

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR André Luiz Jardim Munhoz
Jardim Munhoz E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 03/07/97
Marcelo F. Ierardi
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Cura Localizada de Resina Termosensível Utilizando o Laser de CO₂ como Fonte Seletiva de Calor

Autor: André Luiz Jardim Munhoz
Orientador: Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi
Co-Orientador: Prof. Dr. Marco A Fiori Scarparo

07/97

M925c

32031/BC

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS

Cura Localizada de Resina Termosensível Utilizando o Laser de CO₂ como Fonte Seletiva de Calor

Autor: **André Luiz Jardini Munhoz**

Orientador: **Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi** o/L

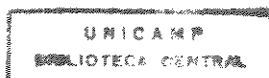
Co-Orientador: **Prof. Dr. Marco Antônio Fiori Scarparo** o/L

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997
S.P. - Brasil



97196116

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	M925c
V.	Ex.
TI MBO BC/	32031
PROC.	281,97
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13/11/97
N.º CPD	

CM-00102107-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M925c Munhoz, André Luiz Jardimi

Cura localizada de resina termosensível utilizando o laser de CO₂ como fonte seletiva de calor / André Luiz Jardimi Munhoz. --Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientadores: Maria Clara Filippini Ierardi, Marco Antônio Fiori Scarparo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Lasers de dióxido de carbono. 2. Radiação infravermelho. 3. Resinas epoxi. 4. Espectros de absorção. I. Ierardi, Maria Clara Filippini. II. Scarparo, Marco Antônio Fiori. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Cura Localizada de Resina Termosensível
Utilizando o Laser de CO₂ como
Fonte Seletiva de Calor**

Autor: André Luiz Jardini Munhoz

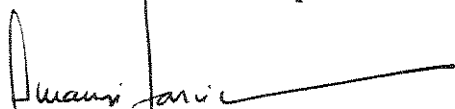
Orientador: Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

Co-Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Fiori Scarparo



Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi, Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Amauri Garcia

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física

Campinas, 03 de julho de 1997

Dedicatória:

Dedico todo o esforço deste trabalho aos meus pais Marcio e Maria Helena, aos meus irmãos Alessandra e Victor Hugo e à minha namorada Marcela.

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho, instituições e pessoas, de uma maneira especial, foram imprescindíveis para atingirmos nosso objetivo. Agradeço em particular:

À minha família pelo incentivo e apoio em todos os momentos da minha vida.

À Prof. Dra. Maria Clara F. Ierardi, pela dedicação, estímulo, agradável convivência de trabalho e apoio, durante a orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marco A F. Scarparo, primeiramente pelo tema, que não poderia ser mais interessante, depois pela colaboração, amizade, discussões e críticas construtivas que resultaram nesta Tese.

Em especial ao amigo Paulo S. Wagner pelas proveitosas discussões e preciosa colaboração neste trabalho.

À UNICAMP e ao CNPq.

À Prof. Dra. Susan D. Allen, Vice-Presidente de pesquisa na University of Tulane - News Orleans, pela contribuição técnica neste trabalho.

Aos professores e funcionários do DEMA/FEM/UNICAMP.

Aos meus amigos que sempre estiveram mais próximos, pelas trocas de idéias e inestimável convívio diário.

A Deus, por tudo e principalmente por ter colocado pessoas tão especiais no meu caminho, sem Ele, nada disso estaria acontecendo.

*... 'a ciência sem a religião é imperfeita,
e a religião sem a ciência é cega'...*

Albert Einstein

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - Considerações Gerais	1
1.2 - Objetivos do Trabalho	3
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
2.1 - Tecnologia do Laser	4
2.1.1 - Propriedades da Radiação Laser	5
2.1.2 - Elementos e Modos de Operação	6
2.1.2.1 - Focalização do Feixe Laser e Profundidade de Foco	7
2.1.2.2 - Distribuição da Intensidade de Energia	10
2.1.3 - O Laser como Fonte de Calor	13
2.2 - Utilização da Estereolitografia na Manufatura de Protótipos	15
2.2.1 - Considerações iniciais	15
2.2.2 - Nova Técnica de Estereolitografia Térmica em Três Dimensões	19
2.2.3 - Construção de Modelos Tridimensionais por 'STL'	24
2.2.4 - Obtenção de Peças Tridimensionais: Anéis	26
2.2.5 - Composição 'Ótima' da Resina Termosensível	29
Capítulo 3 - Modelo Químico Teórico	30
3.1 - Caracterização da Resina Termosensível	30
3.1.1 - Processo de Cura da Resina Termosensível	33
3.1.1.1 - Envolvimento do Agente de Cura	33
3.1.1.2 - Adição de Carga	36

3.1.1.3 - Condições da Temperatura	37
Capítulo 4 - Modelo Físico Teórico	41
4.1- Controle dos Parâmetros no Processo da Cura Localizada	41
4.1.1 - Cálculo do Fluxo de Energia	40
4.1.2 - Cálculo do Volume Irradiado	42
4.1.3 - Cálculo do Aumento da Temperatura	45
Capítulo 5 - Análise Experimental	49
5.1 - O Aparato Experimental	51
Capítulo 6 - Resultados e Discussões	61
6.1 - Caracterização do Processo de Cura da Resina Termossensível em Função da Temperatura Externa Aplicada	61
6.2 - Determinação da Profundidade de Absorção Ótica pelo Método Analítico em Função da Variação de Sílica na Composição	67
6.3 - Aplicação do Modelo Físico Teórico na Análise da Cura Localizada	76
Capítulo 7 - Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros	79
7.1 - Conclusões	79
7.2 - Propostas para Trabalhos Futuros	81
Referências Bibliográficas	83
Apêndice “A”	86

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 - Emissão Estimulada e Propagação dos Fótons.

Figura 2.2 - Representação Esquemática da Focalização e da Profundidade de Foco do Feixe Laser

Figura 2.3 - Perfil de Intensidade e Distribuição Radial de Energia para os Modos de Ordem mais baixa, TEM_{00} , TEM^*_{01} e TEM_{10} .

Figura 2.4 - Perfil da Distribuição Radial Gaussiana de Energia para um Feixe Laser

Figura 2.5 - As três espécies de ondas mais importantes para a teoria atomística: calor, luz e raios gama.

Figura 2.6 - Fluxograma do Ciclo de Desenvolvimento de um Protótipo.

Figura 2.7 - Ilustração do Sistema Utilizado na Fabricação dos Anéis Tridimensionais

Capítulo 3

Figura 3.1 - Estrutura da Cadeia Polimérica do Diglicidil Éter Bisfenol A (DGEBA) Formado a Partir dos Compostos Bisfenol A e Epiclorohidrina.

Figura 3.2 - Cinética do Processo de Cura e Formação das Ligações Cruzadas.

Figura 3.3 - Pico Exotérmico da Temperatura Interna Resultante em Reações de Sistemas Epoxy/Amina

Capítulo 4

Figura 4.1 - Representação Esquemática na Determinação do '*dwell time*'.

Figura 4.2 - Ilustração Exemplificando o Processo da Cura Localizada em Três Dimensões

Capítulo 5

Figura 5.1 - Montagem do Equipamento Utilizado na Caracterização Térmica da Resina Termossensível para Determinação da Evolução da Cura da Amostra

Figura 5.2 - Espectro da Transmitância do Cristal de KBr Utilizado como Substrato para Amostra Semi-Líquida

Figura 5.3 - Espectro da Reflectância do Cristal de KBr Utilizado como Substrato para Amostra Semi-Líquida

Figura 5.4 - Ilustração Representativa do Equipamento Espectrofotômetro Utilizado nas Análises das Transmitâncias das Amostras Semi-Líquidas.

Capítulo 6

Figura 6.1 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para Temperatura Externa de 37°C.

Figura 6.2 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para Temperatura Externa de 44°C.

Figura 6.3 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para Temperatura Externa de 57°C.

Figura 6.4 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para
Temperatura Externa de 63°C.

Figura 6.5 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para
Temperatura Externa de 75°C.

Figura 6.6 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para
Temperatura Externa de 80°C.

Figura 6.7 - Espectros da Radiação Infravermelha do Laser de CO₂ Obtidos de
Amostras Semi-Líquidas em Função da Variação de Sílica na Composição.

Figura 6.8 - Espectro da Transmitância da Amostra Sem Sílica na Composição.

Figura 6.9 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.12 partes
de Sílica na Composição.

Figura 6.10 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.35 partes
de Sílica na Composição.

Figura 6.11 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.54 partes
de Sílica na Composição.

Figura 6.12 - Espectro da Transmitância da Amostra na Composição 'Ótima'.

Figura 6.13 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.9 partes
de Sílica na Composição.

Figura 6.14 - Espectro da Transmitância da Amostra com 1.1 partes
de Sílica na Composição.

Figura 6.15 - Espectro da Transmitância da Amostra com 1.25 partes
de Sílica na Composição.

Figura 6.16 - Espectro da Transmitância da Amostra com 1.4 partes
de Sílica na Composição.

Figura 6.17 - Profundidade de Absorção Óptica em Função da Variação de Sílica

Figura 6.18 - Mapeamento Isotérmico para 1/e da Temperatura Máxima

no Volume da Amostra.

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela I - Relação entre os Parâmetros Envolvidos no Processo da Cura Localizada

Tabela II - Resultados Comparativos dos Tipos de Resinas Utilizadas na Estereolitografia

Capítulo 5

Tabela III - Variação das Amostras para Análise da Transmitância em Função da Quantidade de Sílica Adicionada

Capítulo 6

Tabela IV - Profundidade de Absorção Óptica em Função da Variação de Sílica

Nomenclatura

Letras Latinas

C_p - Capacidade térmica molar	[J/mol.K]
D - Difusividade Térmica	[m ² /s]
k - Condutividade térmica	[W/m.K]
G - Termo de Fonte Laser	[W/m ³]
m - Massa	[g]
t - Tempo	[s]
T - Temperatura	[°C]
V - Volume	[m ³]
E - Energia	[Joule]
P - Potência	[Watt]

Letras Gregas

δ - Profundidade de Absorção Óptica	[cm]
α - Coeficiente de Absorção Óptica	[cm ⁻¹]
λ - Comprimento de onda	[μm]
v - Velocidade de varredura	[cm/s]
τ_d - 'dwell time'	[μs]
ν - frequência	[Hz]
ω - raio do feixe	[mm]
ρ - Massa Específica (densidade)	[kg/m ³]

Resumo

MUNHOZ, André Luiz Jardini, *Cura Localizada de Resina Termosensível Utilizando o Laser de CO₂ como Fonte Seletiva de Calor*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (Mestrado)

Este trabalho apresenta uma técnica inovadora de pesquisa, conhecida como estereolitografia térmica em três dimensões, que permite fabricar protótipos em resinas termosensíveis, com aplicação da radiação infravermelha (10,6 μm) do laser de CO₂. Usualmente esta técnica de fabricação de protótipos é realizada com o laser operando na região espectral do ultravioleta (352 nm). O processo da cura localizada ocorre com o feixe laser de CO₂ focalizado na superfície da amostra de um material composto de resina epoxi, dietileno triamina e sílica em pó, em proporções adequadas. Neste trabalho, foram criados os modelos físico e químico para controlar o volume curado em função dos parâmetros operacionais do laser e das características térmicas e ópticas da amostra. As análises experimentais determinaram a faixa de temperatura em que a cura se inicia, e o comportamento da profundidade de absorção óptica em função da variação de sílica na composição. Um modelo matemático foi aplicado, resolvendo-se a equação da condução de calor dependente do tempo na coordenadas cilíndricas, que permite prever o comportamento da cura em função das condições de irradiação. Os resultados comprovaram que pode-se confinar a cura localizada muito próxima da dimensão do feixe laser, apresentando concordância com os resultados experimentais preliminares onde peças tridimensionais foram construídas por sobreposição de camadas com espessuras individuais da ordem de 0,1 a 0,2 mm.

Palavras Chave:

Laser de dióxido de carbono, radiação infravermelho, resina epoxi, espectros de absorção.

Abstract

MUNHOZ, André Luiz Jardini, *Localized Cure of Thermosetting Resins Using CO₂ Laser with Heat Seletive Source*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (Mestrado)

We present a new three dimensions stereolithography technique with applications to the produce of prototypes in thermosetting resins. In contrast conventional stereolithography which utilize ultraviolet illumination (typically emanating a HeCd laser - 0,352 μm) to cure a photosensitive polymer, we achieve a localized cure in thermosensitive epoxy using a scanned CO₂ laser (10,6 μm). The sample consists of the epoxy resin mixed with optimum concetration of diethilene triamine and silica powder with laser power adjusted to produce setting only at the focus of the scanned beam. We present models of the physical and chemical to described and to control of parameter involved of localized curing. Special consideration is given to the laser parameters, scanning speed as well as the sample parameters involved in the curing process. In particular a series experiments were performed to determine the optimum silica concetration for efficient curing as a function of temperature. In order to model the flow of the heat in laser-induced curing we used mathematical approach to solve the time-dependent heat equation in cylindrical coordenator. Results show the numerical simulation that in the time required for curing, we can successfully confine curing laterally to within the roughly the diameter of the laser beam and vertically to within the absorption depth and show a good agrement with experimental data obtain by the previous work.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Gerais

No crescente desenvolvimento de implementações industriais na produção mundial, a companhia americana 3D System em 1987, introduziu uma técnica promissora na fabricação de modelos e moldes para a fundição, conhecida como estereolitografia térmica em três dimensões. Desde a sua divulgação, até os dias atuais, esta técnica vem se difundindo e apresentando constante evolução, na substituição das outras técnicas de prototipagem rápida, encurtando assim, o caminho entre o desenho projetado e uma peça real, em três dimensões.

A estereolitografia térmica em três dimensões é uma técnica eficiente na manufatura de protótipos que combina a ciência dos polímeros, a computação gráfica e a tecnologia do laser. A aplicação do laser em resinas líquidas favorece o processo de cura, solidificando a resina em dimensões previamente definidas, uma vez que o laser devido a alta colimação do feixe, possibilita o aquecimento da resina em regiões restritas ao diâmetro do feixe laser. Diante disto, pode-se portanto, uma vez conhecendo o comportamento da resina quando sob efeito da radiação do laser, obter a cura localizada através do confinamento de energia do feixe laser. Contudo, a cura localizada será também definida através do controle dos parâmetros operacionais do equipamento laser.

Normalmente, a técnica de estereolitografia, envolve um laser HeCd, operando na região ultravioleta, no processo de cura de resinas especiais. Apesar do grande potencial da estereolitografia utilizando o laser operando no ultravioleta, o processo ainda não está bem controlado, no qual fenômenos como contração, e a necessidade de um tratamento adicional após a cura, apresentam-se como os maiores problemas, afetando portanto, a precisão dimensional e a qualidade das partes curadas.

Com o propósito de solucionar os problemas apresentados, foram iniciados na UNICAMP, de forma conjunta entre o Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física e o Departamento de Engenharia de Materiais da Engenharia Mecânica, o desenvolvimento de uma inovadora técnica de fabricação de pequenas peças tridimensionais, utilizando o laser de CO₂, portanto operando na região do infravermelho (10,6 μm), como fonte seletiva de calor aplicado em resinas termosensíveis.

Nesta nova técnica, as primeiras peças tridimensionais obtidas pela cura com a radiação infravermelha, apresentaram certa precisão, boa estabilidade e sem retração do polímero, com a cura ocorrendo na região limitada pela dimensão do feixe laser. Portanto, esta inovadora técnica já apresenta vantagens sobre a técnica convencional. O mais importante constituinte desta técnica é a resina termosensível elaborada para curar quando sob o efeito da radiação infravermelha, que estando a sua composição em condições adequadas, permite a cura localizada em um volume seletivo da amostra irradiada pelo feixe laser de CO₂. Entretanto, para se chegar na composição ideal para cura localizada (que chamamos aqui de 'ótima') da resina termosensível, foram estudadas primeiramente, as características térmicas e ópticas, e fundamentalmente, a disponibilidade da mesma junto ao mercado nacional. Outros parâmetros críticos, incluindo ajuste da potência associada ao laser, velocidade de varredura e espessura da camada curada, são determinantes para obtenção precisa das partes curadas e melhora na estabilidade dimensional.

Assim, tem-se hoje a certeza de podermos produzir peças tridimensionais, iniciais, com cura imediata, sem retração e a custos muito inferiores aos da técnica convencional, mesmo considerando a nova técnica, nos seus desenvolvimentos iniciais.

1.2 - Objetivos do Trabalho

O tema central desta tese, foi retratar a importância do modelo físico teórico na obtenção da cura localizada, através do controle dos parâmetros operacionais do laser (potência do laser, tempo de permanência ou '*dwell time*', diâmetro do feixe laser, velocidade de varredura) e das características térmicas e ópticas da resina termosensível. Tendo em vista a importância do modelo físico teórico e a necessidade da caracterização térmica e óptica da resina termosensível no processo da cura localizada através do confinamento de energia no feixe laser de CO₂, definiu-se um plano de trabalho com os seguintes objetivos:

⇒ Revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito aos processamentos de materiais por laser, e da utilização da estereolitografia como técnica de prototipagem rápida.

⇒ Definição do modelo físico e químico teórico apropriado para determinar e controlar os parâmetros envolvidos no processo da cura localizada.

⇒ Execução da primeira etapa de ensaios experimentais utilizados na caracterização térmica do processo de evolução da cura da resina termosensível.

⇒ Determinação da profundidade de absorção óptica das amostras em função da variação de sílica em pó imposta na composição 'ótima' da resina termosensível.

⇒ Realização de simulação com o modelo matemático para prever o comportamento da cura em função das condições de irradiação.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 -Tecnologia do Laser

O laser faz parte da vida científica, há algumas décadas, exercendo fascínio sobre os cientistas, que chegaram a prever o futuro brilhante reservado para este equipamento. Com o passar do tempo e o avanço das pesquisas científicas, o laser vem se confirmando como uma ferramenta polivalente de extraordinárias propriedades de radiação, tendo ocupação em uma série de aplicações nos mais diversos campos, com pesquisas voltadas sobre os modos de funcionamento e as estruturas internas das fontes.

A importância do efeito do feixe laser sobre a matéria tem direcionado, desde a invenção do primeiro laser (Rubi) em 1960, diversos trabalhos que exploram os sucessivos desenvolvimentos deste equipamento sofisticado, e de utilização imprescindível no âmbito industrial.

Recentemente, com a ajuda dos pesquisadores, o desenvolvimento de laser de alta potência tem levado a um aumento da parcela de energia transmitida até o material, em razão dos avanços nas técnicas de entrega do feixe, que ocorre por meio de sistemas ópticos, guiando o feixe da saída da fonte até o local de aplicação, e assim minimizando as perdas durante a transmissão. Como resultado, estas conquistas modificaram consideravelmente o perfil de aplicação em processamento de materiais, trazendo maior confiabilidade no equipamento, maior controle da qualidade final do processo, aumentando assim a produtividade e ganho em economia.

No presente capítulo, será feita inicialmente, uma abordagem superficial sob o ponto de vista da óptica aplicada ao laser, e algumas considerações referentes a distribuição de energia fornecida pelo laser, que atua como fonte seletiva de calor, uma vez que o laser foi utilizado neste trabalho como nossa ferramenta principal.

2.1.1 - Propriedades da Radiação Laser

O laser é diferenciado das fontes de calor convencionais devido a sua alta concentração de energia e emissão de luz coerente. Esta característica de coerência da luz laser é obtida, basicamente, pelo fenômeno de emissão estimulada, descoberto teoricamente por A. Einstein em 1917, que corresponde à liberação de um fóton por transição de um átomo excitado a um nível inferior de energia. [MAILLET,1987]

Os átomos absorvem ou emitem discretos “pacotes” de energia, denominados fótons. Após ser excitado, um simples átomo move-se de um nível inferior de energia para um estado superior de energia. Quando o átomo relaxa ou decai voltando para o nível menos energético, ocorre a liberação de um fóton. Esta liberação do fóton pelo átomo, apresentado na Figura 2.1, pode ser provocada pela chegada de um outro fóton, de igual energia (E) e frequência (ν), proporcionando desta maneira, uma relação entre as radiações indutoras e induzidas com as mesmas propriedades de fase, direção, sentido de propagação e polarização.

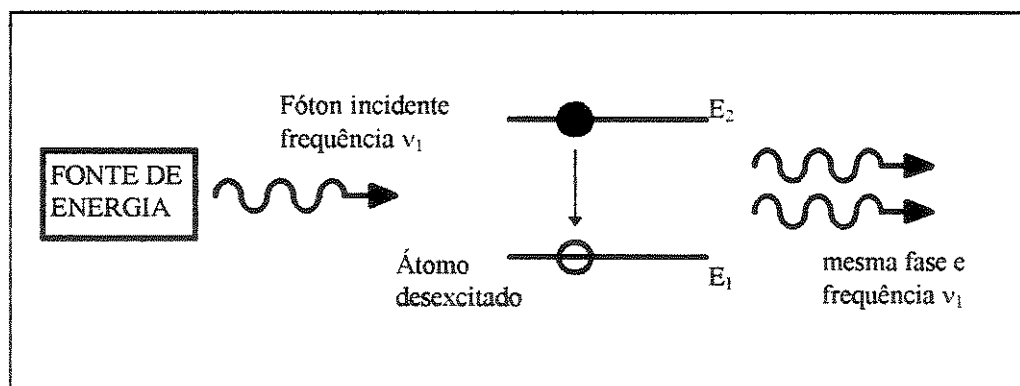


Figura 2.1 - Emissão Estimulada e Propagação dos Fótons

Fonte: Fundamentals of Laser, 1985

Quando agrupamos uma coleção de átomos, para geração de uma fonte de luz laser, esta relação de radiação entre os fótons indutores e induzidos com propriedades idênticas, torna-se responsável pela característica de emissão coerente de luz. [SCHAWLOW, 1969]

2.1.2 - Elementos e Modos de Operação

O laser é constituído, basicamente, de um meio ativo responsável pela geração de fótons, com comprimento de onda λ e frequência ν característicos do material que o compõe. No sistema laser, o meio ativo (que pode estar no estado líquido, sólido ou gasoso) fica disposto numa cavidade ressonante composta de espelhos, com raios de curvatura definidos e separados à uma distância adequada, confinando portanto, a geração de fótons no interior da cavidade ressonante.

Para ocorrer a excitação dos átomos do meio ativo, onde íons ou moléculas podem também formar o meio ativo de um laser, uma fonte externa fornece energia aos átomos, excitando-os a níveis de maior energia.

A grande quantidade de fótons, produzidas pela excitação dos átomos no interior da cavidade ressonante, com a mesma frequência e com mesma fase propagando ao longo do eixo longitudinal da cavidade, interferem entre si de forma construtiva. O campo eletromagnético resultante desta interferência, pode ser interpretado como ondas que se propagam no interior da cavidade.

