mm, enquanto o maior espécime produzido na formulação (3) atingiu 12,3 mm na direção de deposição.

Controle geométrico das peças fabricadas é um fator desafiador para utilização do processo LENS nos casos de materiais cerâmicos. Os cordões de alumina produzidos apresentam aspecto frágil e com poças fundidas sem uniformidade e, os cordões de mulita, formados no interior do agregado causam dificuldade de extração e manutenção da integralidade das peças.

Os valores de resistência à flexão obtidos foram entre 5,19 e 31,25 MPa, sendo considerados sem aplicação prática diante de solicitações flexivas e, ainda, sendo necessário preparação de maior número de amostras para análise e com geometria padronizada para que os

dados de resistência à flexão sejam validados estatisticamente e possibilite a repetibilidade do experimento e de seus resultados.

O núcleo de mulita produzido via LENS apresenta alta propriedade de dureza, atingindo o valor máximo de 1670 MDV, com mesma ordem de grandeza do material produzido por meio de processos tradicionais de fabricação. As amostras produzidas na faixa de potência de 250 a 500 W (excluindo a amostra de 400 W) apresentam média de dureza e desvio padrão de, respectivamente, 1600 e 35,9 MDV.

6. Recomendações para trabalhos futuros

Para próximas etapas da pesquisa sugere-se as seguintes atividades complementares:

- Ampliação dos testes LENS com variações de incidência de laser menores entre passos, aumentando o banco de dados e refinando a relação entre potência de laser e as propriedades das peças;
- Ampliação e análise dos demais parâmetros de processo LENS (velocidade do cabeçote e fluxos dos gases) e suas respectivas relações com as propriedades do material;
- Realizar deposição simultânea com dispersão de pó pelo cabeçote da máquina e analisar capacidade de produção dos cordões e comparação com metodologia adaptada do presente trabalho;
- Análise de microestrutura dos cordões formados através de MEV FEG e abrangência no estudo das características microestruturais.

7. Bibliografia

American Society for Testing and Materials (ASTM) C737 - 88, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2006,

ARORA, P. K, ARORA, R; HALEEM, A; KUMAR, H, Application of additive manufacturing in challenges posed by COVID-19, Materials Today: Proceedings, [S, 1,], v, 38, p, 466–468, 2021, DOI: 10,1016/j,matpr,2020,08,323, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S2214785320361952,

AZEVEDO, T. C; CAMARGO, I. L; NUÑEZ, J. S. G; MARIANI, F. E; COELHO, R. T; FORTULAN, C. A, Estudo da viabilidade da manufatura aditiva direta de mulita por Laser Engineering Net Shaping (LENS), In: 110 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO 2021a, Curitiba, PR, Anais [,,,], Curitiba, PR p, 8,

AZEVEDO, T. C; MOREIRA, M. M. A. C; FORTULAN, C. A; SILVA, M. M, Otimização multiobjectivo e simulação de parâmetros de processo de manufatura aditiva direta de alumina, In: 50 SIMPÓSIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DA EESC-USP (SIPGEM) 2021b, São Carlos, Anais [,,,], São Carlos p, 6,

BALLA, V. K; BOSE, S; BANDYOPADHYAY, A, Processing of Bulk Alumina Ceramics Using Laser Engineered Net Shaping, International Journal of Applied Ceramic Technology, [S, l,], v, 5, n, 3, p, 234–242, 2008, DOI: 10,1111/j,1744-7402,2008,02202,x, Disponível em: http://doi.wiley.com/10,1111/j,1744-7402,2008,02202,x,

BOCH, P; NIEPCE, J, Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications, 1, ed, [s,l,] : Wiley-ISTE, 2007,

BOUMAZA, A; FAVARO, L; LÉDION, J; SATTONNAY, G; BRUBACH, J, B; BERTHET, P; HUNTZ, A, M; ROY, P; TÉTOT, R, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study, Journal of Solid State Chemistry, [S, 1,], v, 182, n, 5, p, 1171–1176, 2009, DOI: 10,1016/j,jssc,2009,02,006, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0022459609000693,

CALLISTER, W. D, Fundamentals Of Materials Science And Engineering An Interactive E, Text, 5, ed, [s,l,] : Wiley, 2000,