Um sistema óptico, formado por exemplo de lentes e espelhos, quando introduzido externamente à cavidade, torna possível focalizar um feixe em um ponto de diâmetro desejado sem prejudicar a diretividade do feixe, isto é, a colimação do mesmo.

2.1.2.1 - Focalização do Feixe Laser e Profundidade de Foco

Quando o feixe produzido no interior da cavidade atravessa a saída da fonte laser, a transmissão passa a ocorrer por meio de um sistema óptico formado por espelhos altamente reflexivos. O feixe viaja pelos espelhos até incidir em uma lente responsável pela sua focalização, sendo entregue na região do material a ser irradiado.

Se for definido o raio do feixe por $\omega(z)$, então o novo valor para o raio do feixe, para cada valor em função da posição no eixo z , será representado pela seguinte relação :

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda \cdot z}{\pi \cdot \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

onde ω_0 é o raio da cintura do feixe na posição $z = 0$ e λ é o comprimento de onda do laser.

O raio de curvatura (R) da frente de onda, para cada valor no eixo z por aproximação, é representado por:

$$R = z \left[1 + \left(\frac{\pi \cdot \omega_0^2}{\lambda \cdot z} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

Na óptica usada para focalizar o feixe, que consiste de lentes e espelhos, a frente de onda, com raio de curvatura R_1 , ao atingir uma lente de focalização de distância focal f , utilizada para focalização do feixe no ponto de interesse, transforma a frente de onda para um novo raio de curvatura R_2 , de acordo com a fórmula aplicada à lentes delgadas, ou seja:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{1}{f} \quad (2.3)$$

Conhecendo-se os parâmetros operacionais do laser que obedecem as relações (2.1) e (2.2), e a divergência do feixe, pode-se obter o raio do feixe ω_1 , na entrada da lente. Com isso é possível calcular o novo valor da cintura do feixe no ponto de melhor focalização, relacionando as equações (2.1) e (2.2) na equação (2.3), que é representado por :

$$\omega_0 = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot \omega_1} \quad (2.4)$$

A posição z onde se encontra a cintura do feixe em relação à lente, pode ser calculada a partir da expressão inicial (2.1), fazendo-se $\omega(z) = \omega_1$ e $\omega_0 = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot \omega_1}$, a expressão (2.1) pode ser rearranjada para :

$$z = f \left[1 - \left(\frac{\omega_0}{\omega_1} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

A Figura 2.2 descreve esquematicamente esta situação. Como $\omega_1 \gg \omega_0$ vemos que $z \approx \pm f$, ou seja, o ponto de melhor focalização é o foco da lente.

Um parâmetro importante nas aplicações industriais é a definição da profundidade de foco [LUXON,1986], ou seja, uma distância $\pm d$ em torno da cintura do feixe e ao longo do seu eixo longitudinal onde o diâmetro do feixe não excede a um valor pré estabelecido, $2g\omega_0$; estes parâmetros são ilustrados na Figura 2.2, onde $\pm d$ representa a profundidade de foco. Estes valores são diferentes para cada aplicação.

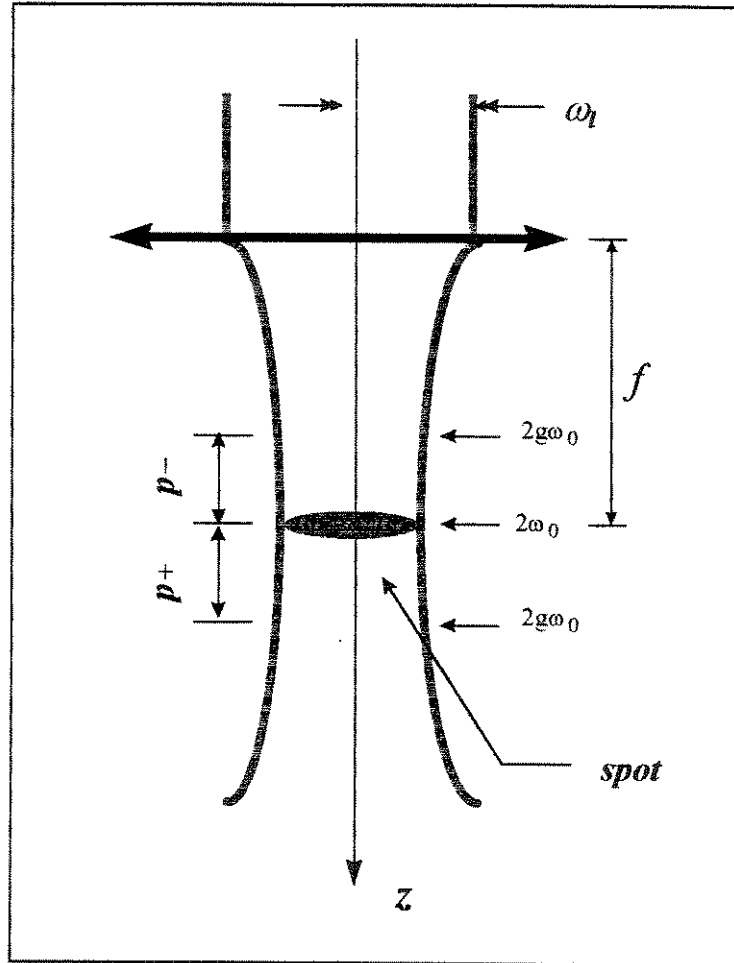


Figura 2.2 - Representação Esquemática da Focalização e da Profundidade de Foco do Feixe Laser

A profundidade de focalização é determinada a partir da equação (2.1) fazendo-se diretamente $z = \pm d$, e $\omega(z) = 2g\omega_0$, o resultado obtido é :

$$d = \pm \frac{\pi \cdot \omega_0^2}{\lambda} (g^2 - 1)^{1/2} \quad (2.6)$$

O parâmetro g da equação (2.6) indica os limites aceitáveis da variação do diâmetro do feixe no ponto de aplicação. Em geral, em aplicações onde as variações são superiores a 10% no diâmetro do feixe ($g = 1,1$), podem ser causadas, uma degradação substancial na qualidade do processo em questão.

2.1.2.2 - Distribuição da Intensidade de Energia

A distribuição espacial de energia no feixe laser, gerada ao longo da cavidade ressonante, é denominada Modo Transversal Eletromagnético (TEM). A radiação que deixa a cavidade ressonante apresenta distribuição temporal e espacial da forma *Gaussiana*. A ordem destes modos depende da configuração utilizada na cavidade ressonante. De uma maneira geral, modos de ordem mais baixa de simetria circular são preferidos na maioria dos equipamentos comerciais, por apresentar uma melhor distribuição de energia no feixe laser.

Os Modos Transversais Eletromagnéticos TEM, que possuem os campos elétricos e magnéticos perpendiculares entre si, com simetria circular, de ordem mais baixa são denominados como TEM_{00} , TEM_{01} e TEM_{10} . Para estes modos, o perfil de intensidade do feixe em função da distância do centro do feixe até o decaimento para periferia, representa a distribuição radial da intensidade de energia confinada no feixe, podendo ser melhor observado através da Figura 2.3.

Para cada modo, ocorre uma distribuição de intensidade diferente ao longo do feixe laser. Uma distribuição espacial não uniforme de intensidade pode alterar a definição do tamanho do feixe e afetar as propriedades de focalização.

O modo TEM_{00} , também chamado fundamental, possui a maior quantidade de energia contida no seu centro e decai para periferia, sendo este modo preferido em aplicações que exijam que a área do material atingida pelo feixe laser seja a menor possível. Quando as aplicações que exigem que área do material atingida pelo feixe seja maior, pode-se considerar o feixe, ou operando no modo TEM_{00} “desfocado”, ou utilizam-se os modos TEM_{01} ou TEM_{10} . A vantagem dos modos TEM_{01} ou TEM_{10} sobre o modo fundamental é que a distribuição de energia na área do feixe, é mais uniforme, se considerado um corte transversal no feixe laser. A obtenção de um dos modos TEM_{01} ou TEM_{10} em geral é difícil, uma vez que as frequências de oscilação destes modos são muito próximas havendo a alteração dinâmica de um modo para outro.

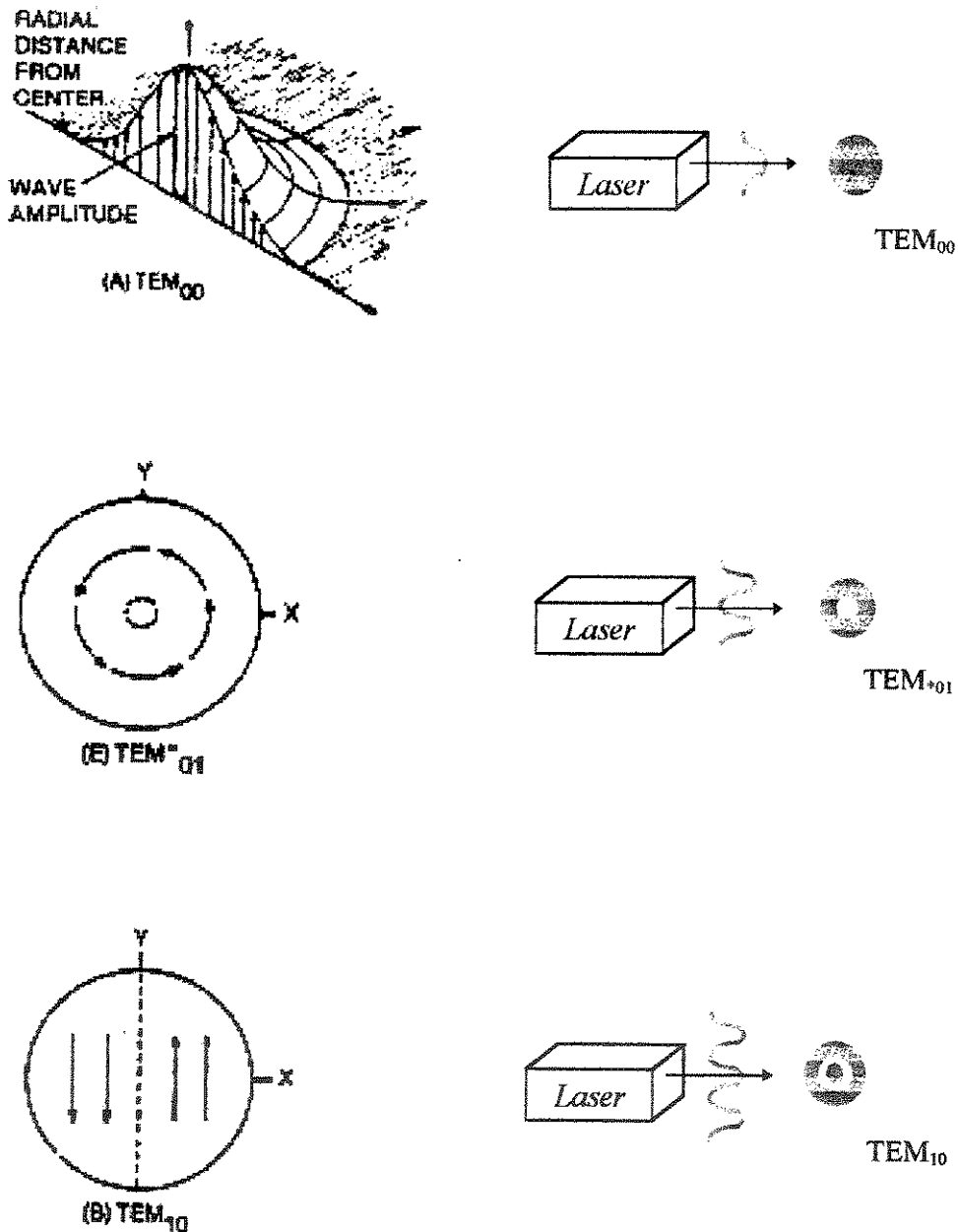


Figura 2.3 - Perfil de Intensidade e Distribuição Radial de Energia para os Modos de Ordem mais baixa, TEM_{00} , TEM_{01}^* e TEM_{10} .

Levando em consideração que a grande maioria das fontes laser fornecem uma configuração do feixe no modo fundamental TEM_{00} , portanto distribuição Gaussiana de energia, foi analisada [ROESSLER,1986] a trajetória do feixe, operando neste modo, a partir da saída da cavidade ressonante.

A distribuição radial da intensidade do feixe para o modo fundamental (Gaussiana), como mostra a Figura 2.4, pode-se obtida da seguinte forma :

$$H(r) = H(0)e^{\frac{-r^2}{a^2}} = H(0)e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}} \quad (2.7)$$

Estas expressões são equivalentes para $\omega = a\sqrt{2}$, e ambas são utilizadas na literatura. A intensidade máxima $\mathbf{H}(\mathbf{0})$, ocorre para o centro do feixe Gaussiano, onde a concentração de energia é maior. Para uma distância, a , a intensidade resultante é e^{-1} ou 36,8% do valor de pico da intensidade, e para cálculos com uma distância ω ou $a\sqrt{2}$, a intensidade é e^{-2} ou 13,5%. Portanto, nota-se que, para $\frac{r}{\omega} = 1$, a intensidade relativa $\mathbf{H}(\mathbf{r})/\mathbf{H}(\mathbf{0}) = 0.135$, ou 86,5% da energia, está contida em um diâmetro 2ω .

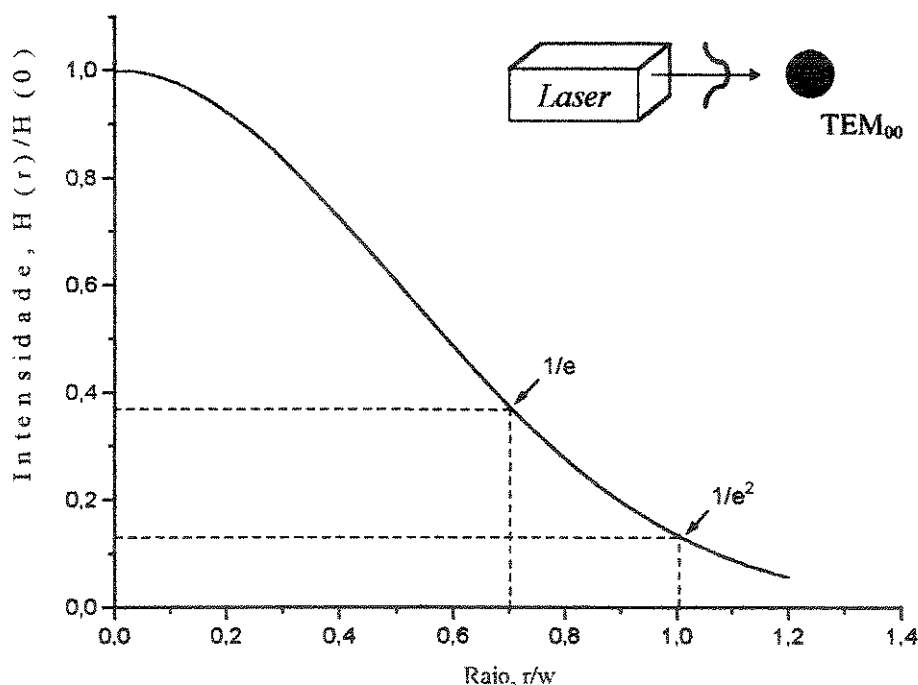


Figura 2.4 - Perfil da Distribuição Radial Gaussiana de Energia para um Feixe Laser

2.1.3 - O Laser como Fonte de calor

O fluxo de energia emitido por um laser, quando aplicado em uma superfície, apresenta as características do laser em operação, devendo-se portanto, selecionar o comprimento de onda que emite o laser, dependendo do material e da aplicação a ser submetido. De acordo com o espectro [MAILLET,1987], existem faixas bem distintas que um determinado laser pode operar. A faixa útil do espectro eletromagnético, na qual emitem a maioria dos lasers, estende-se do infravermelho (10 μm) até o ultravioleta (0,200 μm).

Levando em consideração as resinas poliméricas, material de interesse neste trabalho, quando tratadas por laser operando na faixa do ultravioleta, a incidência de radiação neste espectro provoca uma excitação a nível eletrônico dando início a uma reação fotoquímica na resina, denominada cura.

Esta emissão de luz proporcionada pelo laser é uma oscilação eletromagnética de comprimento de onda médio que parte dos átomos quando elétrons, elevados a órbitas mais altas pelo suprimento de energia, e recaem sobre suas órbitas primitivas, transmitindo sua energia de queda. Se abastecemos os átomos com pouca energia, somente os elétrons longe do núcleo vencem a força de atração deste, e são elevados. Tão fraca quanto esta energia que os elevou será aquela irradiada no retorno. Esta energia deve ser suficiente para ativar a reação de uma resina fotoquímica.

Na interação com resinas termosensíveis, no caso o tipo de material adotado neste trabalho, o laser produz ondas no comprimento adequado provocando uma ativação térmica na resina, desencadeando a reação em cadeia por meio da absorção de energia.

As ondas mais longas que os átomos podem emitir, são aquelas que eles produzem ao se movimentarem como átomos inteiros ou como conjunto de átomos, isto é, moléculas. Estas ondas longas é que originam o calor. Portanto a oscilação de ondas longas, são produzidas por laser operando na faixa do infravermelho ocasionando uma variação térmica localizada na região da resina atingida.

Tal variação ocorre devido ao movimento vibracional-rotacional a nível molecular. O laser de CO_2 produz este movimento de vibração quando suas molécula de CO_2 são excitadas convenientemente à níveis superiores de energia, desta maneira emitindo fótons de comprimento de onda característico do laser de CO_2 .

A ilustração da Figura 2.5 [KAHN,1965] mostra átomos inteiriços excitados emitindo ondas longas na produção de calor. Se forem os elétrons nas órbitas dos átomos, a causa das ondas, então as oscilações serão de comprimento médio, produzindo luz. No caso do emissor for o pequeno núcleo do atômico, as oscilações serão curtas e a irradiação será de raios gama. Este último emissor não tem interesse neste trabalho.

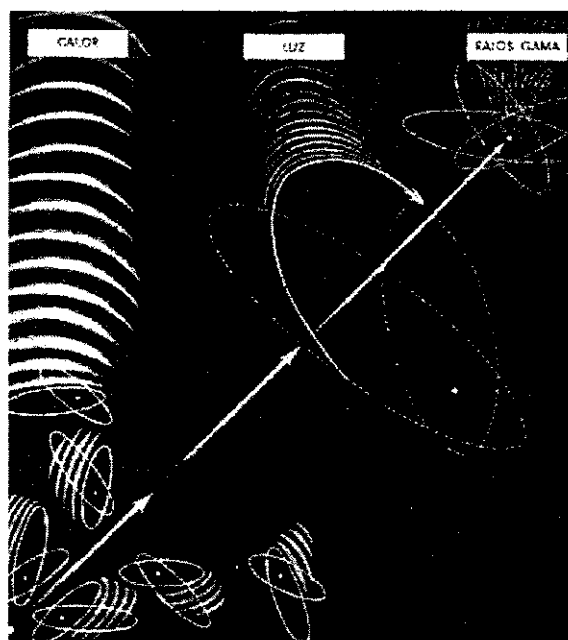


Figura 2.5 - As três espécies de ondas mais importantes para a teoria atômica: calor, luz e raios gama.

2.2 - Utilização da Estereolitografia na Manufatura de Protótipos

2.2.1 - Considerações iniciais

A grande movimentação mundial em busca da otimização na fabricação de protótipos, promove a estereolitografia térmica, com utilização da tecnologia do laser, como o caminho mais curto percorrido entre a concepção inicial e uma peça real em três dimensões. O primeiro sistema de estereolitografia surgiu em 1987, desenvolvido especificamente na 3D Systems [KAPLAN,1990], companhia norte americana que fabrica peças plásticas tridimensionais para indústrias metalúrgicas.

A estereolitografia térmica em três dimensões, é uma nova técnica de manufatura de protótipos, que permiti a confecção de protótipos em resinas, de qualquer natureza e geometria ilimitada. A aplicação do laser em resinas líquidas, favorece o processo de cura, solidificando a resina em regiões pré estabelecidas pela dimensão do feixe laser.

Esta técnica tem sido utilizada para reduzir em até 70% o tempo necessário na confecção de moldes e modelos para fabricação de peças piloto, e os investimentos em ferramentaria são praticamente nulos, devido a grande flexibilidade do feixe laser.

O nome comum para esta técnica, é prototipagem rápida, e denomina o processo onde sistemas são usados na confecção de modelos tridimensionais. A prototipagem rápida representa um grupo de técnicas, amplamente desenvolvidas durante os dez últimos anos, que envolve a produção de partes pela adição de camadas sucessivas de material até a construção do modelo tridimensional.

Todas diferentes técnicas de prototipagem rápida, já reconhecidas [DICKENS,1994], apresentam investimentos cada vez maiores. O crescimento na fabricação de protótipos em diversos âmbitos industriais, oferecem vantagens consideráveis, que refletem em investimentos na melhoria destas técnicas. Avanços referentes a precisão, propriedades do material, velocidade de processamento, economia no custo final do protótipo e alta qualidade do projeto, representam algumas destas melhorias.

No âmbito mundial, diversas companhias e universidades iniciaram suas pesquisas na área, direcionando o estudo no desenvolvimento de novas resinas e compostos, permitindo maior flexibilidade na criação dos protótipos, atendendo deste modo, as mais diferentes áreas de especialização e aplicação:

<u>Engenharia</u>	⇒	produção de moldes e modelos com geometria ilimitada
<u>Medicina</u>	⇒	desenvolvimento e criação de próteses
<u>Arquitetura</u>	⇒	modificação e aperfeiçoamento de objetos

Os primeiros sistemas de prototipagem rápida desenvolvidos foram adquiridos pelas indústrias automotivas, aeronáuticas e fabricantes de computadores.

Diversos tipos de técnicas de prototipagem rápida desenvolvidos até 1990, já se mostravam comercialmente viáveis, no que se refere a criação do modelo físico tridimensional de uma peça.

A prototipagem rápida pode ser dividida em três grupos:

- sistema de aplicação de luz ultravioleta em fotopolímeros líquidos, que se solidifica dando forma ao modelo.
- sistema de fundição do material sólido granulado, como cerâmicas e metais.
- sistema de corte de chapas metálicas com laser e após a laminação das mesmas, forma os protótipos.

De acordo com estudos realizados [BELFORTE,1993], algumas das técnicas são conhecidas e comercializadas como:

↳ Selective Laser Sintering (SLS)

Esta técnica foi desenvolvida e patenteada na Universidade do Texas, por Carl Deckard, em 1986, e comercializada pela DTM Corp.. A 'SLS' utilizava um controle computacional operando um laser de alta potência na fundição dos materiais em pó, construindo partes completas a partir do fatiamento do modelo. A técnica de fusão seletiva à laser forma camadas com espessuras da ordem de 0,13 mm.

Apresenta como desvantagem, um longo tempo na construção do protótipo e uma superfície porosa prejudicando o acabamento do modelo final. Recentemente, a aplicação do laser na fundição de metais e cerâmicas, tem recebido maior interesse, com pesquisas tentando solucionar os problemas inerentes ao processo com laser, portanto, uma técnica promissora no futuro.

↳ Laminated Object Manufacturing (LOM)

Em 1985, uma companhia de Chicago conhecida como Hydronetics, comercializava um sistema para construção de protótipos, no qual os modelos tridimensionais são formados a partir do corte de chapas, feito por um laser de CO₂. Pelo processo de laminação as chapas cortadas favorecem a construção dos modelos.

Comparadas com outras técnicas, esta tipicamente utiliza chapas metálicas na formação dos protótipos, com relativa aplicação nas indústrias automotivas, mas apresenta um produto final de qualidade inferior. As espessuras das camadas são da ordem 0,05 a 0,2 mm.

↳ *Stereolithography (STL)*

A estereolitografia térmica é a técnica mais utilizada em sistemas de prototipagem rápida, onde o processo é basicamente simples, no qual, camadas de resinas líquidas são sucessivamente curadas por radiação laser, na obtenção de camadas curadas com espessuras da ordem de 0,1 a 0,05 mm.

A estereolitografia térmica utilizando o laser operando na região espectral do ultravioleta, é uma técnica já consagrada, mas que apresenta alguns problemas crônicos. Um deles é a possível deformação do modelo em virtude de uma retração do material utilizado, ou uma solidificação rápida da resina, uma vez que o tempo de processamento da resina é curto. Contudo, as partes curadas se mostram precisas quanto ao dimensionamento e detalhamento do modelo final, quando comparadas com as outras técnicas.

Usualmente, a técnica de estereolitografia utiliza a aplicação de luz ultravioleta na cura de resinas fotosensíveis, para produção de protótipos. O processo de cura ocorre com o laser operando na região invisível do espectro, $\lambda = 0,352 \mu\text{m}$. Neste método convencional, o desenvolvimento de peças tridimensionais depara com dificuldades na confecção dos modelos, necessitando de um ajuste cauteloso para que as dimensões da peça não saiam das especificações, uma vez que as resinas tratadas à luz ultravioleta, se retraem e não curam completamente após a aplicação do laser, necessitando de tratamento adicional para a cura ser completa.

O processo de cura, representa uma mudança nas propriedades físicas, usualmente de um líquido para um sólido, mediante uma reação química, ou pela ação de calor, ou catalisadores e agentes de cura, isolados ou em combinação. A cura resultante na estereolitografia térmica em três dimensões, é obtida na interação laser/resina, mediante a aplicação da radiação laser, em resinas poliméricas com propriedades ópticas e térmicas compatíveis ao laser aplicado. Como mencionado anteriormente, a técnica convencional utiliza o laser de HeCd, portanto na região espectral do ultravioleta, no processo de cura da resina. Em vista disto, a resina deve apresentar característica de absorção da luz ultravioleta, para então, após absorver a energia depositada pelo laser, dar início à cura.

As resinas usadas na técnica convencional, são resinas especiais conhecidas comercialmente como fotosensíveis e largamente utilizadas em equipamentos de estereolitografia nos Estados Unidos, representando um aumento considerável no custo do processo, pois são produzidas em fábricas na Suíça onde são gastos milhões de dólares para adquiri-las.

Segundo L. Lu [CHEAH,1995], apesar do grande potencial da estereolitografia, utilizando o laser operando no ultravioleta, o processo ainda não está bem controlado, uma vez que fenômenos como; contração, distorção e baixas propriedades mecânicas, apresentam-se como os maiores problemas que afetam a precisão dimensional e a qualidade das partes curadas, prejudicando a formação do produto final.

Outros parâmetros críticos a serem controlados, na tentativa de se obter precisão das partes curadas, são, ajuste da potência do laser, a velocidade de varredura do feixe laser e espessura da camada curada.

2.2.2 - Nova Técnica de Estereolitografia Térmica em Três Dimensões

As maiores dificuldades apresentadas na estereolitografia térmica com uso do laser HeCd, apareciam a medida que as peças tridimensionais eram obtidas, percebendo-se uma retração do produto final, e necessitando ainda, de um tratamento posterior adicional após a cura.

A disponibilidade do laser de CO₂, e por se tratar de um trabalho inédito a nível nacional e muito pouco explorado a nível mundial, foram fatores que incentivaram os pesquisadores da UNICAMP, Prof. Marco Scarparo e colaboradores, a iniciarem os estudos que viabilizassem a utilização do laser operando na região do infravermelho para obtenção da cura em resinas com características adequadas ao uso desta radiação.

A escolha da resina dependia exclusivamente da disponibilidade no mercado nacional, portanto inicialmente, foram estudas e observadas [BARROS,1992] as principais características que a resina polimérica deveria apresentar.

Para encontrar uma composição ideal para resina, uma vez que, no processo de cura, não deveria ocorrer uma retração após a cura, a mesma teria que apresentar as seguintes características:

- ↳ termosensibilidade
- ↳ baixa viscosidade
- ↳ baixa variação dimensional

Os estudos foram também estendidos na definição de outras características, determinadas experimentalmente [BARROS, 1993], mas de igual importância às anteriormente citadas. As demais características, que definem o comportamento da resina na interação com a radiação infravermelha, determinadas por métodos experimentais, foram as seguintes:

- ↳ transmitância e absorbância na faixa do infravermelho (10,6 μm)
- ↳ difusividade térmica
- ↳ condutividade térmica

Dentre estas características, o valor qualitativo da profundidade de absorção óptica do material, conhecido através de medidas de transmitância, é fundamental, pois determina a potência associada ao laser, sua profundidade de ação e o tempo de permanência ou '*dwell time*' do feixe laser sobre a camada da resina. As características térmicas da resina, isto é, a condutividade e difusividade térmica, são responsáveis pelo controle da profundidade e alcance lateral da difusão de calor após a absorção da energia do laser, uma vez que o confinamento da energia do feixe laser deve permanecer restrito à região irradiada.

O estudo e determinação do tipo de resina ideal [BARROS, A 1994], baseando-se nas características térmicas e ópticas, foi direcionado para dois tipos de resinas com características semelhantes as procuradas, a epoxi e o poliéster insaturado. As resinas do tipo epoxi e poliéster insaturado selecionadas para o estudo, por serem as poucas disponíveis no mercado nacional, são elaboradas e compostas por diferentes formulações.

Estes dois tipos de resinas foram testadas [BARROS, B 1994] com aplicação do laser de CO₂ em camadas de resina líquida, com composições adequadas para cada uma delas. Os ensaios realizados com os dois tipos de resina (epoxi e poliéster insaturado) apresentaram um comportamento eficiente na interação com o laser de CO₂, mostrando ser possível conseguir a cura localizada com a radiação infravermelha, sem apresentar os mesmos problemas da técnica convencional, uma vez que não ocorreram retração do material, e as camadas irradiadas pelo laser curaram completamente.

A tabela I relaciona os parâmetros referentes a resultados experimentais realizados com os dois tipos de resinas [SCARPARO, 1994].

Tabela I - Relação entre os Parâmetros Envolvidos no Processo da Cura Localizada

PARÂMETROS	EPOXI	POLIESTER INSATURADO
Transmitância (%)	12	10
Difusividade térmica (cm ² /s)	0.00022	0.00028
Condutividade térmica (mw/cmK)	0.359	0.553
Retração	0	0
Carga	7% (sílica em pó)	2% (sílica em pó)
Agente de cura	14% (DETA) ^a	—
Catalisador	—	2% (DP) ^b

^a dietileno triamina

^b peróxido de dicumila

O processo de cura para o poliéster insaturado, é iniciado por um catalisador, proporcionando maior reatividade e capacidade de processamento, podendo este atuar na temperatura ambiente ou em temperaturas superiores. A ação do calor gerado pela fonte laser, funciona como ativador, acelerando o processo de cura. O *'pot life'*, ou seja, o tempo de manuseio em que a resina permanece no estado líquido, deve ser controlado pelo tipo de catalisador utilizado, portanto, se o catalisador atuar acima da temperatura ambiente, será necessário um aumento de energia fornecida ao sistema para que a cura ocorra instantânea e localizada. O mesmo problema com o *'pot life'*, é encontrado na formulação da resina epoxi, onde a utilização de um agente de cura, determina o início da reação.

Os resultados dos experimentos com o poliéster insaturado demonstraram o *'pot life'* bastante razoável, em torno de 4 a 5 horas, porém, o uso do poliéster insaturado fica limitado por dois fatores: o controle da espessura da camada curada, a qual deve ser em torno de 0,1 mm, e a necessidade de um tratamento adicional após a cura, para que a camada seja curada completamente. Em termos dos resultados analisados, verificou-se um desempenho bastante eficiente da resina epoxi no processo da cura localizada. Os bons resultados como; retração da camada curada próxima de zero, alta rigidez do produto final (devido a incorporação de sílica em pó), e não exigir um tratamento adicional em forno após a cura por laser, foram fatores fundamentais na determinação da resina epoxi como material base para síntese da resina termosensível. O *'pot life'* da resina epoxi, é uma variável bastante crítica, que se deve respectivamente as condições de cura, uma vez que, o agente de cura adicionado na composição é quem inicia a cura, devendo portanto serem bem estudadas as suas características.

Concluiu-se por meio de uma análise dos resultados, que, por apresentar melhores valores das propriedades ópticas e térmicas, uma vez que estas são indispensáveis para que a cura ocorra instantânea e localizada, a resina epoxi encontra-se como ideal para realização do processo da cura localizada.

A tabela II mostra os resultados mediante a aplicação do laser em resinas do tipo epoxi e poliéster, e comparações com o tipo de resina fotossensível usadas no método convencional de desenvolvimento de protótipos.

Tabela II - Resultados Comparativos dos Tipos de Resinas Utilizadas na Estereolitografia

RESINA FOTOSENSÍVEL (USA)	RESINA TERMOSENSÍVEL (UNICAMP) (EPOXI)	RESINA TERMOSENSÍVEL (UNICAMP) (POLIESTER)
Alto custo, elaborada na Suíça especialmente para o processo	Baixo custo, disponível no mercado nacional	Baixo custo, disponível no mercado nacional
Necessita de tratamento completo pós-laser para completar a cura	Não necessita tratamento complementar pós-cura	Necessita de tratamento complementar pós-cura
Ocorre retração pós-cura (precisa de controle)	Não ocorre retração pós-cura (retração próxima de zero)	Não ocorre retração pós-cura (retração próxima de zero)
Tipo de laser (ultravioleta) HeCd e Ar ⁺	Tipo de laser (infravermelho) CO ₂	Tipo de laser (infravermelho) CO ₂
Potência do laser 7-16 mv	Potência do laser 15-30 watt	Potência do laser 15-30 watt
Alta rigidez mecânica do produto final	Alta rigidez mecânica do produto final (sílica pulverizada como carga)	Moderada rigidez mecânica do produto final (sílica pulverizada como carga)
Espessura da camada curada 0,13 mm	Espessura da camada curada 0,2 mm e 0,13 mm	Espessura da camada curada 0,1 mm
'pot life' não conhecido	'pot life' de 30 minutos	'pot life' de 3 a 4 dias

2.3.1 - Construção de Modelos Tridimensionais por 'STL'

A estereolitografia 'STL' se utiliza da tecnologia do laser para curar seletivamente a resina e formar um modelo com geometria tridimensional por superposição das camadas curadas. O processo da cura localizada, ou seletiva da amostra, ocorre da seguinte maneira; um feixe laser é focalizado e incidente pontualmente sobre a amostra, tendo quase toda sua energia depositada e absorvida localmente. O volume irradiado na amostra, é curado, e apresenta uma dimensão de cura aproximadamente idêntica ao diâmetro do feixe laser.

A incidência do feixe laser, quando controlada, gera uma variação de temperatura de modo quase instantâneo, iniciando a cura da amostra, solidificando-a somente no ponto localizado, sem ocorrer a degradação da mesma. O controle dos parâmetros operacionais e das características térmicas e ópticas da resina, evitam que o calor gerado pela radiação infravermelha atinja regiões adjacentes e subjacentes, permanecendo portanto confinado no volume irradiado. Colocando o feixe laser em movimento, toda a área varrida se solidifica rapidamente, obtendo portanto, partes curadas de diferentes geometrias.

A produção do sólido, ocorre de maneira simples basicamente [KAPLAN,1991]. O desenho do modelo tridimensional é gerado em sistema de CAD (Computer Aided Desing), em um arquivo .STL, que descreve a superfície do modelo, e então gerencia o fatiamento do modelo em camadas de espessuras finas. Após o fatiamento e formatação no arquivo .STL, o computador que alimenta o sistema de processamento, converte os dados e envia as informações do modelo fatiado para um sistema com módulo de translação opto-eletrônico. Um elevador mecânico controlado por motor de passo, executa o movimento programado e controlado pelo computador. O sistema estereolitográfico inclui um tanque com resina líquida, onde o feixe laser é focalizado e direcionado por um laser de HeNe, o qual descreve sobre a superfície da resina uma trajetória de varredura equivalente à fatia do desenho enviada pelo sistema CAD. A interação entre o laser e a resina líquida, provoca a solidificação da camada atingida, no formato da fatia desejada. Ao término desta etapa, uma nova camada de resina é então adicionada, e a operação se repete até que o sistema de translação execute toda a varredura (em fatias) do desenho do modelo.

A superposição das camadas resultam no modelo pronto, dispensando o uso de ferramentas ou qualquer etapa posterior de usinagem, beneficiando o custo da operação. A espessura da camada pode variar, dependendo do tipo de resina empregada, da potência do laser aplicada e da velocidade e frequência de varredura.

Um fluxograma em blocos, descreve o ciclo experimental adequado para o desenvolvimento e obtenção dos protótipos (modelos tridimensionais).

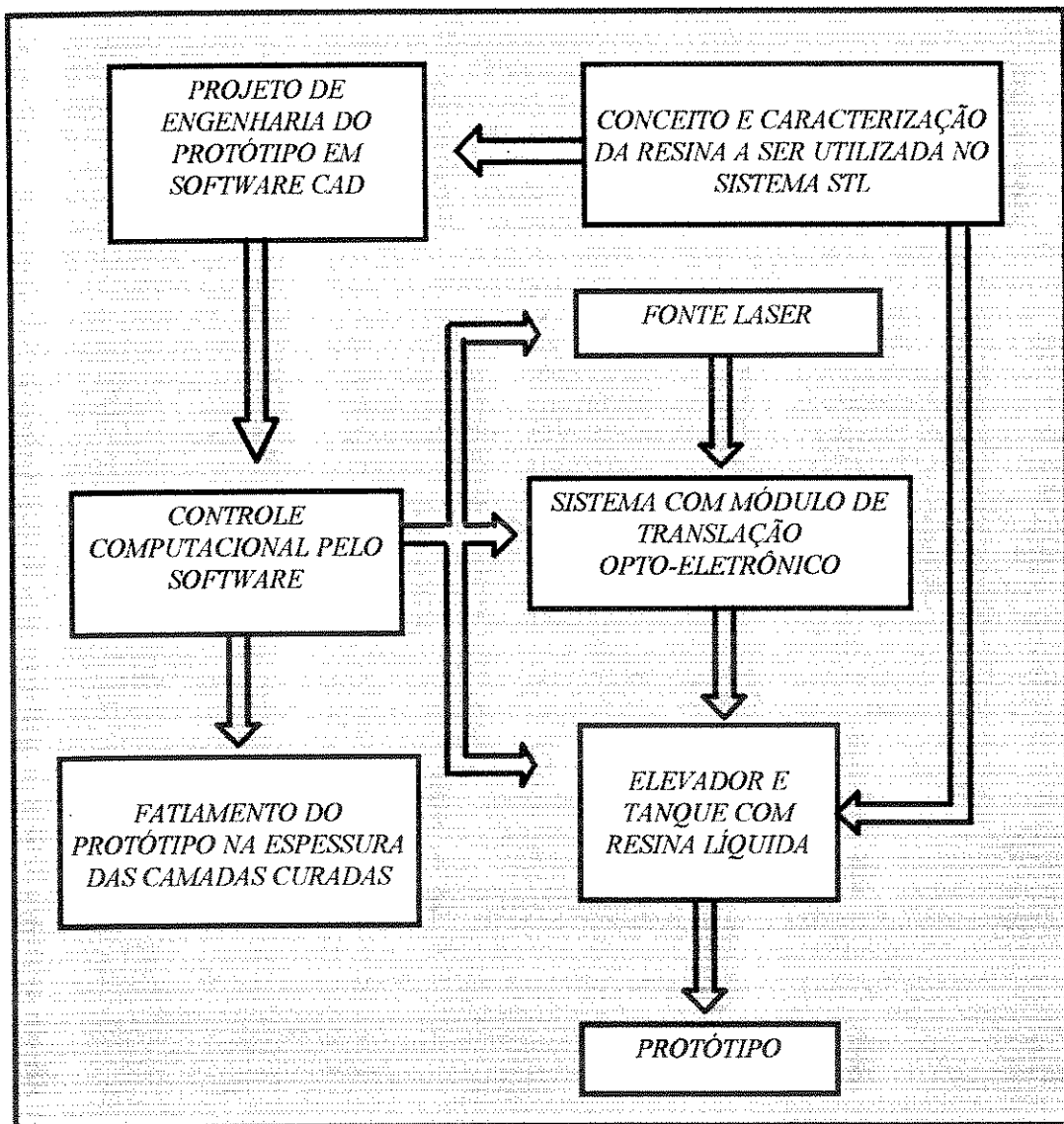


Figura 2.6 - Fluxograma do Ciclo de Desenvolvimento de um Protótipo.

2.2.4 - Obtenção de Peças Tridimensionais: Anéis

Para demonstrar a eficiência da estereolitografia térmica em três dimensões utilizando um laser de CO₂, portanto na região do infravermelho, foram obtidas as primeiras partes curadas através do aquecimento seletivo de resinas termosensíveis, uma vez que estas, apresentavam características de termosensibilidade e baixa variação dimensional durante o processo da cura localizada. As primeiras partes tridimensionais foram obtidas no formato de anéis [BARROS; SCARPARO,1992] e após realizadas várias tentativas para se conseguir uma cura instantânea e localizada, os esforços resultaram em peças tridimensionais, por meio da sobreposição das camadas curadas, unidas com a aplicação do laser de CO₂.

O sistema utilizado na obtenção dos anéis, como exemplificado na Figura 2.7, era constituído basicamente, de um equipamento laser de CO₂, modelo 325 da Coherent Laser; e uma mesa com suporte mecânico para deposição das camadas da resina e um sistema óptico acoplado. O feixe laser de CO₂ responsável pela geração de radiação infravermelha, foi guiado através dos espelhos e das lentes do sistema óptico, até o ponto especificado para obtenção do processo de cura. Antes do feixe atingir a resina líquida, o mesmo atravessa uma lente fixada a um motor, cujo eixo é excêntrico.

Quando o motor se encontrava desligado a região de cura era simplesmente um ponto com dimensões do feixe laser. Uma vez colocado o motor em movimento, a região de varredura passou a ser anelar, e desta forma, obteve-se uma área curada no formato de um anel.

A mesa com suporte mecânico funcionava como um elevador que controlava a descida da base, conseqüentemente a sobreposição das camadas, através do eixo Z, com passo de rosca de aproximadamente de 0,05 mm.

Com o laser operando de modo contínuo, o feixe laser era deslocado sobre a superfície do material à uma velocidade de varredura controlada pela rotação do motor, em torno de 1800 rpm, e através deste experimento, foram verificados, que:

- para potências inferiores a 20 Watt, a cura da amostra foi total mas não instantânea, iniciando no ponto de incidência do feixe e se propagando por todo volume da amostra.
- para potência entre 21 e 28 Watts, a cura foi completa, instantânea e altamente localizada, portanto, ideal para o processo de estereolitografia térmica.
- para potências entre 29 e 45 Watts, a cura também foi completa e instantânea, porém, sem precisão da região curada.

A representação esquemática da Figura 2.7 ilustra o mecanismo utilizado para construção dos anéis. A sobreposição dos mesmos favorecem a criação dos modelos tridimensionais. Para modelos de geometria mais complexas, o princípio de fabricação é idêntico, porém, auxiliado pelo 'software' específico, seguindo o fluxograma de blocos apresentado na Figura 2.6.

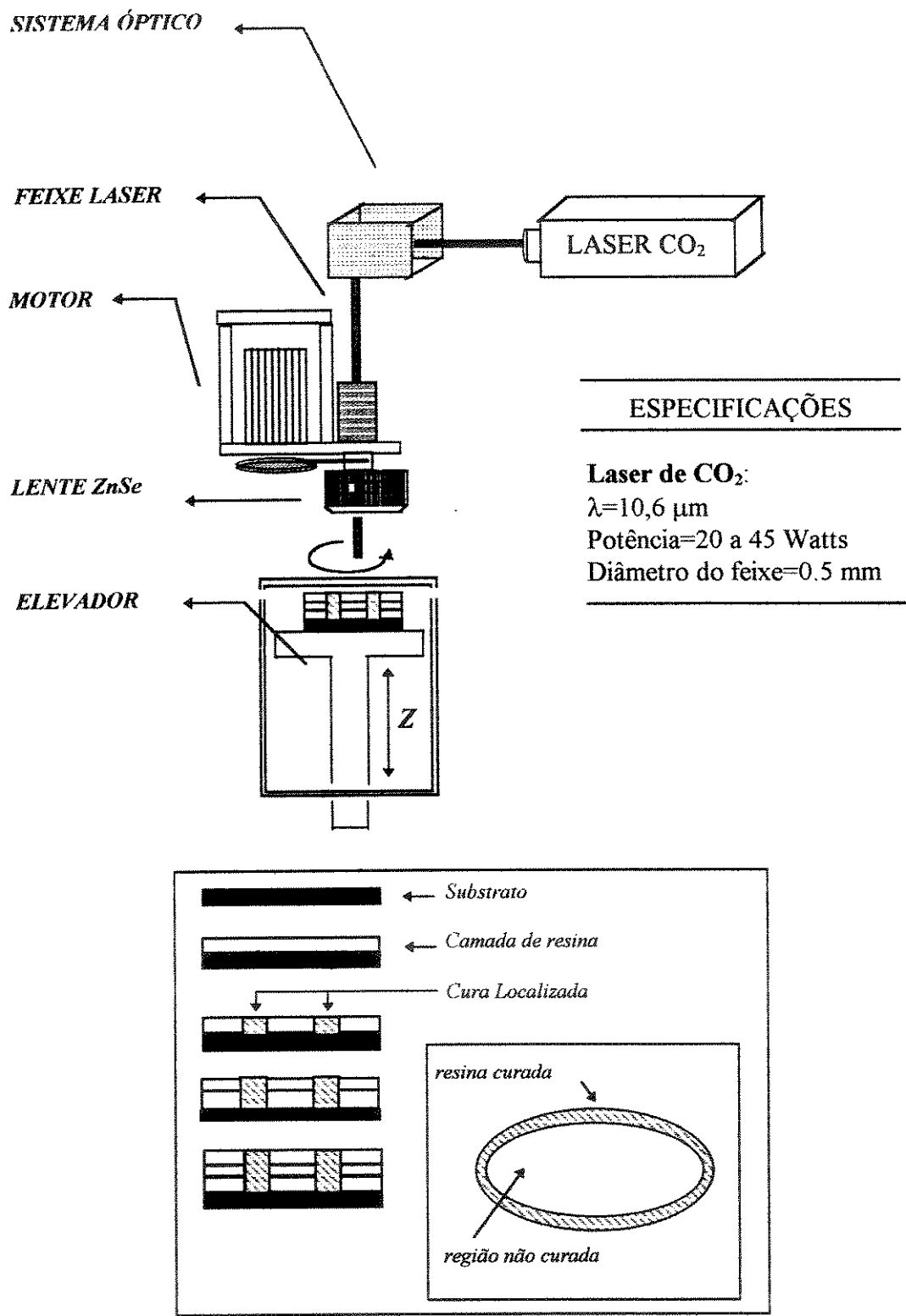


Figura 2.7 - Ilustração do Sistema Utilizado na Fabricação dos Anéis Tridimensionais

2.2.5 - Composição Ótima da Resina Termosensível

Em estudos recentes [BARROS, A 1993], foi formulada uma mistura para a resina epoxi, mediante uma relação de cálculos estequiométricos, visando encontrar uma composição ‘ótima’ da resina termosensível no processo da cura localizada. A proporção obtida, determina a concentração de agente de cura a ser adicionada, para que o processo de cura ocorra rapidamente. O agente de cura utilizado foi uma amina polifuncional, o dietileno triamina (DETA).