CAMARGO, I. L; LOVO, J. F. P; ERBERELI, R; COELHO, R. T; SILVA, I. B; FORTULAN, C. A, An Overview of Laser Engineered Net Shaping of Ceramics, Matéria (Rio de Janeiro), [S, l,], v, 25, n, 1, 2020, DOI: 10,1590/s1517-707620200001,0916, Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762020000100344&tlng=en,

CHEN, A; WU, J; LIU, K; CHEN, J; XIAO, H; CHEN, P; LI, C; SHI, Y, High-performance ceramic parts with complex shape prepared by selective laser sintering: a review, Advances in Applied Ceramics, [S, 1,], v, 117, n, 2, p, 100–117, 2018, DOI: 10,1080/17436753,2017,1379586, Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10,1080/17436753,2017,1379586,

CHEN, Q; GUILLEMOT, G; GANDIN, C; BELLET, M, Three-dimensional finite element thermomechanical modeling of additive manufacturing by selective laser melting for ceramic materials, Additive Manufacturing, [S, 1,], v, 16, p, 124–137, 2017, DOI: 10,1016/j,addma,2017,02,005, Disponível em:

https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S2214860416302317,

CRUZ, P. J. S; CAMÕES, A; FIGUEIREDO, B; RIBEIRO, M. J; RENAULT, J, Additive manufacturing effect on the mechanical behaviour of architectural stoneware bricks, Construction and Building Materials, [S, 1,], v, 238, p, 117690, 2020, DOI: 10,1016/j,conbuildmat,2019,117690, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0950061819331435,

DECKERS, J; VLEUGELS, J; KRUTH, J. P, Additive Manufacturing of Ceramics: A Review, Journal of Ceramic Science and Technology, [S, 1,], v, 5, n, 4, p, 245–260, 2014, Disponível em: https://www.ceramic-science.com/articles/all-articles.html?article_id=100351,

DEHGHANGHADIKOLAEI, A; NAVID, N; MOHAMMADIAN, B; FOTOVVATI, B, Additive Manufacturing Methods A Brief Overview, Journal of Scientific and Engineering Research, [S, 1,], v, 5, n, 8, p, 123–131, 2018,

DUTTA, B, Directed Energy Deposition (DED) Technology, In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, [s,l,] : Elsevier, 2020, DOI: 10,1016/B978-0-12-819726-4,00035-1, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/B9780128197264000351, FEENSTRA, D, R,; BANERJEE, R,; FRASER, H, L,; HUANG, A,; MOLOTNIKOV, A,; BIRBILIS, N, Critical review of the state of the art in multi-material fabrication via directed energy deposition, Current Opinion in Solid State and Materials Science, [S, l,], v, 25, n, 4, p, 100924, 2021, DOI: 10,1016/j,cossms,2021,100924, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S1359028621000279, GAINS, R, V,; SKINNER, H, C, W,; FOORD, E, E,; MASON, B,; ROSENZWEIG, A, Dana's New Mineralogy, New York: Wiley, 1977,

HEINRICH, J. G, Introduction to the principles of ceramic forming, 1, ed, Göller Verlag, BadenBaden: e-book, 2004,

HOSSEINZADEH, M,; AKBARI, M,; BASHIRI, F, The effect of fused and sintered mullite on properties of ceramic heat shield in V94,2 gas turbines, In: 2015 30TH INTERNATIONAL POWER SYSTEM CONFERENCE (PSC) 2015, Tehran, Iran, Anais [,,,], Tehran, Iran: IEEE, 2015, p, 371–373, DOI: 10,1109/IPSC,2015,7827775, Disponível em: http://ieeexplore,ieee,org/document/7827775/,

International Organization for Standardization (IOS) / American Society for Testing and Materials (ASTM) 52900(en), Additive manufacturing — General principles — Terminology, 2015,

JEANTETTE, F. P; DAVID, M. K; JOSEPH A. R; LEE, P. S, Albuquerque, N, Mex, Assignee: Sandia Corporation, Albuquerque, n, Mex, Method and System for Producing Complex-Shape Objects, Patent number: 6046426, 2000,

KALITA, P. E; SCHNEIDER, H; LIPINSKA, K; SINOGEIKIN, S; HEMMERS, O. A; CORNELIUS, A, High-Pressure Behavior of Mullite: An X-Ray Diffraction Investigation, Journal of the American Ceramic Society, [S, 1,], v, 96, n, 5, p, 1635–1642, 2013, DOI: 10,1111/jace,12191, Disponível em: http://doi.wiley.com/10,1111/jace,12191,

KERAMAT, E; HASHEMI, B, Modelling and optimizing the liquid phase sintering of alumina/CaO–SiO2–Al2O3 ceramics using response surface methodology, Ceramics International, [S, 1,], 2020, DOI: 10,1016/j,ceramint,2020,09,153, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0272884220328534,

KOK, Y,; TAN, X, P; WANG, P; NAI, M, L, S; LOH, N, H; LIU, E; TOR, S, B, Anisotropy and heterogeneity of microstructure and mechanical properties in metal additive manufacturing: A critical review, Materials & Design, [S, 1,], v, 139, p, 565–586, 2018, DOI: 10,1016/j,matdes,2017,11,021, Disponível em:

https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0264127517310493,

KOLLENBERG, W; SCHNEIDER, H, Microhardness of Mullite at Temperatures to 10000, Journal of the American Ceramic Society, [S, 1,], v, 72, n, 9, p, 1739–1740, 1989, DOI: 10,1111/j,1151-2916,1989,tb06316,x, Disponível em: https://onlinelibrary,wiley,com/doi/10,1111/j,1151-2916,1989,tb06316,x, KRENZEL, T. F; SCHREUER, J; LAUBNER, D; CICHOCKI, M; SCHNEIDER, H, Thermomechanical properties of mullite ceramics: New data, Journal of the American Ceramic Society, [S, 1,], v, 102, n, 1, p, 416–426, 2019, DOI: 10,1111/jace,15925, Disponível em: http://doi.wiley.com/10,1111/jace,15925,

KRUTH, J, P, Material Incress Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques, CIRP Annals, [S, 1,], v, 40, n, 2, p, 603–614, 1991, DOI: 10,1016/S0007-8506(07)61136-6, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0007850607611366,

KRUTH, J, P; LEU, M, C; NAKAGAWA, T, Progress in Additive Manufacturing and RapidPrototyping, CIRP Annals, [S, 1,], v, 47, n, 2, p, 525–540, 1998, DOI: 10,1016/S0007-8506(07)63240-5,Disponívelem:

https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0007850607632405,

LARRANETA, E; ROBLES, J. D; LAMPROU, D. A, Additive Manufacturing Can Assist in the Fight Against COVID-19 and Other Pandemics and Impact on the Global Supply Chain, 3D Printing and Additive Manufacturing, [S, 1,], v, 7, 2020, Disponível em: https://www.liebertpub.com/doi/10,1089/3dp,2020,0106,

LEVY, G. N; SCHINDEL, R; KRUTH, J, P, rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (lm) technologies, state of the art and future perspectives, CIRP Annals, [S, l,], v, 52, n, 2, p, 589–609, 2003, DOI: 10,1016/S0007-8506(07)60206-6, Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0007850607602066,

LI, Y; HU, Y; CONG, W; ZHI, L; GUO, Z, Additive manufacturing of alumina using laser engineered net shaping: Effects of deposition variables, Ceramics International, [S, l,], v, 43, n, 10, p, 7768–7775, 2017, DOI: 10,1016/j,ceramint,2017,03,085, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0272884217304571,

LIN, N; WANG, X; ZHANG, Y; HU, X; RUAN, J, Fertigation management for sustainable precision agriculture based on Internet of Things, Journal of Cleaner Production, [S, l,], p, 124119, 2020, DOI: 10,1016/j,jclepro,2020,124119, Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620341640,

MONIZ, L; CHEN, Q; GUILLEMOT, G; BELLET, M; GANDIN, C; COLIN, C; BARTOUT, J; BERGER, Marie-Hélène, Additive manufacturing of an oxide ceramic by laser beam melting— Comparison between finite element simulation and experimental results, Journal of Materials Processing Technology, [S, l,], v, 270, p, 106–117, 2019, DOI: 10,1016/j,jmatprotec,2019,02,004, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0924013619300445,