Os cálculos estequiométricos resultaram em uma proporção de 12 partes para 100 partes da resina epoxi, mas como melhor resultado, obteve-se 14 partes de DETA para 100 partes de resina epoxi, uma vez que quantidades maiores de agente de cura devem ser adicionadas para que todos os reagentes sejam consumidos na reação.

Na preparação da amostra, a adição da carga (sílica em pó) foi o último elemento a ser adicionado, uma vez que nos cálculos de relações estequiométricas sua presença não é considerada. A quantidade de carga foram variadas, mantendo sempre a composição dos reagentes fixas, até a determinação do ‘ótimo’ na composição entre a resina epoxi (DGEBA), o dietileno triamina (DETA) e a sílica em pó. Finalmente, a composição química, considerada ‘ótima’ nos resultados experimentais, era constituída da resina epoxi (DGEBA), dietileno triamina (DETA) e sílica em pó, nas seguintes proporções (em partes), respectivamente:

$$\begin{aligned}\text{resina epoxi (DGEBA)} &= 10 \\ \text{dietileno triamina (DETA)} &= 1.4 \\ \text{sílica em pó} &= 0.7\end{aligned}$$

Esta composição da amostra é ‘ótima’ na obtenção da cura localizada com estes componentes. A aplicação do feixe laser na amostra, uma vez controlado o fluxo de energia depositado, provoca, em virtude do aquecimento seletivo, a cura instantânea e completa em um volume já definido.

Capítulo 3

Modelo Químico Teórico

3.1 - Caracterização da Resina Termosensível

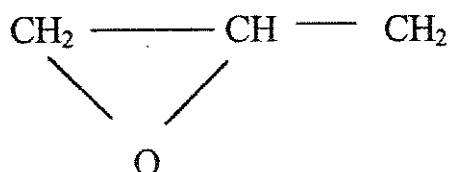
No trabalho apresentado, foi realizado um estudo voltado para descrição detalhada dos fatores que realmente afetam o processo da cura localizada. Dentre eles pode-se citar:

- taxa do agente de cura
- quantidade de carga
- temperatura

Como citado anteriormente, o termo cura é utilizado para descrever o processo no qual um ou mais tipos de reagentes, partindo de um líquido ou semi-líquido de baixo peso molecular são transformados em um sólido com estrutura final altamente reticulada, devido a formação de ligações cruzadas [KRICHELDOURF,1988]. No processo da cura localizada, uma resina epoxi composta juntamente por um agente de cura e carga específicos, foi utilizada como base para síntese da resina termosensível.

As resinas epoxi são oligômeros, ou seja, pré-polímeros que após a cura são transformadas irreversivelmente em polímeros termofixos insolúveis e infusíveis, devido a formação do reticulado tridimensional de ligações cruzadas.

Estas ligações cruzadas são ligações químicas primárias, do tipo covalente, interligando diferentes cadeias poliméricas, de forma a impedir o deslizamento das cadeias, umas em relação às outras [BILLMEYER, 1984]. A formação da rede de ligações cruzadas, é extremamente importante na determinação das propriedades físicas, porque além de limitarem o movimento das cadeias, aumentam o peso molecular, significando melhora de resistência mecânica do produto final. As ligações cruzadas, estabelecidas no processo de cura, são derivadas do grupo epoxi, o qual se refere a um anel, constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois outros átomos com ligações já estabelecidas [MAY, 1988].



A maioria das resinas epoxi é preparada e desenvolvida por uma reação entre bisfenol A, e epiclorohidrina, como representado na Figura 3.1. Num processo típico de preparação da resina epoxi, uma mistura de bisfenol A e epiclorohidrina é aquecida a 60 °C, junto com hidróxido de sódio, formando uma resina viscosa e de médio peso molecular.

Quando a epiclorohidrina reage com o fenol difuncional, como o bisfenol A, a reação produz o diglicidil éter bisfenol A (DGEBA). Assim, para que os polímeros terminem em grupamentos epoxi, através dos quais eles podem subsequentemente formar as ligações, utiliza-se um excesso de epiclorohidrina. A Figura 3.1 ilustra a formação da cadeia polimérica do diglicidil éter bisfenol A.

3.1.1 - Processo de Cura da Resina Termosensível

A cinética de reação do processo de cura se inicia com a abertura do anel epoxi, por adição de um agente de cura. Portanto, o oligômero (resina epoxi) cura na presença de iniciadores específicos. A reação envolve processo térmico, significando que, dependendo do tipo de agente de cura utilizado, a reação pode se iniciar à temperatura ambiente [ROSEN,1982].

A temperatura ou energia térmica externa, fornecida à reação, deve ser apurada e controlada, pois em reações poliméricas o sistema é sensível à qualquer modificação térmica, podendo ou não ser atingida a cura de maneira instantânea e localizada.

3.1.1.1. - Envolvimento do Agente de Cura

O processo de cura que é estabelecido em uma resina do tipo epoxi durante a cinética de reação, ocorre pela adição à resina, de um agente de cura específico, que pode desencadear o processo de cura tanto à temperatura ambiente, quanto a temperaturas superiores. Os agentes de cura são compostos, que apresentam hidrogênios ativos, podendo ser uma amina polifuncional. Logo a reação se inicia via hidrogênio ativo e o carbono terminal do grupo epoxi.

O agente de cura analisado é a amina polifuncional, dietileno triamina (DETA).

A escolha de um agente de cura apropriado, depende principalmente; das técnicas de aplicação, '*pot life*', velocidade de cura, baixa toxicidade, bem como as propriedades físicas desejadas mediante formação da rede tridimensional. Além de afetar a reatividade da formulação, os agentes de cura determinam tanto os tipos de ligações químicas formadas, como a densidade de ligações cruzadas que irá estabelecer, determinando também as propriedades do produto final, assim como o tempo e temperatura do processo cura.

A utilização de agente de cura que reage à temperatura superior à ambiente, pode trazer um aumento no '*pot life*', e assim, prolongar o tempo de processamento da resina. No caso por exemplo da aplicação de laser na resina, esta tentativa não deve ser válida, uma vez que, para se conseguir atingir a temperatura de início da reação, deve-se aumentar o fluxo de energia fornecido pelo feixe laser, ou aumentar o tempo de permanência do feixe laser na superfície do material. Neste caso a cura instantânea ou localizada poderá ser afetada. Entretanto este assunto será considerado posteriormente com mais detalhes.

Na correção deste comportamento, foi analisado [BARROS,1993] um agente de cura que atuasse à temperatura ambiente. O sistema portanto, sob a influência de agente de cura à temperatura de 25 °C, dava início ao processo de cura rapidamente. Com a reação já iniciada, e acelerada quando sob à aplicação do laser, a cura ocorria instantânea e localizada.

Considerando as condições necessária para que a cura ocorra localmente, observa-se que a taxa de agente de cura adicionada na resina (epoxi), é até certo ponto, bastante crítica, devido sua influência direta no '*pot life*' e na exotermia (geração interna de calor) do sistema, acelerando a velocidade de cura.

Portanto, na reação que envolvem, uma resina epoxi (DGEBA), o dietileno triamina (DETA) e o fornecimento de energia térmica ao sistema, a cura ocorre da seguinte maneira: parte da energia térmica gerada pelo laser é absorvida e convertida em energia cinética, provocando o aumento de colisões entre as moléculas, e a outra parte da energia fornecida, bem menor em relação à absorvida, é refletida pela resina. À medida que a energia absorvida pelo sistema faz crescer a exotermia dos reagentes, a energia de ativação é alcançada e o processo de cura é iniciado. Ao atingir a energia de ativação intrínseca ao sistema, começa a ocorrer a quebra das ligações duplas dos oxigênios dos centros reativos (anel) da resina epoxi.

A quebra de ligação via hidrogênio ativo da amina, provoca a abertura do anel epoxi, fazendo com que as aminas comecem a formar as ligações cruzadas dando início a formação da rede tridimensional. A Figura 3.2 representa o mecanismo de cura entre a resina epoxi (DGEBA) e o dietileno triamina (DETA).

As ligações serão estabelecidas de acordo com o número de amins reativas que se ligarão com os oxigênios do grupo epoxi, formando cadeias tridimensionais. No caso deste estudo, as ligações acontecerão de acordo com o número de hidrogênios ativos do dietileno triamina, onde existem três amins reativas, contendo cinco hidrogênios ativos.



Por meio das ligações cruzadas resultantes, o oligômero (DGEBA) vai se transformando em um material de alto peso molecular, uma vez que aumenta a densidade das ligações cruzadas. O resultado final apresenta um polímero termofixo com baixa mobilidade entre as cadeias, portanto, aumento da rigidez mecânica e maior resistência química e ao calor.

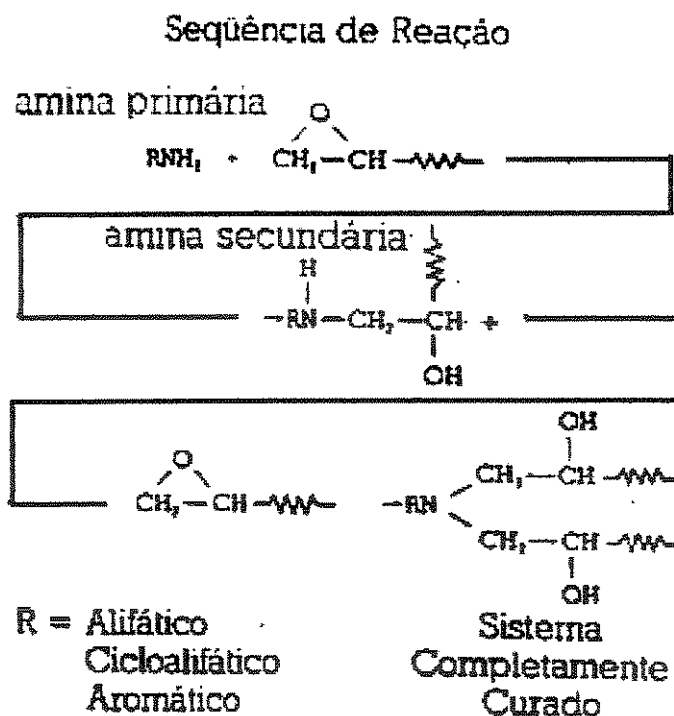


Figura 3.2 - Cinética do Processo de Cura e Formação das Ligações Cruzadas.

3.1.1.2 - Adição de Carga

Na tentativa de melhorar as propriedades específicas, são normalmente adicionadas cargas nas formulações poliméricas. A seleção de cargas apropriadas requer a análise conjunta das características do material e as vantagens que podem conferir ao produto final. As cargas, classificadas como inertes, reativas ou reforçantes, são incorporadas em formulações de resina epoxi para acentuar ou se obter propriedades específicas, podendo influenciar na condutividade térmica durante e após a cura, alterar a dureza, e reduzir e controlar a exotermia, devido a menor concentração de material reativo [MAY,1988].

A carga testada na composição da mistura (DEGBA+DETA) dependeu exclusivamente das características da mesma, tais como, os resultados que podiam proporcionar. Mediante a análise do efeito de algumas cargas nas propriedades de uma resina epoxi, adotou-se a sílica em pó como carga adequada a ser adicionada para subsequente processo da cura localizada. Algumas das características encontradas na sílica, foram entre outras; baixo custo, estabilidade dimensional, resistência mecânica, e principalmente, alto coeficiente de absorção óptico (baixa transmitância na faixa dos 10,6 μm), sendo esta uma característica essencial, uma vez que a adição de sílica tem um papel importante no processo de absorção da energia do laser, aparecendo como material fundamental no processo da cura localizada. Diante disto, este efeito será alvo de um estudo apurado, o qual apresentaremos mais adiante. Em vista da interação entre o laser de CO_2 e o material, algumas características da sílica devem ser bem avaliadas, uma vez que, deseja-se controlar a cura na região em que o feixe laser for focalizado. Algumas destas características são:

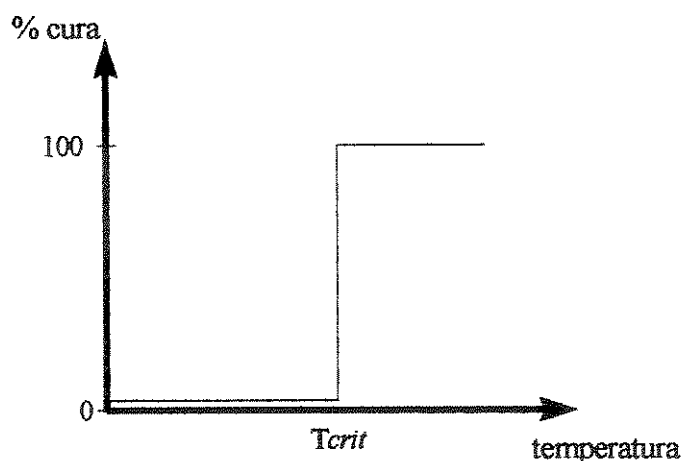
- ↪ variação dimensional durante o processo de cura
- ↪ absorção da radiação infravermelho
- ↪ quantidade ideal de sílica

O controle da quantidade de sílica na mistura, deve refletir diretamente no controle da profundidade de absorção óptica. É importante para este trabalho, que se conheça a influência da sílica no processo da cura. Para isto, pretendemos realizar medidas do coeficiente de absorção óptica do material em função da variação na quantidade de sílica em pó (carga).

3.1.1.3 - Condições de Temperatura

Diferentes dos metais, as resinas poliméricas são extremamente sensíveis às mudanças de temperatura. Assim, as propriedades e características térmicas dos polímeros são observadas quando a variável fundamental dos experimentos é a temperatura, isolada ou em conjunto com outras variáveis, de forma que a temperatura ou energia térmica (calor) a ela associada, acompanha o material e lhe causa alguma alteração ou transformação.

Considerando as propriedades e características importantes da resina base de nossa amostra, realizamos o estudo na determinação das transições térmicas e do comportamento térmico da resina, utilizando de um modelo matemático simples e uma análise experimental, em função da temperatura e tempo de cura. Previamente, observa-se em um modelo simples, que para temperaturas abaixo de um valor considerado como crítico T_{crit} , a temperatura ou energia térmica fornecida ao sistema, é insuficiente na obtenção da cura completa; ao passo que, quando a temperatura excede o valor crítico T_{crit} a cura passa a ocorrer tanto instantaneamente quanto completa. Numa representação gráfica, tem-se:



Isto implica a princípio que a cura pode ocorrer instantânea e completamente, somente onde se deseja, para uma temperatura $T > T_{crit}$. A temperatura atingida pelo sistema para iniciar a cura e continuar a cinética de reação, requer um cuidadoso controle.

A exotermia resultante no sistema deve ser considerada como um fator importante neste processo, visto que, para baixas temperaturas, o tempo de fornecimento de calor ao sistema tende a ser acrescido. As temperaturas exotérmicas desenvolvidas durante a cura são dependentes, em parte, da reação química envolvente, do volume do material, e da absorção da energia que pode estar presente. O aumento exotérmico além de influenciar a velocidade de cura, pode também afetar o 'pot life', por exemplo, para todo aumento de 10 °C da temperatura, mais ligações cruzadas são formadas na cadeia, e assim, a cura passa a ocorrer rapidamente, reduzindo o 'pot life' em 50%. As exotermias são geralmente medidas em tempo de gel, que é definido como o intervalo de tempo para amostra alcançar 65 °C e iniciar o processo de cura.

O efeito exotérmico em sistemas que envolvem uma resina epoxi com qualquer tipo de poliamina, pode ser observado quando a temperatura interna do sistema aumenta consideravelmente, como mostra a Figura 3.3, significando, portanto um aumento na temperatura interna do material em relação a temperatura inicial (ambiente). Neste ponto o sistema torna-se imobilizado devido ao efeito da viscosidade, que aumenta após todo o grupo epoxi ser consumido em ligações com as aminas, formando uma rede de ligações cruzadas. Os efeitos exotérmicos podem ser reduzidos pela utilização ou modificação do agente de cura e incorporação de carga na composição.

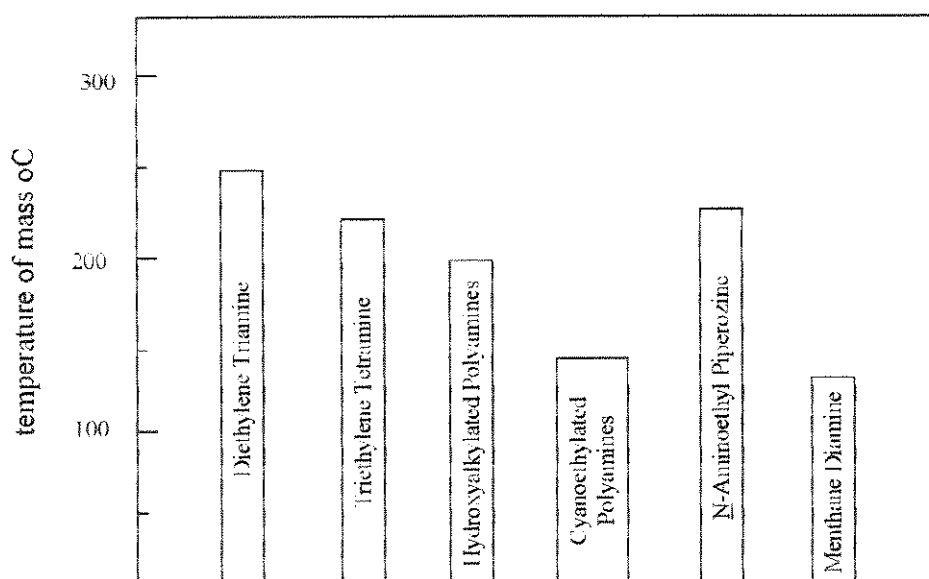


Figura 3.3 - Pico Exotérmico da Temperatura Interna Resultante em Reações de Sistemas Epoxy/Amina

Capítulo 4

Modelo Físico Teórico

4.1- Controle dos Parâmetros no Processo da Cura Localizada

Um modelo físico teórico foi criado, tendo como finalidade a caracterização precisa de todos os fenômenos físicos ocorridos no processo da cura localizada. O modelo teórico descreve o fluxo de energia depositado pelo feixe laser em função dos parâmetros operacionais e das características térmicas e ópticas da amostra, objetivando a cura localizada.

No desenvolvimento do modelo teórico, foi estabelecido um controle dos parâmetros envolvidos, para determinar o fluxo de energia confinado no feixe laser, significando portanto, uma previsão do aquecimento seletivo do material em função do conhecimento da energia depositada. O fluxo de energia que chega no material sofre modificações, onde, parte desta energia será absorvida e convertida em calor pela superfície do material, e uma outra parte, bem menor, será refletida na superfície, portanto, não considerada. O calor gerado pela energia térmica que interage na superfície do material tende a se difundir nas imediações da região irradiada pelo feixe laser, dificultando portanto, que a cura ocorra localizada. O comportamento da amostra em questão, torna-se essencial neste momento, pois o bloqueio na propagação de calor deve ocorrer, impedindo que a cura ocorra além das dimensões do feixe laser.

Para se determinar os fatores que afetam a cura localizada, deve-se calcular inicialmente, aplicando um modelo físico teórico particular, os parâmetros operacionais do laser, tais como, o '*dwell time*' ou tempo de permanência, e a velocidade de deslocamento do feixe laser sobre a superfície do material. Uma vez obtidos valores para estes parâmetros, pode-se então determinar o fluxo de energia que o feixe laser depositará no material, em função das condições iniciais da fonte laser, e dos demais parâmetros relacionados com o volume irradiado.

4.1.1 - Cálculo do Fluxo de Energia

O cálculo do fluxo de energia é importante para que se possa conhecer a quantidade de energia confinada no feixe laser que irradia o material, provocando assim, a transformação da resina, que sai da condição inicial, semi-líquida, e forma um sólido de dimensões bem caracterizadas.

O controle do fluxo de energia do feixe laser, pode ser utilizado para aproximar o valor da energia do feixe laser ao valor da energia gasta pela resina na transformação, uma vez que o conhecimento apurado destes parâmetros favorece a cura localizada e instantânea.

Para se conhecer a relevância dos parâmetros envolvidos, e controlar a energia contida no feixe laser, e depositada na superfície do material, foi criado um método simples, levando-se em conta a potência associada ao feixe, e o '*dwell time*', ou seja, o tempo que o feixe permanece interagindo com o material. O '*dwell time*' controla a quantidade de energia depositada, determinando o tempo que o feixe laser fica em contato com o material, com tempos determinados pela velocidade em que o feixe se desloca. Podendo portanto, ser variado à medida que o processamento do material utiliza o laser como fonte de energia.

Para se obter o valor do '*dwell time*', consideramos o feixe laser deslocando-se através de uma trajetória circular sobre a superfície do material com uma velocidade de deslocamento v , conforme representação no esquema da Figura 4.1.

Em um ponto na trajetória, é marcado o início do '*dwell time*', e o término quando o feixe laser atravessa o ponto. O tempo que o feixe laser permanecer no espaço marcado pelo ponto na mesma trajetória, em uma única passagem, será o '*dwell time*' do feixe laser, podendo ser esquematicamente representado, por:

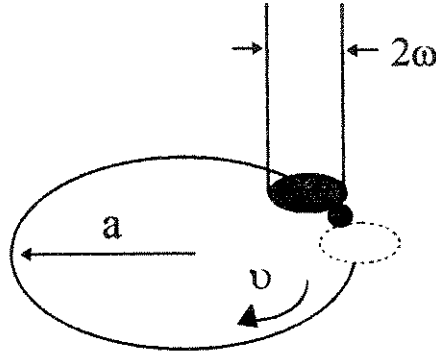


Figura 4.1 - Representação Esquemática na Determinação do '*dwell time*'.

O '*dwell time*' é obtido pela divisão do diâmetro do feixe 2ω pela velocidade de deslocamento v do feixe laser, dado pela expressão:

$$\tau_{\text{dwell}} = \frac{2\omega}{v} \quad (4.1)$$

Em condições adequadas, estando o laser operando de modo contínuo, e focalizado, com velocidade controlada, pode-se obter resultados precisos para o '*dwell time*'. Com o valor do '*dwell time*' calculado, e com a potência do feixe laser previamente estabelecida, o fluxo de energia absorvido no volume do material é facilmente determinado pela expressão:

$$E_p = P \tau_d \quad (4.2)$$

A aproximação dada pela equação 4.1 é razoável neste modelo físico teórico, em razão da resina absorver em profundidades muito pequenas. A absorção de energia nos materiais é bastante crítica com relação às profundidades que elas atingem. Quando se trabalha com materiais que não absorvem fortemente, a profundidade de absorção óptica δ pode exceder a profundidade focal do feixe, perdendo portanto o confinamento de energia na direção normal à superfície da amostra.

Para o cálculo do aumento da temperatura, pode-se relacionar a energia do feixe laser a Capacidade térmica C_p e a massa m do material contido no volume da amostra, de acordo com a expressão:

$$E_p = m C_p \Delta T \quad (4.3)$$

4.1.2 - Cálculo do Volume Irradiado

Um dos principais efeitos experimentais a ser considerado na interpretação física do sistema, é a profundidade em que a energia depositada pelo laser, é absorvida pela resina semi-líquida (não curada). Para que este efeito seja observado, deve-se destacar a necessidade de se conhecer a profundidade que o fluxo de energia penetra na amostra. A profundidade de absorção óptica δ é um importante parâmetro a ser calculado, uma vez que deseja-se obter a cura em profundidades pré estabelecidas, pois a camada curada na superfície deve atingir a camada previamente curada, e assim, por sobreposição das camadas é fabricado o protótipo.

Para calcular a profundidade que a energia penetra na amostra, deve-se considerar, que, a penetração do feixe na amostra é equivalente à profundidade de absorção óptica δ , uma vez que a amostra absorve em profundidades muito pequenas.

Sempre que o feixe laser é incidido sobre o material, ocorre o efeito de absorção de energia, de modo que, o conhecimento da penetração da energia, nos dá uma idéia da espessura em que a camada da amostra deva ser curada.

Para determinar a profundidade de absorção óptica δ , deve-se conhecer o quanto a resina absorve. Um método simples na determinação destes valores, é obtido pelo coeficiente de absorção óptica α do material. O coeficiente de absorção óptica α dos materiais é encontrado em medidas de transmitância da resina ou da amostra, onde neste trabalho, é a intensidade que a amostra transmite para o comprimento de onda do laser de CO₂ (10,6 μm). Pelo inverso do valor do α da amostra, obtém-se a profundidade de absorção óptica δ , expressa portanto por:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (4.4)$$

sendo δ neste caso da ordem de micron (μm). De fato, o valor de δ determina se a fonte de energia (feixe laser) será convertida em calor na superfície ou ocorre para todo o volume da amostra, isto é, se o calor é gerado na superfície e difundi, ou se é gerado em todo o volume definido, através da permanência do feixe laser na amostra.

Devem ser consideradas, portanto, devido a forte absorção da energia pelo sistema, duas possibilidades na qual a amostra irá se comportar, quando em contato com o feixe laser. Primeiramente, deve-se considerar que quase toda energia é absorvida, mesmo que em uma camada relativamente fina da amostra. Deste modo, como ilustrado na Figura 4.2, se há presença de uma profundidade z de resina líquida (não curada) entre a superfície e a resina previamente curada, então o valor da profundidade z deve ser comparado ao valor do δ . Sempre que se encontrar um valor de z maior o bastante que de δ , então todo o fluxo de energia do laser será absorvido em uma fina camada da superfície da amostra, curando partes pequenas da resina, restando a maior parte da resina semi-líquida, ainda não curada, entre a superfície e a resina previamente curada. Logo, se a profundidade z for pequena comparada ao δ , uma fração do calor produzido, é perdido no aquecimento da resina já curada.

Em última análise, a segunda possibilidade refere-se à uma fraca absorção do fluxo de energia através da resina. Neste caso, somente uma fração da energia laser será absorvida pelo sistema, sendo o restante transmitido pela resina.

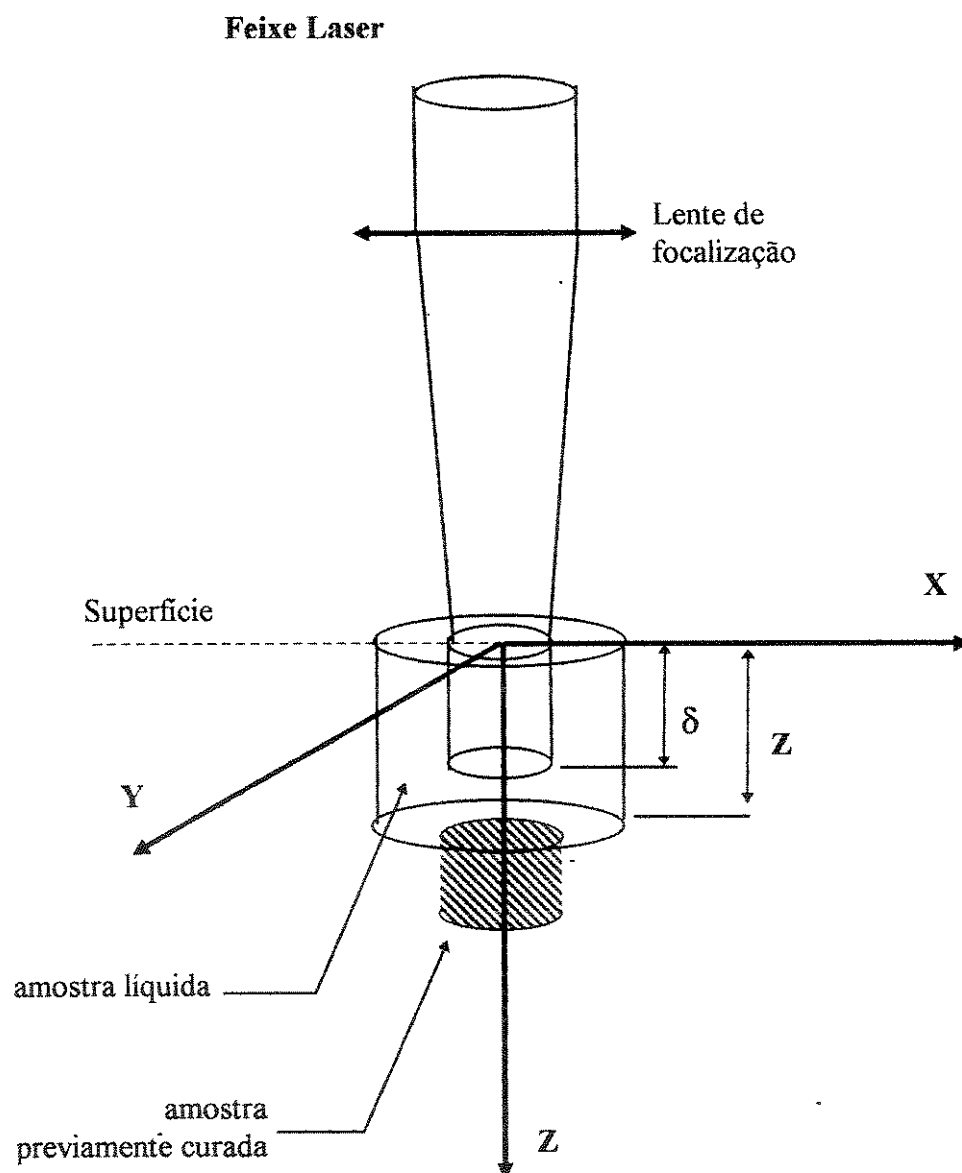


Figura 4.2 - Ilustração Exemplificando o Processo da Cura Localizada em Três Dimensões

Uma vez entendido esta condição inicial, levando em conta a existência das duas possibilidades, pode se estabelecer uma maneira de controlar o volume que a energia se concentra, e assim a cura ocorrer em uma área dentro da profundidade de foco do feixe laser, ganhando deste modo, maior precisão do volume curado. Finalmente, considerando que quase toda a energia foi absorvida em um pequeno volume cilíndrico, durante o '*dwell time*', encontramos o valor do volume, simplesmente conhecendo o raio do feixe ω e a profundidade de absorção óptica δ , e relacionando-os na expressão do volume apresentada por:

$$V = \pi \omega^2 \delta \quad (4.5)$$

Baseando-se nesta simples expressão, pode-se estudar os parâmetros de interesse para a cura localizada comparando a parte tridimensional curada e o volume previamente calculado. Espera-se a princípio que o confinamento do volume curado esteja dentro das dimensões do feixe laser e com uma espessura aproximada pelo valor da profundidade de absorção óptica δ .

4.1.3 - Cálculo do Aumento da Temperatura

O aquecimento à laser, gera pela absorção de energia no material, um aumento da temperatura, permitindo que a cura seja obtida rapidamente. O calor fornecido provoca uma variação instantânea da temperatura, que dependendo do aumento alcançado tende a iniciar o processo de cura na resina. O aumento da temperatura deve ocorrer na região atingida pelo feixe laser e propagar-se para a periferia do material. A propagação do calor ocorre lentamente por condução, devido a baixa condutividade térmica da resina, mas não impede que a cura ocorra em regiões mais profundas, uma vez que o máximo valor da temperatura encontra-se no centro do feixe laser, aspecto essencial de uma distribuição Gaussiana da energia. Mesmo assim, a cura fica localizada lateralmente, ficando desta maneira, preservado o confinamento da temperatura na regiões laterais da amostra.

Em geral, aplica-se a equação (4.3) no cálculo do aumento da temperatura. Porém, tendo em vista uma melhor adaptação da equação, foram incorporados no cálculo da temperatura alguns dos parâmetros envolvidos no processo da cura localizada, visando também resultados mais confiáveis e precisos. Assumindo que, a cada instante que o laser passa em um ponto da superfície da amostra, o volume irradiado sofrerá um aumento da temperatura, a expressão (4.3) rearranjada, fica representada por:

$$\Delta T = \frac{E_p}{m C_p} = \frac{P \tau_d}{\pi \omega^2 \delta \rho C_p} \quad (4.6)$$

onde **P** é a potência do feixe laser, τ_d é o '*dwel time*', ω é o raio do feixe, δ é a profundidade de absorção óptica, ρ é a densidade da resina e C_p é a capacidade térmica molar.

No que se refere à preocupação com a obtenção da cura localizada, é fundamental ter um conhecimento quantitativo da profundidade atingida pelo fluxo de calor. No presente caso (resina termosensível) o problema da difusão de calor e distribuição da temperatura torna-se mais simples, pois é possível neste caso, ignorar a dependência espacial da temperatura. De fato, qualquer variação da temperatura ocorre na superfície, e logo se espalha para todo o volume, pois a amostra é relativamente fina.

Na sua formulação mais simples, portanto mostrando-se adequada para esta situação, foi desenvolvido um modelo matemático, baseado no Método de Diferenças Finitas (MDF), aplicado na equação geral da condução de calor [PRESS,1992]. O modelo matemático foi desenvolvido em regime de aquecimento linear, à laser, quando os parâmetros que controlam o processo da cura localizada são dependentes do tempo, sendo assim, considera-se as propriedades térmicas, condutividade térmica **k**, difusividade térmica **D** e capacidade térmica molar C_p , e as propriedades ópticas, profundidade de absorção óptica δ , por aproximação, independentes da temperatura. Ignorando-se também a influência da sílica na amostra durante o processo de cura.

No processo em discussão, o laser atua basicamente como uma fonte de calor, cujas propriedades são consideradas.

Pretende-se agora, formular graficamente, em seus contornos gerais, o processo de aquecimento da amostra com laser, no regime linear. Considerando o problema do ponto de vista macroscópico, nosso ponto de partida é a equação geral de condução de calor dependente do tempo [CARSLAW, 1959], representada em:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{G}{k} \quad (4.7)$$

onde **D** é a difusividade térmica, **k** é a condutividade térmica, e **G** descreve a taxa de energia gerada pela fonte laser.

Um elemento importante na Equação. (4.7), é o termo **G** que representa a fonte de calor. Para um perfil de intensidade Gaussiano do feixe laser, o termo de fonte **G** pode ser expresso por [SANDERS,1984]

$$G \cong \frac{P}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta} \exp\left(-r^2 / \omega^2\right) \exp(-z / \delta) S(\tau_d) \quad (4.8)$$

onde **r** é a distância do centro do feixe, **z** é a profundidade da superfície da amostra, **δ** é a profundidade de absorção óptica, **P** é a potência do feixe laser.

Para simplificar a solução do problema, assumiu-se que a equação (4.7) deve ser resolvida sob as seguintes condições de contorno, devendo satisfazer:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad z = 0$$

e

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{T r}{r^2 + z^2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{T z}{r^2 + z^2}$$

Como condições iniciais temos:

$$S(\tau_d) = 1 ; 0 \leq t \leq \tau_d$$

$$S(\tau_d) = 0 ; t < 0, t > \tau_d$$

Assumindo o termo de fonte de calor G somente válido em função do fator $S(\tau_d)$.

As simulações serão comparadas com os resultados experimentais previamente realizados, onde acredita-se obter concordância global bastante satisfatória. O modelo matemático permite o mapeamento da temperatura atingida no volume, em função dos parâmetros operacionais e das características térmicas e ópticas da resina atribuídos na equação (4.8).

Capítulo 5

Análise Experimental

O objetivo inicial do presente trabalho, era, a interpretação do modelo físico teórico, e explicar com detalhes os resultados experimentais obtidos no processo da cura localizada com a utilização do laser de CO₂, pois são fundamentais para o entendimento deste processo. Entretanto, para que as explicações fossem coerentes, quanto ao comportamento da amostra no processo de cura, decidiu-se primeiramente, realizar um estudo do comportamento térmico e óptico da amostra, sendo que este foi dividido em duas etapas:

↳ ETAPA 1 - Caracterização térmica da resina termosensível empregando o aparato experimental como método de análise térmica quantitativa. O aparato registra no osciloscópio uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura externa de aquecimento.

↳ ETAPA 2 - Análise das propriedades e características ópticas da resina termosensível utilizando um espectrofotômetro para avaliação das transmitâncias das amostras, em função da variação da quantidade de sílica imposta na composição 'ótima' da resina termosensível. A transmitância é um método de avaliação, que verifica a capacidade e profundidade de absorção da radiação infravermelha da amostra.

É importante lembrar que todas as propriedades e características aqui estudadas, além da dependência intrínseca da resina, dependerão, em menor ou maior amplitude, dos eventuais aditivos que estarão incorporados à resina.

ETAPA 1

Primeiramente, para caracterização térmica do sistema (DGEBA+DETA+sílica), foi fundamental o estudo do comportamento da amostra sob a influência da ação do calor. Para isto, decidiu-se simular experimentalmente, como reage a amostra quando submetida a uma fonte externa de calor. Para realização da análise experimental foi empregado o aparato esquematizado na Figura 5.1, no qual um pequeno volume semi-líquido da amostra foi aquecido à diferentes temperaturas externas.

As propriedades e características térmicas da amostra são observadas quando a variável fundamental dos experimentos é a temperatura, isolada ou em conjunto com outras variáveis. Quando uma amostra analisada é aquecida ou resfriada segundo uma programação pré-selecionada, uma determinada propriedade física deve ser registrada em função da temperatura. A propriedade física e a temperatura da amostra têm que ser medidas continuamente; tais parâmetros devem ser registrados simultaneamente, onde a temperatura da amostra deve aumentar ou diminuir a uma taxa uniforme. Para isto, foi realizado a análise conjunta da transmitância, através do laser de HeNe, e da temperatura, por meio de um termopar.

Pela correlação destes dois parâmetros, foi possível determinar a temperatura em que a cura se inicia, e o acompanhamento das reações de cura em função das temperaturas externas aplicadas. O controle e/ou conhecimento da temperatura que a reação se inicia, é um fator chave para se obter a cura instantânea e localizada, de modo que, controlando os valores dos parâmetros incorporados ao modelo físico teórico, pode-se atingir a temperatura de cura em regiões previamente definidas.

Nesta etapa, para determinação das temperaturas de cura, resultantes do aquecimento externo, o pequeno volume da amostra semi-líquida foi aquecido em um 'becker' de geometria cilíndrica, envolvido por uma cinta térmica de aquecimento. Desta forma pôde-se monitorar os parâmetros que trouxeram informações detalhadas a respeito do processo de cura da resina termosensível.

5.1 - O Aparato Experimental

Na caracterização térmica que envolve o processo da cura localizada, a amostra é formada pelo sistema: resina + agente de cura + carga, assim caracterizados comercialmente; epoxi - D.E.R 330 (resina), dietileno triamina (agente de cura), e sílica em pó (carga). A análise foi realizada para a amostra na composição 'ótima', estando portanto, nas seguintes proporções (em partes):

- DGEBA 10
- DETA 1.4
- sílica 0.7

Todo o conjunto experimental, utilizado nesta etapa do trabalho, está esquematizado na Figura 5.1.

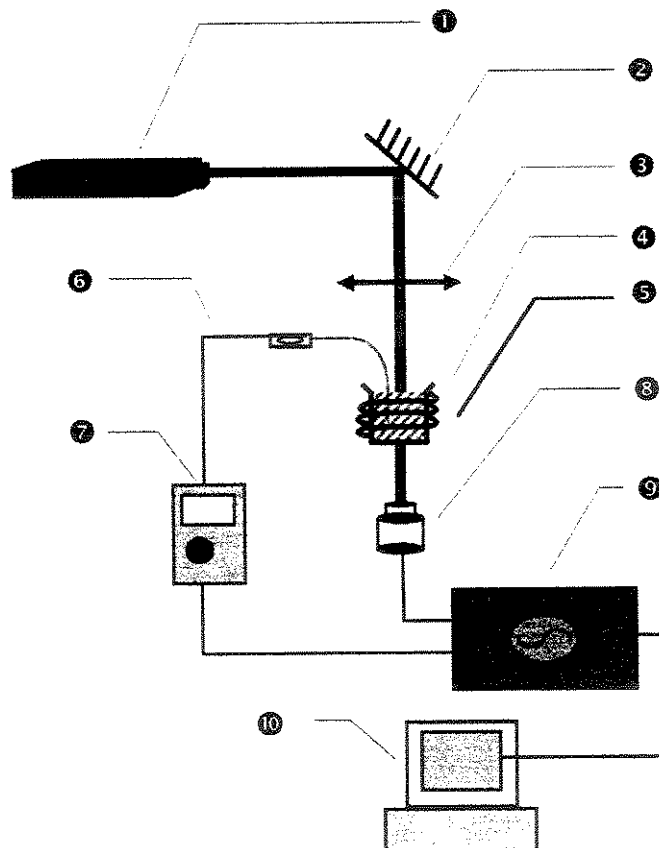


Figura 5.1 - Montagem do Equipamento Utilizado na Caracterização Térmica do Sistema da Resina Termossensível para Determinação da Evolução da Temperatura Interna da Amostra

A descrição dos componentes utilizados na montagem do aparato experimental, está estabelecida de acordo com os itens apresentados na Figura 5.1:

- ❶ Laser de Hélio Neônio (HeNe) que opera na faixa do visível, no comprimento de onda $0,633 \mu\text{m}$, com feixe sendo guiado por um espelho e focalizado pela lente no volume da amostra. O feixe laser de HeNe foi utilizado como um método simples para medidas da transmitância, podendo-se assim identificar o início da cura da amostra.
- ❷ Espelho responsável pelo transporte do feixe laser de HeNe na região de incidência da amostra. Devido a alta reflexão ($\sim 100\%$) do espelho, a distribuição espacial do feixe laser é preservada.
- ❸ Lente de Seleneto de Zinco com distância focal de $f=26 \text{ cm}$, usada para focalização do feixe laser de HeNe no volume líquido da amostra. Devido ao posicionamento da lente em relação a superfície da amostra, pode-se obter diâmetros variados para o feixe laser.
- ❹ ‘Becker’ com dimensões de $2,5 \text{ cm}$ de diâmetro e 4 cm de altura, contendo uma camada da amostra semi-líquida com espessura de $9,4 \text{ mm}$. O ‘becker’ por ser um recipiente de vidro, é ideal para a transmissão do laser de HeNe, e suficientemente resistente para o aquecimento externo da amostra, até as temperaturas utilizadas no experimento.
- ❺ Cinta térmica utilizada para o aquecimento da amostra, constituída por uma resistência elétrica com uma fonte de aquecimento Glas -COL
Modelo: PL - 312 - Ministrol 115 v/13 Amp
- ❻ Termopar tipo K (Chromium/Aluminum) de diâmetro $1,5 \text{ mm}$, para monitoramento das temperaturas internas do sistema. Utilizou-se este tipo de termopar, devido ao fato deste possibilitar leituras para uma faixa de temperatura de -200 a $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e limites de erro de $\pm 0,2 \%$.

- ⑦ Registrador da Temperatura Modelo: Keitley 175 Autoranging Multimeter, recebe o sinal do termopar e indica os valores das temperaturas, os quais são enviados para o osciloscópio, onde são armazenados.
- ⑧ Detetor óptico para o visível Modelo 818 F-SL, utilizado para acompanhar a transmitância da amostra através do laser de HeNe.
- ⑨ Osciloscópio Modelo Le Croy 9360 Dual 600 Mhz - 5 Gs/s, monitora simultaneamente a temperatura interna e a medida da transmitância da amostra, com escala de tempo 0,1 Ks - 100 s/div.
- ⑩ Módulo de aquisição de dados para armazenamento dos valores medidos, para serem posteriormente analisados no formato de gráficos e/ou tabelas.