NGO, T. D; KASHANI, A; IMBALZANO, G; NGUYEN, K. T. Q; HUI, D, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, Composites Part B: Engineering, [S, 1,], v, 143, p, 172–196, 2018, DOI: 10,1016/j,compositesb,2018,02,012, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S1359836817342944,

NIU, F; WU, D; LU, F; LIU, G; MA, G; JIA, Z, Microstructure and macro properties of Al2O3 ceramics prepared by laser engineered net shaping, Ceramics International, [S, 1,], v, 44, n, 12, p, 14303–14310, 2018, DOI: 10,1016/j,ceramint,2018,05,036, Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884218311684,

NIU, F; WU, D; MA, G; WANG, J; ZHUANG, J; JIN, Z, Rapid Fabrication of Eutectic Ceramic Structures by Laser Engineered Net Shaping, Procedia CIRP, [S, 1,], v, 42, p, 91–95, 2016, DOI: 10,1016/j,procir,2016,02,196, Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212827116004807,

NIU, F; WU, D; MA, G; ZHANG, B, Additive manufacturing of ceramic structures by laser engineered net shaping, Chinese Journal of Mechanical Engineering, [S, l,], v, 28, n, 6, p, 1117–1122, 2015, DOI: 10,3901/CJME,2015,0608,078, Disponível em: http://link,springer,com/10,3901/CJME,2015,0608,078,

NIU, F; WU, D; ZHOU, S; MA, G, Power prediction for laser engineered net shaping of Al2O3 ceramic parts, Journal of the European Ceramic Society, [S, 1,], v, 34, n, 15, p, 3811–3817, 2014,

DOI: 10,1016/j,jeurceramsoc,2014,06,023, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0955221914003513,

NUÑEZ, J. S. G, Numerical and experimental analize of gas-powder flow in a coxial nozzle applied to additive manufacturing process, 2022, Universidade de São Paulo, [S, 1,], 2022,

PFEIFFER, S, Selective laser melting of thermal pre-treated metal oxide doped aluminum oxide granules, Open Ceramics, [S, 1,], v, 2, p, 100007, 2020, DOI: 10,1016/j,oceram,2020,100007, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S2666539520300079,

PITCHFORD, J. E; STEARN, R. J; KELLY, A; CLEGG, W. J, Effect of Oxygen Vacancies on the Hot Hardness of Mullite, Journal of the American Ceramic Society, [S, l,], v, 84, n, 5, p, 1167–

1168,
2001,
DOI:
10,1111/j,1151-2916,2001,tb00807,x,
Disponível
em:

https://onlinelibrary,wiley,com/doi/10,1111/j,1151-2916,2001,tb00807,x,

<td

RAMOS G., A; RODRÍGUEZ E. M; ANTÓN I. M; SÁEZ, M; CAMINO O. M; CABALLERO V. J, Experimental Study of the Mechanical Behaviour of Bricks from 19th and 20th Century Buildings in the Province of Zamora (Spain), Infrastructures, [S, 1,], v, 3, n, 3, p, 38, 2018, DOI: 10,3390/infrastructures3030038, Disponível em: http://www.mdpi.com/2412-3811/3/3/38,

RAO, Singiresu S, Engineering Optimization, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009, DOI: 10,1002/9780470549124, Disponível em: http://doi.wiley.com/10,1002/9780470549124,

REED, J. S, Principles of Ceramics Processing, [s,l,] : John Wiley & Sons, Inc, (US), 1995,

RIOS, G. A. B. L, Contributions for the definition of a manufacturing sequence for metal components using the Laser-based Direct Energy Deposition (DED-LB) process, 2021, Universidade de São Paulo, [S, 1,], 2021,

SAFONOV, A; CHUGUNOV, S; TIKHONOV, A; GUSEV, M; AKHATOV, I, Numerical simulation of sintering for 3D-printed ceramics via SOVS model, Ceramics International, [S, 1,], v, 45, n, 15, p, 19027–19035, 2019, DOI: 10,1016/j,ceramint,2019,06,144, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0272884219316463,

SCHNEIDER, H; SCHREUER, J; HILDMANN, B, Structure and properties of mullite—A review, Journal of the European Ceramic Society, [S, 1,], v, 28, n, 2, p, 329–344, 2008, DOI: 10,1016/j,jeurceramsoc,2007,03,017, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0955221907002634,