Os ensaios experimentais, nesta primeira etapa, foram realizados com a cinta térmica fornecendo diferentes temperaturas externas para o aquecimento da amostra semi-líquida, onde a variação destas temperaturas, para cada ensaio foram :

- Ensaio A $\Rightarrow$ Temp_externa 37 °C
- Ensaio B $\Rightarrow$ Temp_externa 44 °C
- Ensaio C $\Rightarrow$ Temp_externa 57 °C
- Ensaio D $\Rightarrow$ Temp_externa 65 °C
- Ensaio E $\Rightarrow$ Temp_externa 73 °C
- Ensaio F $\Rightarrow$ Temp_externa 80 °C

Através do termopar localizado no volume da amostra, conforme mostrado na Figura 5.1, monitorou-se todo o processo, obtendo-se curvas do tipo $T \times t$. A transmitância da amostra para o laser de HeNe, monitorada pelo detetor, indicou o instante do início da cura, uma vez que, quando o processo de cura inicia na amostra, esta torna-se opaca e atenua a transmissão do feixe de HeNe.

ETAPA 2

As avaliações das propriedades das amostras vai depender das suas composições, que em condições adequadas, permitem a obtenção de informações sobre a profundidade de absorção óptica δ . Portanto, estas avaliações serviram para o estudo do comportamento das amostras em função da absorção de energia exercida pela variação de sílica em cada composição. As análises das transmitâncias das amostras, comprovaram que a sílica apresenta característica de atenuação de energia para o comprimento de onda do laser de CO_2 .

A profundidade de absorção óptica δ , como definida no modelo físico teórico, é fundamental na definição do volume da amostra curada. Se o δ determina a profundidade que a radiação penetra na amostra, então a quantidade de sílica na composição, pode determinar a dimensão do volume curado, uma vez que à medida que se modifica a quantidade de sílica, ocorre uma variação do δ .

Para se determinar a profundidade de absorção óptica δ de cada amostra, utiliza-se a lei de Beer-Lambert da atenuação exponencial da intensidade, representada por:

$$I_T = I_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \quad (5.1)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe na entrada da amostra, δ é a profundidade de absorção da amostra para o comprimento de onda do laser e x é a espessura da amostra percorrida pelo feixe incidente.

A preocupação inicial foi encontrar uma janela transparente para a região do infravermelho, que servisse de substrato para a amostra semi-líquida. Para solucionar este problema, foram testados cristais de KBr e lentes de Arseneto de Gálio (GaAs), sendo que o cristal de KBr apresentou melhores resultados nos espectros para o infravermelho. Na preparação das janelas, sendo o cristal de KBr menos resistente, pode-se facilmente melhorar o paralelismo e ajustar as espessuras por meio de polimento com lixa fina.

O cristal de brometo de potássio (KBr), de acordo com as Figuras 5.2 e 5.3, apresentou alta transmitância e baixa reflectância para a região do espectro infravermelho do nosso interesse, o comprimento de onda do CO₂.

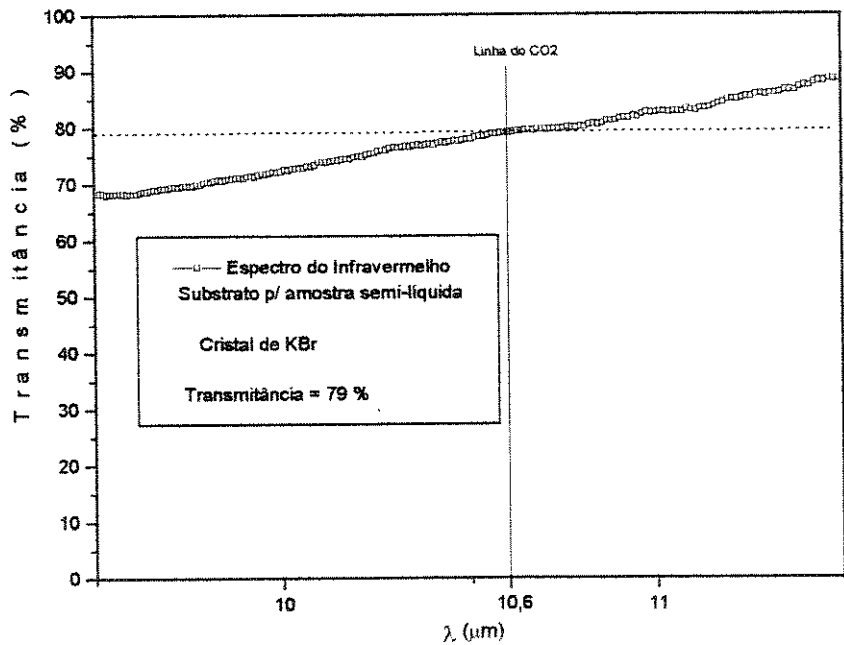


Figura 5.2 - Espectro da Transmitância do Cristal de KBr Utilizado com Substrato para Amostra Semi-Líquida

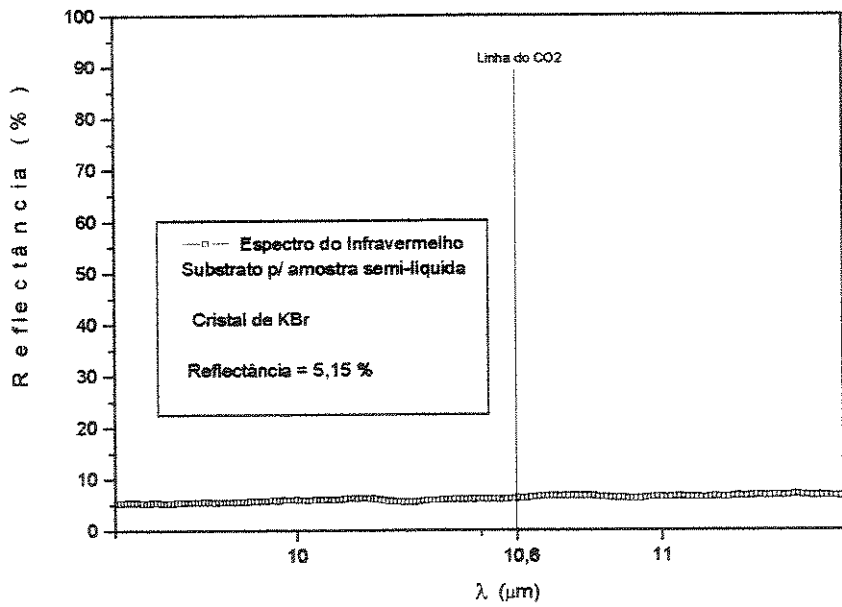
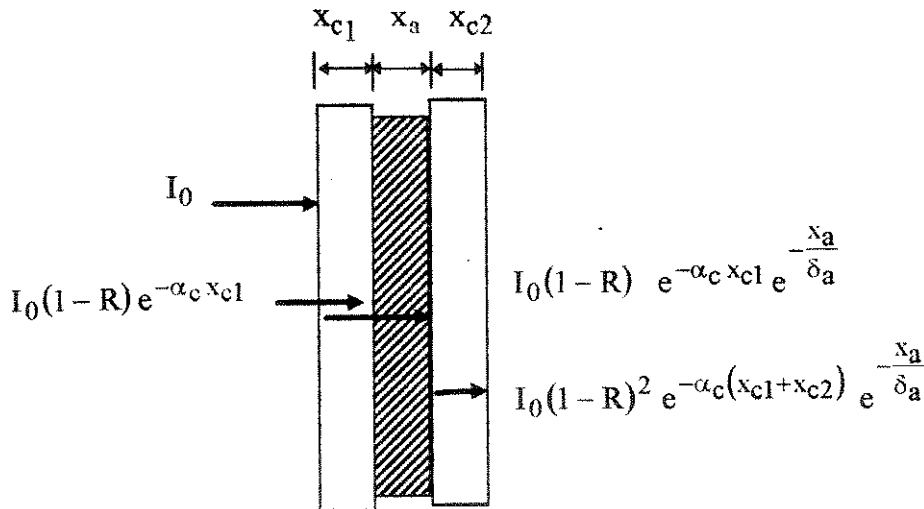


Figura 5.3 - Espectro da Reflectância do Cristal de KBr Utilizado com Substrato para Amostra Semi-Líquida

Foi estabelecido um método analítico baseando-se na expressão 5.1, para determinar o profundidade de absorção óptica da amostra δ_a , uma vez que a amostra semi-líquida estava intercalada entre os cristais de KBr. Considerando que parte da intensidade é refletida e atenuada pelos cristais, através do método analítico, pode-se determinar a profundidade de absorção de energia pela amostra, calculando o δ_a da seguinte forma :



Considerando que a intensidade da radiação inicial, quando chega na parede dos cristais, sofre uma pequena reflexão e absorção através dos cristais, somente uma parte da intensidade é transmitida, sofrendo também, uma atenuação na amostra semi-líquida. Assim, aplicando a equação 5.1 tem-se como boa aproximação de cálculo:

$$I_T = I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha_c(x_{c1}+x_{c2})} e^{-\frac{x_a}{\delta_a}} \quad (5.2)$$

onde: I_T / I_0 = Transmitância da amostra,

R = Reflectância do cristal de KBr,

x_c = Espessuras dos cristais,

α_c = Coeficiente de absorção óptica do cristal de KBr.

Isolando o δ_a na equação 5.2, tem-se de forma simplificada:

$$\delta_a = - \frac{x_a}{\alpha_c(x_{c1} + x_{c2}) + \ln \left[T \frac{1}{(1+R)^2} \right]} \quad (5.3)$$

onde T é a transmitância obtida por I_T/I_0 .

Portanto, este foi o método analítico utilizado para encontrar a profundidade de absorção óptica das amostras δ quando se tem duas janelas de KBr empregadas como substrato para a amostra semi-líquida.

Para que a solução analítica pudesse ser aplicada, foi preciso determinar os valores das transmitâncias das amostras. O equipamento utilizado para avaliação e obtenção das transmitâncias, foi um analisador de espectro infravermelho, como ilustrado na Figura 5.2, modelo IR-700 da JAPAN SPECTROPHOTOMETER VERSÃO 2.00.

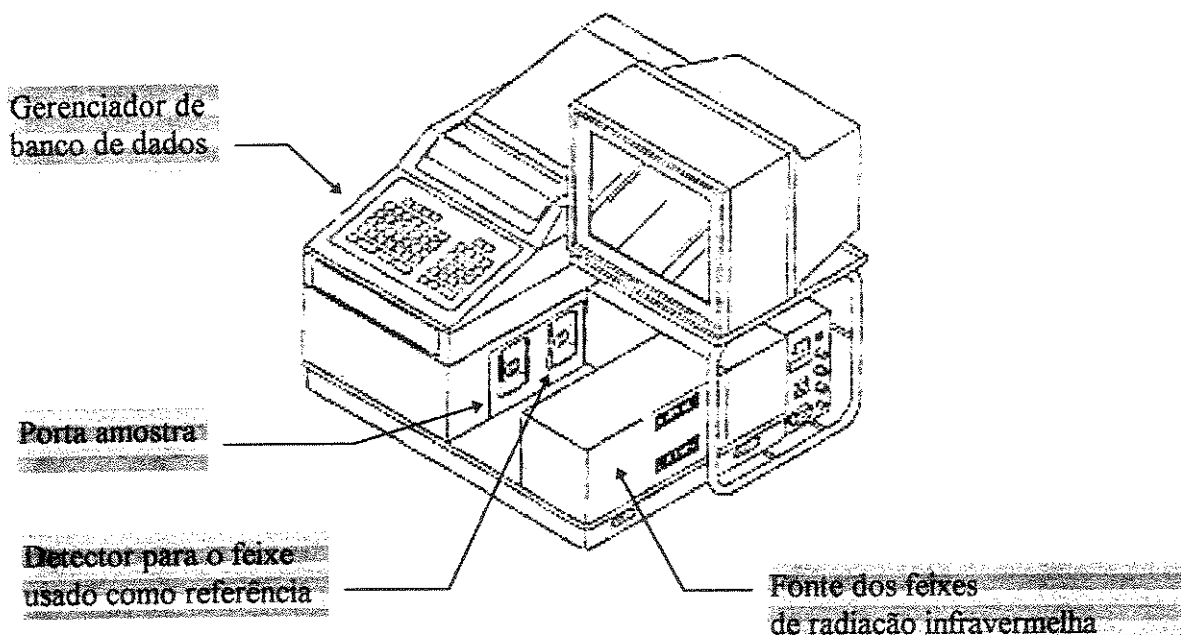


Figura 5.4 - Ilustração Representativa do Equipamento Espectrofotômetro utilizado nas Análises da Transmitância das Amostras Não Curadas.

O princípio de operação se baseia na comparação, entre dois feixes, com o equipamento realizando a varredura na faixa espectral entre 800 à 1200 cm^{-1} , varrendo portanto, o número de onda de nosso interesse, 943 cm^{-1} . Para melhor visualizarmos os gráficos, a transmitância foi registrada em função do comprimento de onda, portanto o comprimento de onda de nosso interesse no espectro varrido, foi 10,6 μm . Na operação o feixe de referência é guiado até um detector, enquanto que o outro feixe é transmitido através da amostra. O sistema ópto-eletrônico do equipamento, recebe os dois feixes de radiação, e então os compara, analisa e faz a conversão desta análise tanto na forma de gráfica quanto na forma numérica. A transmitância **T** de uma amostra é a razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra e a intensidade da radiação que incide na sua superfície ($I_T/I_0=T$), sendo que esta propriedade óptica depende da espessura da amostra. Dependendo da composição e do material que constitui a amostra, esta tende a absorver a radiação transmitida em maiores ou menores intensidades para cada linha da região espectral, ou seja, para cada comprimento de onda emitido.

Nesta etapa dos experimentos, foram determinadas primeiramente as transmitâncias das amostras semi-líquidas, e conseqüentemente a profundidade de absorção δ em função da variação de sílica em pó em cada composição da amostra. As análises das profundidades de absorção óptica das amostras, mostraram a importância da sílica na avaliação do comportamento das amostras, quando sob a ação da radiação infravermelha.

Para facilitar a realização destes experimentos, a proporção de sílica da composição ‘ótima’ da resina, foi tomada como base, onde para cada composição da amostra, foram adicionadas as seguintes proporções em massa dos reagentes:

DGEBA ➤ 1,4 g

DETA ➤ 0,2 g

sílica ➤ 0 a 0,2 g (variação de 25%)

Partindo da composição 'ótima', realizou-se somente a variação de sílica entre os componentes da amostra, fixando portanto os reagentes DGEBA e DETA. A redução das quantidades de sílica na composição, seguiu a proposta inicial, conforme descrita e apresentada na Tabela III.

Tabela III - Variação das Amostras para Análise da Transmitância em Função da Quantidade de Sílica Adicionada

Porcentagem de sílica (%)	Composição da amostra (em partes) DGEBA ➤ DETA ➤ sílica	Quantidade de sílica (g)
s/ sílica	10 ➤ 1.4 ➤ 0.00	s/ sílica
-75	10 ➤ 1.4 ➤ 0.12	0,025
-50	10 ➤ 1.4 ➤ 0.35	0,050
-25	10 ➤ 1.4 ➤ 0.54	0,075
'ótima'	10 ➤ 1.4 ➤ 0.70	0,100
+25	10 ➤ 1.4 ➤ 0.90	0,125
+50	10 ➤ 1.4 ➤ 1.10	0,150
+75	10 ➤ 1.4 ➤ 1.25	0,175
+100	10 ➤ 1.4 ➤ 1.40	0,200

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 - Caracterização do Processo de Cura da Resina Termossensível em Função da Temperatura Externa Aplicada.

No que segue a caracterização térmica da resina termossensível, utilizou-se o sistema experimental descrito na primeira etapa do Capítulo anterior, através do qual analisou-se o processo de cura da amostra. Como sugere o experimento, a temperatura é um parâmetro importante, onde as velocidades de reação aumentam sensivelmente quando a temperatura é aumentada. Este experimento, tradicionalmente, pode ser utilizado para determinar a energia de ativação da reação envolvida no processo de cura. Assim, com este resultado, analiticamente, pode-se estabelecer uma relação entre os parâmetros envolvidos no modelo físico, e aproximar a energia depositada pelo feixe laser com a energia de ativação necessária para iniciar a reação.

Na análise realizada na primeira etapa, para o caso do ensaio A, a amostra estando na composição 'ótima' dos seus reagentes (DGEBA 10 partes + DETA 1.4 partes + sílica 0.7 partes), foi aquecida a uma temperatura externa de 37 °C. Portanto, obteve-se experimentalmente, pela correlação entre a evolução da temperatura interna da amostra e o registro da transmitância, o início do processo da cura em função da temperatura externa aplicada. O gráfico da Figura 6.1 representa o perfil térmico da amostra para o ensaio A realizado.

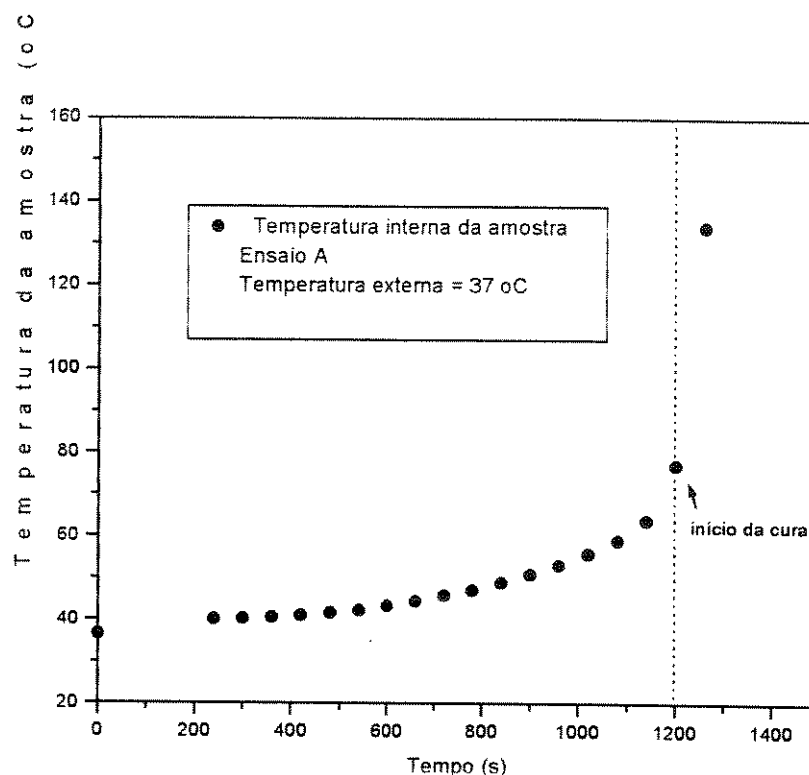


Figura 6.1 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para uma Temperatura Externa de 37 °C.

Pode-se notar que o início da cura ocorreu para um período de tempo muito longo, devido a temperatura de aquecimento ser neste caso relativamente abaixo da temperatura em que se inicia a cura da amostra (60 a 80°C). A transmitância, que permite determinar o coeficiente de absorção óptica do material, foi o método simples utilizado na etapa de caracterização do processo de cura, para identificar o início da cura, uma vez que a amostra semi-líquida é relativamente transmissível para a luz visível do laser de HeNe, tornando-se opaca à medida que a cura vai ocorrendo. As variações das diferentes temperaturas aplicadas para cada ensaio, foram escolhidas para análise do processo de cura da amostra, levando em conta que, para temperaturas superiores a 80 °C a cura ocorre muito rapidamente, atingindo uma velocidade muito alta, num período de tempo quase imensurável para este experimento. A evolução do processo de cura, para cada ensaio, conforme pode ser visto nas Figuras 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, é mostrada em função das temperaturas das amostras e do tempo de cura.

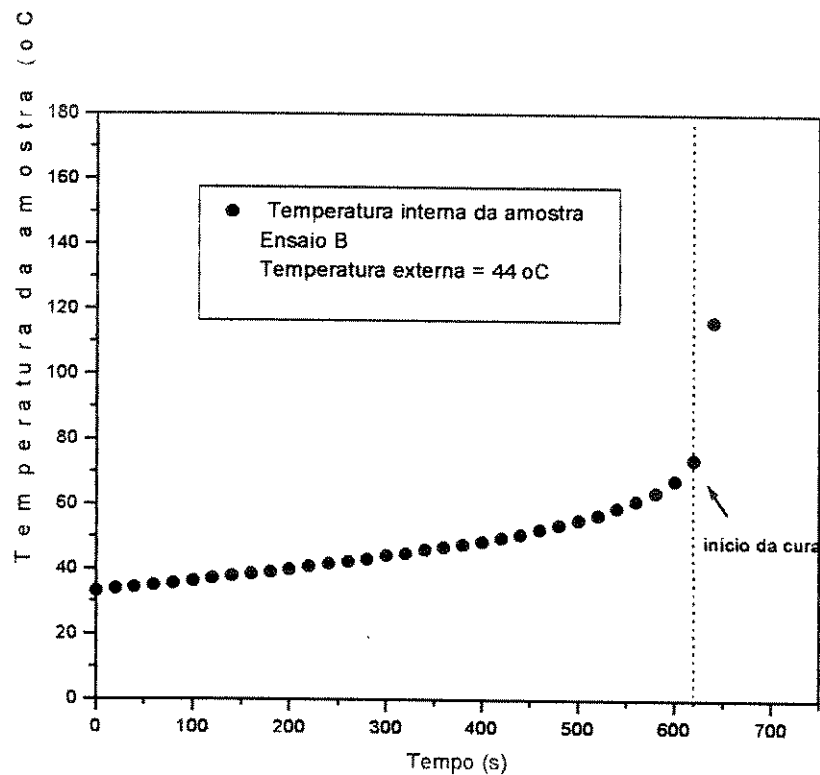


Figura 6.2 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para uma Temperatura Externa de 44 °C.

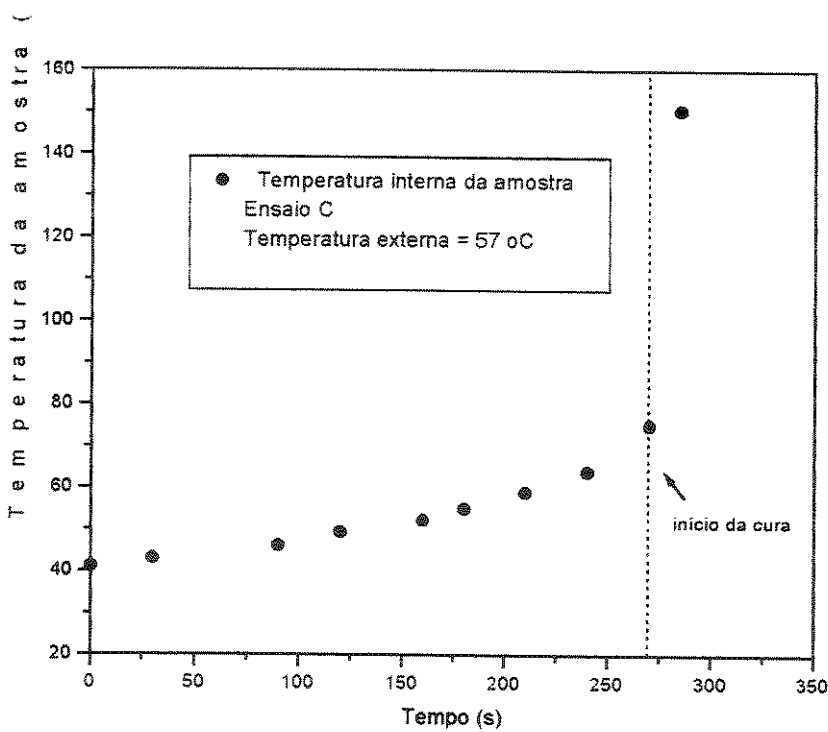


Figura 6.3 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para uma Temperatura Externa de 57 °C.

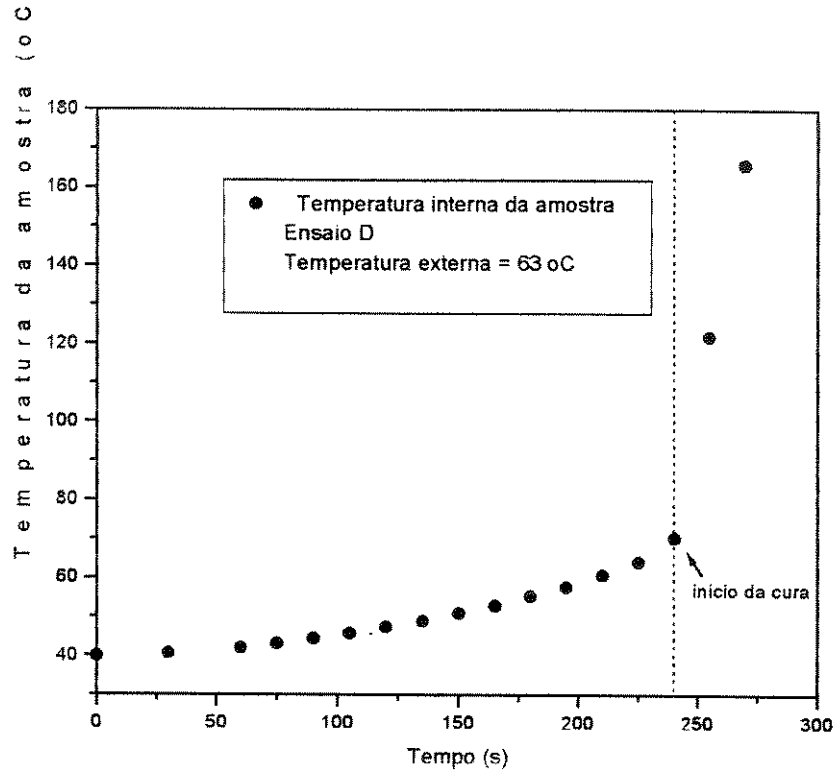


Figura 6.4 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para uma Temperatura Externa de 63 °C.

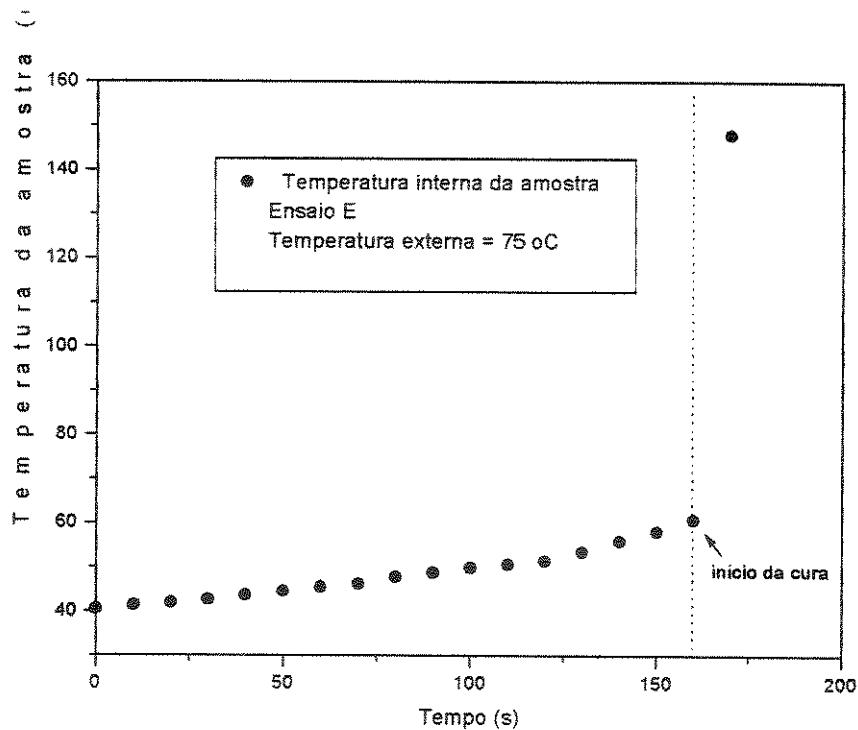


Figura 6.5 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para uma Temperatura Externa de 75 °C.

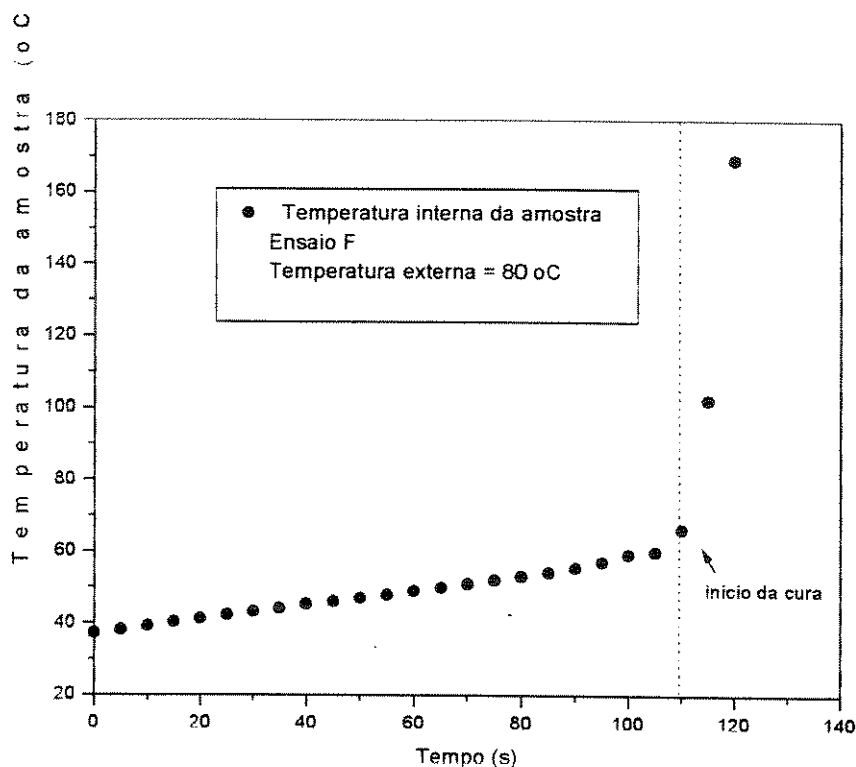


Figura 6.6 - Evolução da Temperatura Interna da Amostra para uma Temperatura Externa de 80 °C.

Na observação dos resultados experimentais, obtidos nos gráficos 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, verifica-se inicialmente, um comportamento similar no processo de cura para diferentes temperaturas externas aplicadas, observando-se claramente uma resposta muito mais rápida à cura à medida que a temperatura externa é aumentada. Nota-se em cada ensaio, uma faixa de variação da temperatura, no início da cura, da ordem de ± 10 °C que é decorrente da dificuldade com o controle estequiométrico no preparo da amostra. Os resultados gerados em função da aplicação da temperatura externa, estão relacionados com o início da cura, em cada experimento, onde pode-se observar que, a medida que a temperatura externa é aumentada, a cura ocorre em intervalos de tempos mais curtos, entretanto, numa faixa muito próxima da temperatura de início do processo de cura. Já nos instantes iniciais do processo de cura, observa-se uma pequena diferença da temperatura interna da amostra, diferença esta que pode ser fruto do início da reação entre os componentes da amostra.

Os resultados experimentais envolvendo amostras isotrópicas, em condições exotérmicas, mostraram que é possível influenciar o processo de cura da amostra através do controle de fatores que afetam a velocidade de reação. Nota-se que o aumento médio de 7 °C nas temperaturas externas dos ensaios, significaram para o caso do ensaio B uma resposta de cura na metade do tempo do ensaio A. Esta redução significativa no tempo de cura da amostra, também pode ser observada entre os demais experimentos. O conhecimento da temperatura em que a cura se inicia permite, com a aplicação do modelo matemático, controlar a energia efetivamente absorvida na amostra para que, nestas condições, o calor gerado atinja a temperatura desejada, e a cura ocorra instantânea e localizada. O calor gerado no volume irradiado serve para curá-lo mas, devido às transferências por condução e convecção, as regiões adjacentes e subjacentes se aquecem também, mas não o necessário para atingir a temperatura de cura, devido a baixa condutividade térmica apresentada pela amostra.

Além destes ensaios programados, nosso objetivo também era o da determinação de um parâmetro importante no processo de cura, que é a energia de ativação E_a . Entretanto, as dificuldades experimentais são claras neste processo, não sendo possível obter a energia de ativação com precisão, uma vez que não se atingiu o ponto da temperatura máxima da reação. Pela mesma razão não pode-se definir quantitativamente a taxa em que a reação ocorre. Por exemplo, para determinar a taxa de reação e energia de ativação, mais precisamente, em função da temperatura deve-se utilizar o DSC (*differential scanning calorimeter*), que é uma análise térmica que vem sendo desenvolvida em nosso grupo, com resultados experimentais conclusivos à respeito da E_a envolvida no processo de cura da resina termosensível.

É importante comentar que, para que a E_a pudesse ser obtida com o uso deste experimento, as curvas $T \times t$ às diferentes condições de temperaturas externas, deveriam atingir os seus pontos de máximos à medida que o processo de cura se completava. Porém, como pode ser analisado nos resultados apresentados, a temperatura cresce rapidamente e o intervalo de tempo fica muito curto, dificultando assim, o registro das curvas completas.

6.2 - Determinação da Profundidade de Absorção Óptica pelo Método Analítico em Função da Variação de Sílica na Composição da Amostra.

Na análise do comportamento da profundidade de absorção óptica δ em amostras semi-líquidas com variação de sílica na composição, utilizou-se o método analítico simples estabelecido em função da transmitância e da espessura da amostra. De fato, para que o método pudesse ser aplicado no cálculo do δ , primeiramente foram realizadas medidas das transmitâncias de cada amostra, utilizando o espectrofotômetro de infravermelho para análise da variação de sílica nas amostras. Como mostrado na Tabela III do Capítulo 5, a variação de sílica foi relacionada de acordo com a composição ‘ótima’ da resina termosensível, sendo reduzida e aumentada em 25%, variando de zero (sem sílica) até o dobro da quantidade adicionada na composição ‘ótima’.

Do ponto de vista teórico e experimental, a sílica tem o papel fundamental de controlar a cura localizada, dificultando a propagação do calor para regiões fora da área irradiada. Compreende-se que a quantidade de sílica é crítica no processo da cura localizada, uma vez que, estando em excesso na composição, ela restringe a cura dos reagentes absorvendo toda a energia, e a cura mesmo que ocorra não é completa. Por outro lado, estando a sílica em pouca quantidade, o calor pode difundir-se para regiões indesejáveis facilitando a cura entre os reagentes, inviabilizando a cura localizada. Não obstante, é possível controlar as espessuras das camadas curadas conhecendo-se a profundidade de absorção óptica através do controle na quantidade de sílica adicionada na composição, definindo portanto, a penetração de energia na amostra. Foi o que procuramos desenvolver.

O interesse em analisar o δ em função da variação de sílica, está associado à obtenção da cura localizada, uma vez que, a quantidade de sílica é que determinará a profundidade em que a energia penetrará na amostra irradiada, e consequentemente, a espessura da parte curada.

Na Figura 6.7, os espectros trazem o comportamento da sílica na interação com a radiação infravermelha, estando as amostras semi-líquidas intercaladas entre duas janelas de KBr utilizadas como substratos.

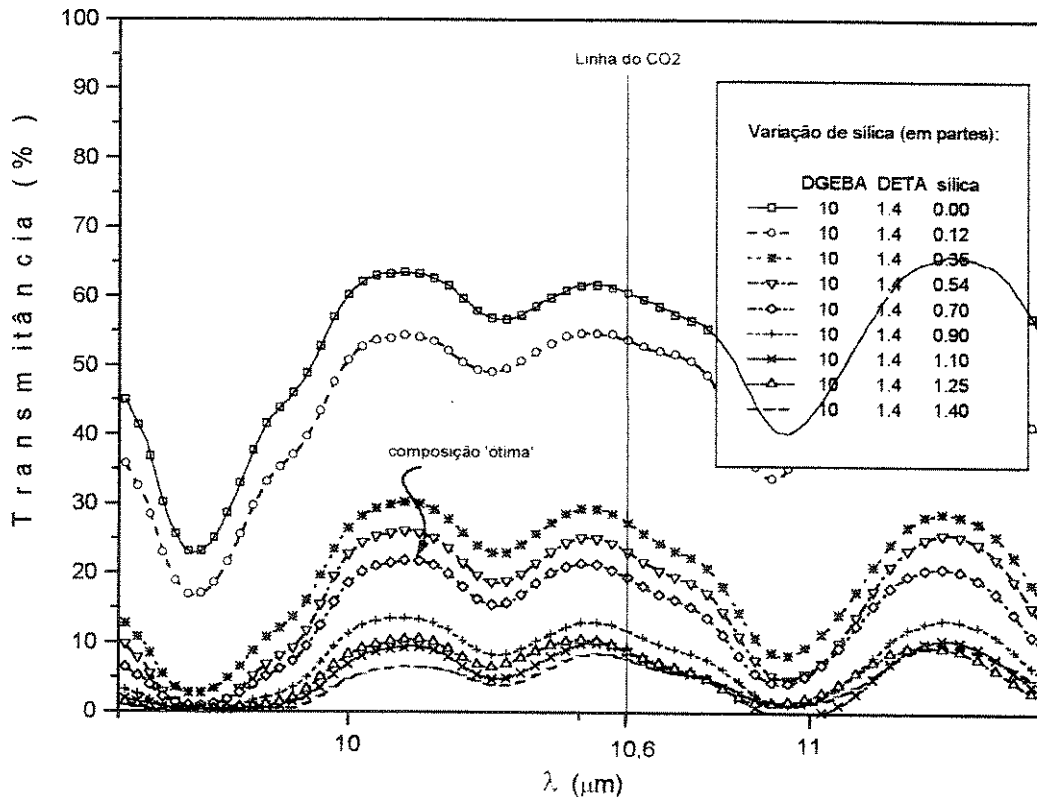


Figura 6.7 - Espectros da Radiação Infravermelha do Laser de CO₂ Obtidos de Amostras Semi-Líquidas em Função da Variação de Sílica na Composição.

Conforme previsto, nota-se que os resultados experimentais registraram uma queda da transmitância à medida que se acrescentava sílica na amostra, comprovando uma característica da sílica de atuar como o meio absorvedor de energia entre os reagentes da amostra. Observa-se que, na linha do laser de CO₂, as transmitâncias de cada amostra apresentaram um decaimento de acordo com a quantidade de sílica adicionada na composição. Embora, esta análise em nossa amostra pareça simples, outros equipamentos e métodos foram testados sem o sucesso esperado. A resposta entre os diversos espectros, com a composição 'ótima' situada na faixa intermediária, mostra a concordância muito boa entre os mesmos, comprovando a viabilidade do sistema utilizado para esta análise, mesmo com a pequena variação da quantidade de sílica (25%) na composição.

Os espectros obtidos, vem confirmar a maior absorção da radiação infravermelha nas amostras em que a quantidade de sílica foi aumentada, sendo que, no espectro da amostra preparada com composição 'ótima', foram obtidos apenas 19 % de transmitância ficando a maior parte da radiação absorvida na amostra.

Considerando a importância da sílica para formar a composição 'ótima' da resina termosensível, é indispensável analisar o efeito do δ , já que este parâmetro, é considerado como um dos principais parâmetros na interpretação física e no desenvolvimento do processo para se obter a cura localizada. Deve ser considerado que o efeito do δ , é obtido pela atenuação dos fótons na camada irradiada da amostra, podendo ser observado quando um feixe atinge a superfície da amostra, e uma parte da energia incidente é efetivamente atenuada. Para demonstrar a influência do δ no processo da cura localizada, uma vez que o seu valor é basicamente determinado pela quantidade de sílica, foram utilizados os resultados das transmitâncias para serem aplicados no método analítico, de modo que, a partir do coeficientes de absorção óptica encontrados nos cálculos determinou-se os valores do δ . As Figuras 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, mostram os resultados das transmitâncias obtidas nas amostras analisadas em função do comprimento de onda do laser de CO₂.

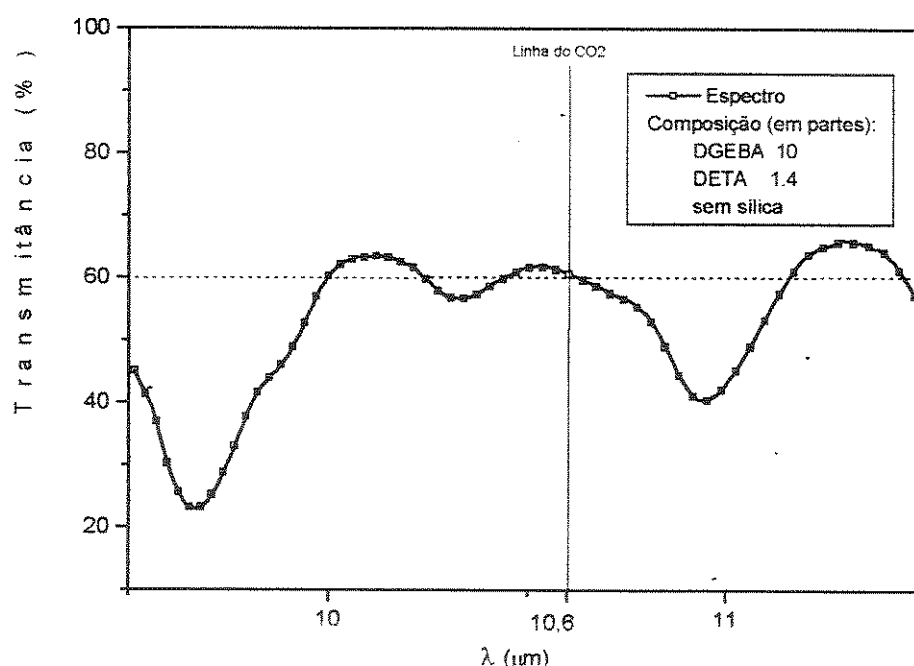


Figura 6.8 - Espectro da Transmitância da Amostra Sem Sílica na Composição.

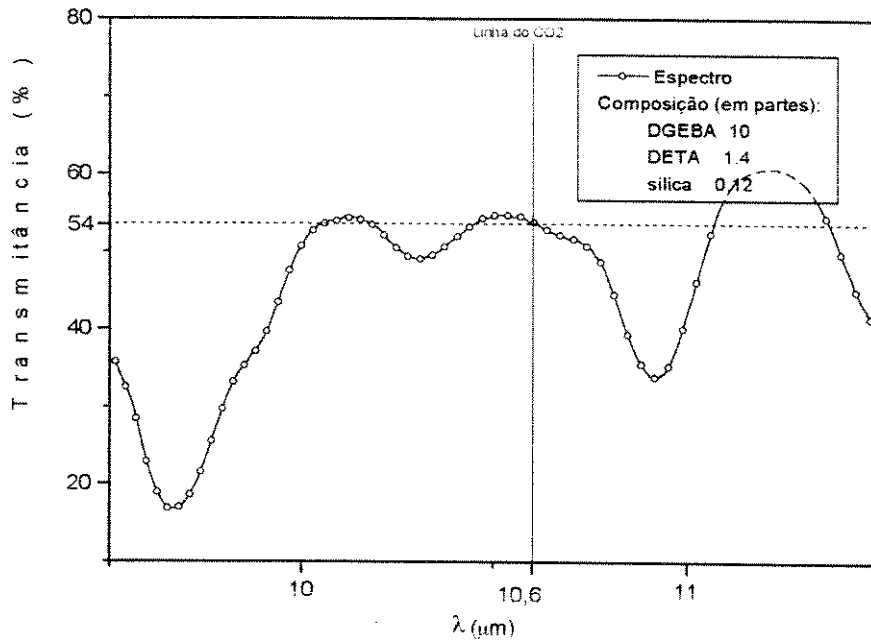


Figura 6.9 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.12 partes de Sílica na Composição.

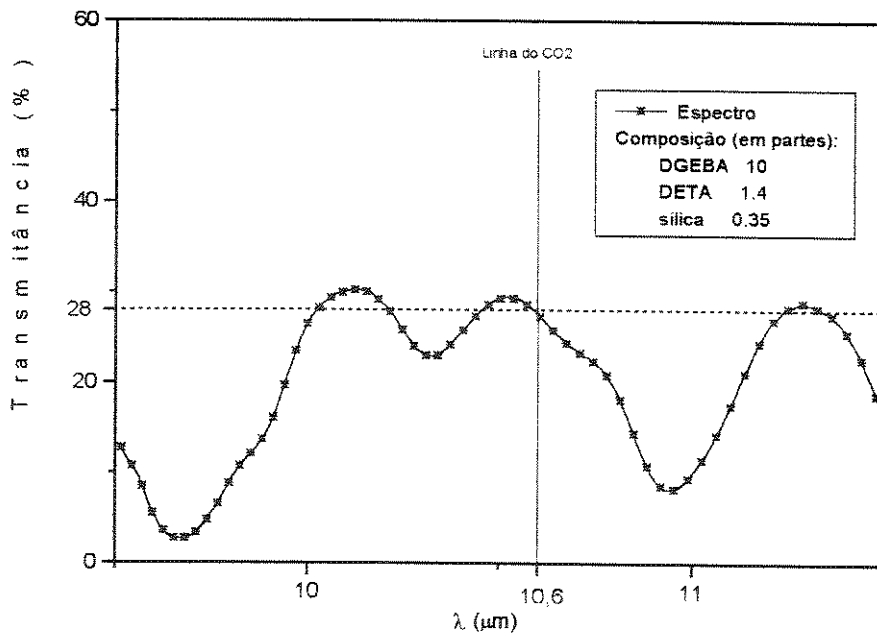


Figura 6.10 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.35 partes de Sílica na Composição.