SCHNEIDER, H; FISCHER, R. X; SCHREUER, J, Mullite: Crystal Structure and Related Properties, Journal of the American Ceramic Society, [S, 1,], v, 98, n, 10, p, 2948–2967, 2015, DOI: 10,1111/jace,13817, Disponível em: http://doi.wiley.com/10,1111/jace,13817,

SHACKELFORD, J. F; DOREMUS, R. H, (ORG,), Ceramic and Glass Materials, 1, ed, Boston, MA: Springer US, 2008, DOI: 10,1007/978-0-387-73362-3, Disponível em: http://link,springer,com/10,1007/978-0-387-73362-3,

SRIVATSAN, T, S; SUDARSHAN, T, S, (ORG,), Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications, [s,l,] : CRC Press, 2015, DOI: 10,1201/b19360, Disponível em: https://www.taylorfrancis.com/books/9781498714785,

TAN Z., Eddie; PANG, J. H. L; KAMINSKI, J, Directed energy deposition build process control effects on microstructure and tensile failure behaviour, Journal of Materials Processing

Technology, [S, l,], v, 294, p, 117139, 2021, DOI: 10,1016/j,jmatprotec,2021,117139, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0924013621000996,

TAREQ, M. S; RAHMAN, T; HOSSAIN, M; DORRINGTON, P, Additive manufacturing and
the COVID-19 challenges: An in-depth study, Journal of Manufacturing Systems, [S, 1,], 2021,
DOI: 10,1016/j,jmsy,2020,12,021, Disponível em:
https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278612520302351,

THOMPSON, S. M.; BIAN, L; SHAMSAEI, N; YADOLLAHI, A, An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics, Additive Manufacturing, [S, 1,], v, 8, p, 36–62, 2015, DOI: 10,1016/j,addma,2015,07,001, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S2214860415000317,

TOLOCHKO, N. K; KHLOPKOV, Y. V; MOZZHAROV, S. E; IGNATIEV, M. B; LAOUI, T; TITOV, V. I, Absorptance of powder materials suitable for laser sintering, Rapid Prototyping Journal, [S, l,], v, 6, n, 3, p, 155–161, 2000, DOI: 10,1108/13552540010337029, Disponível em: https://www.emerald.com/insight/content/doi/10,1108/13552540010337029/full/html,

VORDOS, N; GKIKA, D. A; MALIARIS, G; TILKERIDIS, K. E; ANTONIOU, A; BANDEKAS, D. V; CH, M. A, How 3D printing and social media tackles the PPE shortage during Covid – 19 pandemic, Safety Science, [S, 1,], v, 130, p, 104870, 2020, DOI: 10,1016/j,ssci,2020,104870, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0925753520302678,

WANG, C; HORBY, P. W; HAYDEN, F. G; GAO, G. F, A novel coronavirus outbreak of global health concern, The Lancet, [S, 1,], v, 395, n, 10223, p, 470–473, 2020, DOI: 10,1016/S0140-6736(20)30185-9, Disponível em:

https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0140673620301859,

WU, D; ZHAO, D; NIU, F; HUANG, Y; ZHU, J; MA, G, In situ synthesis of melt-grown mullite ceramics using directed laser deposition, Journal of Materials Science, [S, 1,], v, 55, n, 27, p, 12761–12775, 2020, DOI: 10,1007/s10853-020-04938-3, Disponível em: http://link.springer,com/10,1007/s10853-020-04938-3,

YARAGATTI, N; PATNAIK, A, A review on additive manufacturing of polymers composites, Materials Today: Proceedings, [S, 1,], 2020, DOI: 10,1016/j,matpr,2020,10,490, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S2214785320381116,

ZHOU, M; LIU, W; WU, H; SONG, X; CHEN, Y; CHENG, L; HE, F; CHEN, S; WU, S, Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on

stereolithography – Optimization of the drying and debinding processes, Ceramics International, [S, 1,], v, 42, n, 10, p, 11598–11602, 2016, DOI: 10,1016/j,ceramint,2016,04,050, Disponível em: https://linkinghub,elsevier,com/retrieve/pii/S0272884216304448,