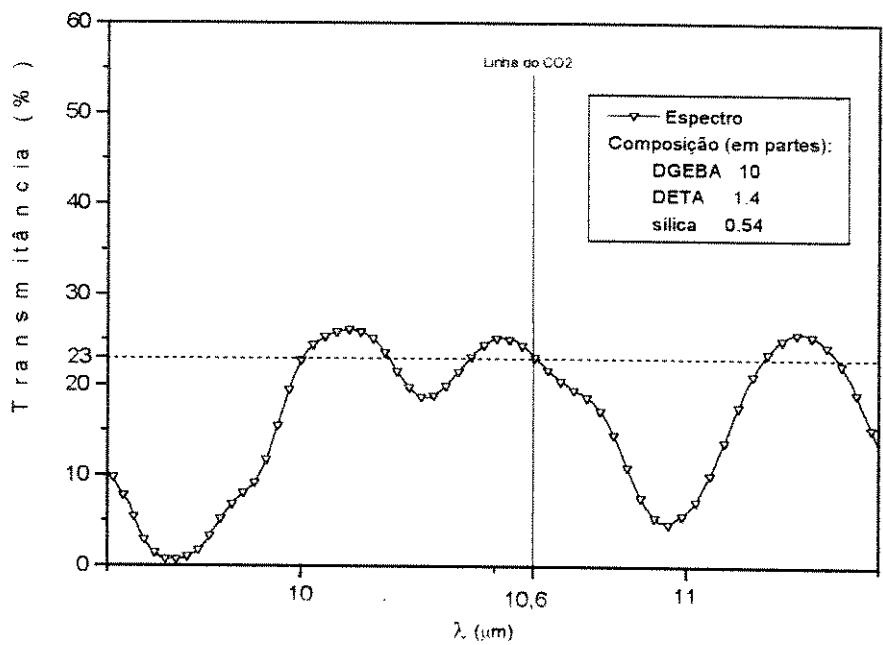


Figura 6.11 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.54 partes de Silica na Composição.

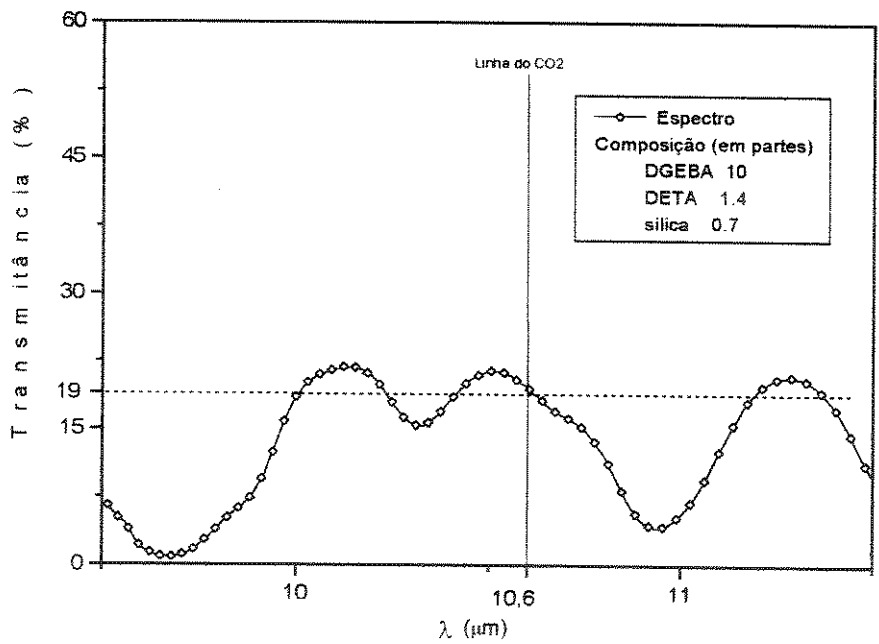


Figura 6.12 - Espectro da Transmitância da Amostra na Composição 'Ótima'.

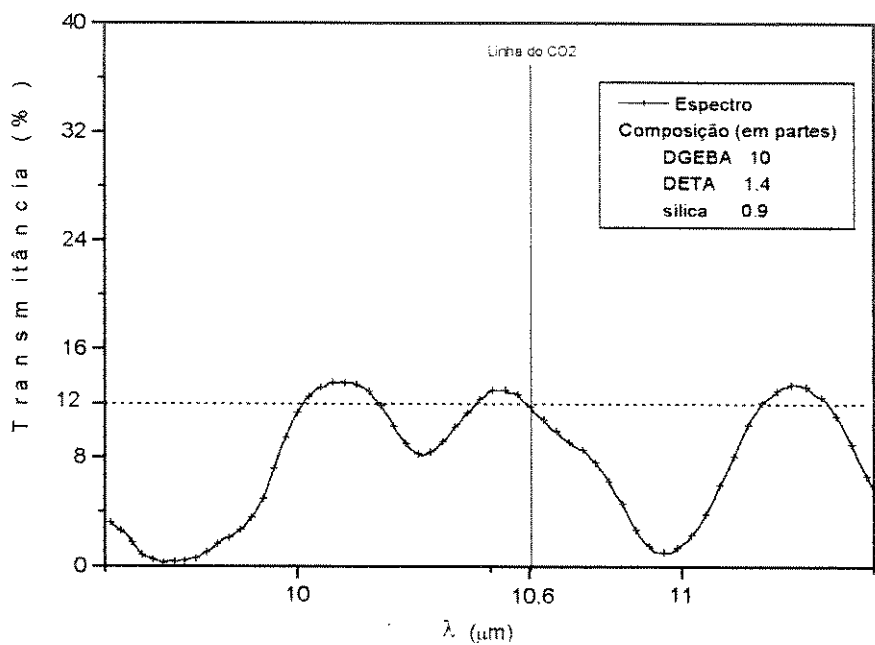


Figura 6.13 - Espectro da Transmitância da Amostra com 0.9 partes de Silica na Composição.

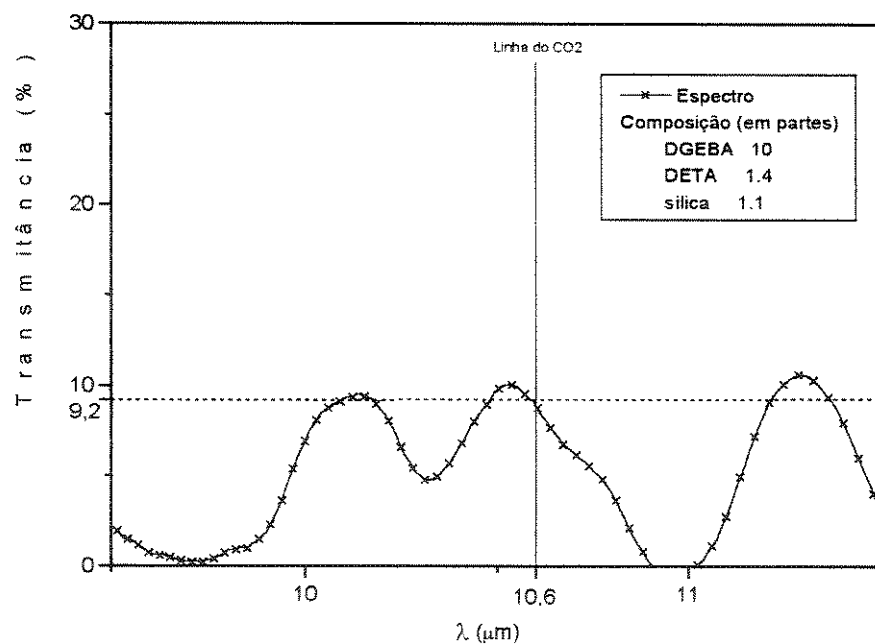


Figura 6.14 - Espectro da Transmitância da Amostra com 1.1 partes de Silica na Composição.

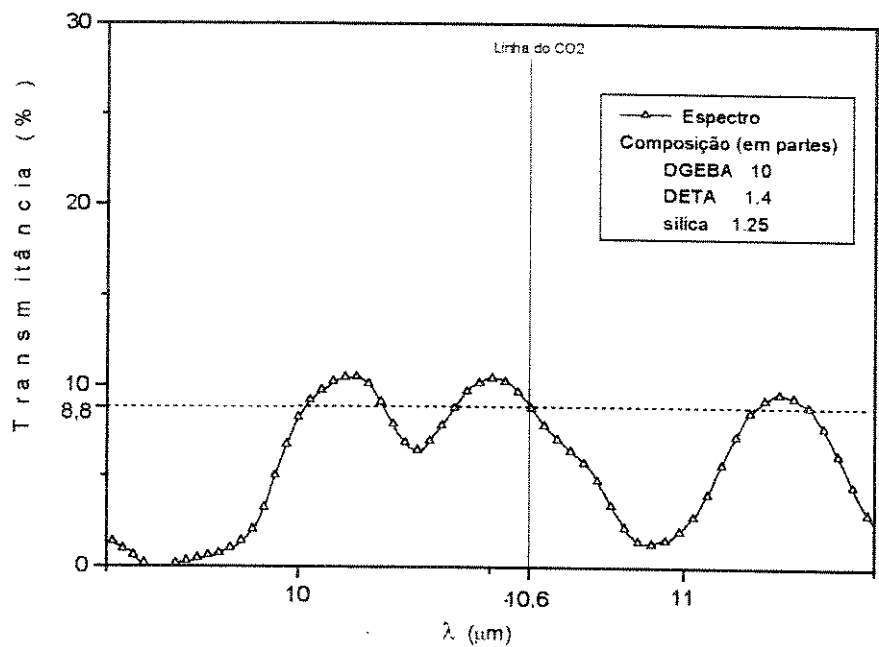


Figura 6.15 - Espectro da Transmitância da Amostra com 1.25 partes de Sílica na Composição.

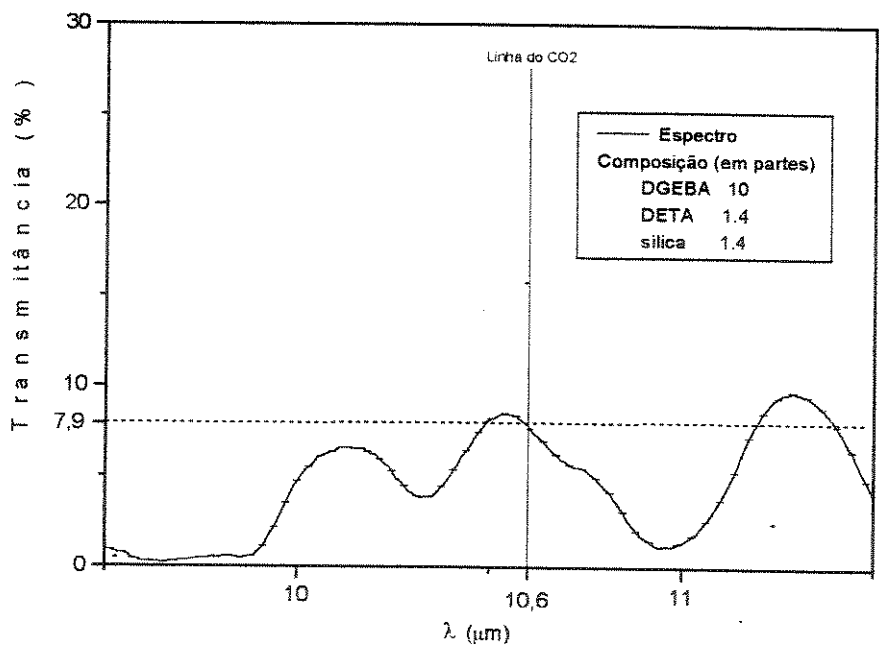


Figura 6.16 - Espectro da Transmitância da Amostra com 1.4 partes de Sílica na Composição.

Após a avaliação do comportamento das transmitâncias obtidas nas amostras semi-líquidas resultantes da variação de sílica, o segundo passo do experimento foi obter a profundidade de absorção óptica das amostras. No processo de aplicação do laser na amostra, parte da radiação incidente é transmitida, a outra parte é atenuada pela amostra. Podemos representar a profundidade que a energia foi atenuada através do valor de δ_a , que pode ser obtido através da expressão 5.2 :

$$\delta_a = - \frac{x_a}{\alpha_c(x_{c1} + x_{c2}) + \ln \left[T \frac{1}{(1+R)^2} \right]}$$

onde : $x_a = 0,0085 \text{ cm}$

$\alpha_c = 0,28 \text{ cm}^{-1}$

$x_{c1} + x_{c2} = 0,586 \text{ cm}$

$R = 5,15 \%$

Para cada variação de sílica foi calculado o δ_a das amostras, observado na Tabela IV.

Tabela IV - Profundidade de Absorção Óptica em Função da Variação de Sílica

Porcentagem de sílica (%)	Composição da amostra (em partes) DGEBA > DETA > sílica	Transmitância (%)	δ (cm)
s/ sílica	10 > 1.4 > 0.00	60	0,03533
-75	10 > 1.4 > 0.12	54	0,02457
-50	10 > 1.4 > 0.35	28	0,00848
-25	10 > 1.4 > 0.54	23	0,00709
‘ótima’	10 > 1.4 > 0.70	19	0,00611
+25	10 > 1.4 > 0.90	12	0,00459
+50	10 > 1.4 > 1.10	9,2	0,00402
+75	10 > 1.4 > 1.25	8,8	0,00393
+100	10 > 1.4 > 1.40	7,9	0,00375

Considerou-se que, somente no volume irradiado pelo laser, definido pelo nosso modelo físico, a temperatura atingiu o valor necessário para que se iniciasse o processo de cura. Mesmo sendo utilizado na formação das ligações cruzadas, nem todo o calor é consumido na reação, sendo que o excedente, se dissipa para as regiões vizinhas, e de alguma forma vai se acumulando no sistema. Se o calor acumulado não for controlado, as perdas no processo serão significativas, e a cura poderá não ser localizada. Portanto, para que possamos desenvolver o controle da cura localizada, utilizando as características da sílica de absorver e armazenar o calor, foi estudado o comportamento do δ em função da variação de sílica, uma vez que, a cura ocorre em maior dimensão na direção normal do que na lateral da amostra. Os valores experimentais analisados na Figura 6.17, ainda não foram comparados experimentalmente com aplicação do laser, sendo que estas comparações farão parte dos estudos futuros, onde pretendemos montar e desenvolver o sistema de estereolitografia térmica em três dimensões.

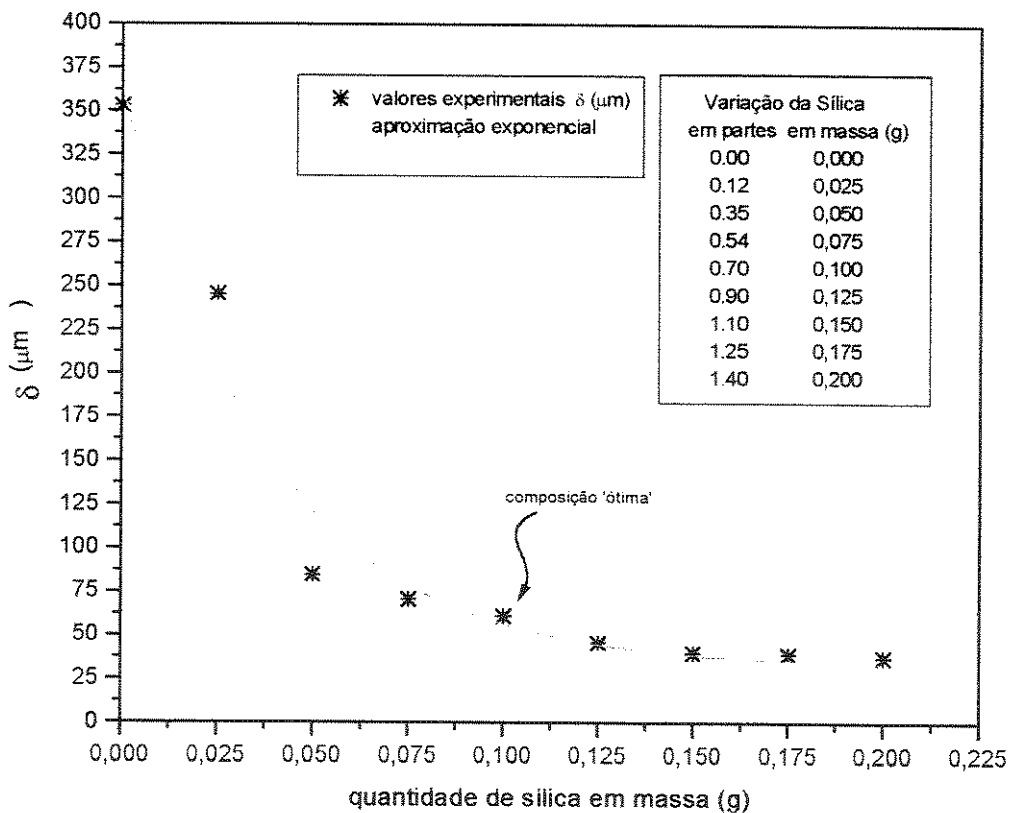


Figura 6.17 - Profundidade de Absorção Óptica em Função da Variação de Sílica

A Figura 6.17 mostra as pequenas profundidades em que ocorrem a absorção de energia. Com relação a este aspecto importante, deve-se considerar que quase toda energia é efetivamente absorvida, mesmo que em uma camada relativamente fina da amostra. Considerando a aplicação do laser visando a fabricação de protótipos através da sobreposição das partes curadas, é fundamental o controle da espessura de cada parte curada sobreposta, para que não ocorra distorção da peça tridimensional. Conhecendo-se a profundidade que a cura ocorre, pode-se espalhar uma camada da amostra semi-líquida sobre a parte previamente curada, com espessura próxima da profundidade de absorção óptica, e assim, obter certamente o controle na sobreposição das partes tridimensionais. Caso ocorra uma deposição da amostra semi-líquida com espessura bem superior ao valor do δ , após a cura localizada com o laser, restará a maior parte da amostra ainda não curada, entre a superfície e a parte previamente curada, causando a distorção devido a presença da amostra não curada entre as partes tridimensionais curadas.

Em vista do analisado, conclui-se que os resultados mostraram a concordância esperada com os valores experimentais, apresentando um decaimento exponencial em função da variação de sílica. Nota-se que na amostra que não contém sílica, quase toda radiação foi transmitida, prejudicando o fenômeno de absorção de energia. Pode-se observar também, que para quantidades superiores à adicionada na composição 'ótima' (0.7 partes), os valores experimentais se igualaram. Neste caso, pode-se considerar que, quando a quantidade de sílica ultrapassa à adicionada na composição 'ótima', os valores experimentais apresentam os mesmos resultados, sendo que o δ pouco se altera, devido às amostras atingirem o máximo, portanto não alterando significativamente a absorção da radiação.

6.3 - Aplicação do Modelo Físico Teórico na Análise da Cura Localizada

Para comprovar-se a versatilidade do modelo físico na análise da cura localizada, levando-se em conta os parâmetros operacionais do laser e as características térmicas e ópticas da resina termosensível, realizou-se um experimento para determinar as condições de irradiação da aplicação do laser na amostra.

Para se conhecer a relevância dos parâmetros envolvidos através do experimento, realizou-se o deslocamento do feixe por uma trajetória circular na superfície da amostra, com uma velocidade de aproximadamente $v = 159,2 \text{ cm.s}^{-1}$, resultando numa taxa de repetição laser de 35 ms. O controle cuidadoso dos parâmetros envolvidos no processo, é fundamental para se conseguir o confinamento da cura no volume definido pela expressão 4.5.

Usando a expressão 4.1 obteve-se o '*dwell time*' de $377 \mu\text{s}$ determinando o tempo de permanência do feixe sobre o volume irradiado. O feixe laser foi focalizado para $1/e$ do raio de $0,3 \text{ mm}$, de modo que, utilizando-se uma profundidade de absorção óptica de $47 \mu\text{m}$, determinou-se a energia depositada, para cada '*dwell time*', no volume irradiado de $13,3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Com o laser operando de modo contínuo com $P = 20 \text{ W}$, o cálculo da energia depositada no volume definido acima, foi de aproximadamente $7,6 \text{ mJ}$.

A simulação inicial para aferição do modelo matemático levou em conta os parâmetros obtidos no modelo físico teórico e as características da amostra (Apêndice A), podendo descrever o mapeamento bidimensional completo da evolução térmica no volume da amostra. Nos resultados gerados pelo mesmo, obteve-se a distribuição da temperatura em cada ponto do volume irradiado e acima da superfície da amostra.

Os resultados gerados pelo modelo numérico mostraram concordância com os resultados experimentais preliminares onde peças tridimensionais foram construídas por sobreposição de camadas com espessuras individuais da ordem de $0,1 \text{ mm}$ a $0,2 \text{ mm}$. A região do mapa isotérmico e o diâmetro do feixe laser quando comparados apresentaram aproximadamente as mesmas dimensões. O fato da distribuição da temperatura estar restrita na dimensão do feixe laser comprova a capacidade de se confinar a cura em uma região aproximadamente igual a largura do feixe. A Figura 6.18 descreve a distribuição da temperatura em regiões acima e abaixo da superfície da amostra, com perfil isotérmico descrito para $1/e$ da temperatura máxima atingida na amostra.

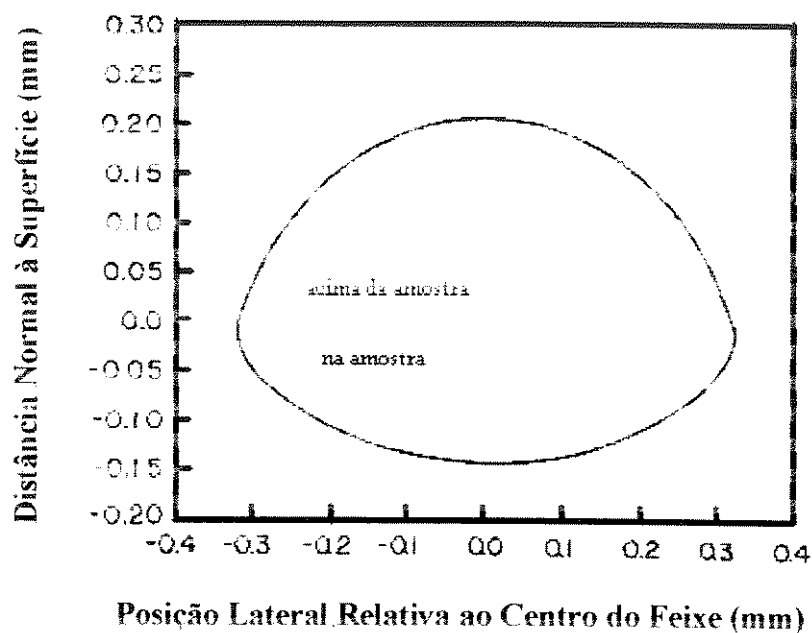


Figura 6.18 - Mapeamento Isotérmico para $1/e$ da Temperatura Máxima no Volume da Amostra.

Capítulo 7

Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuro

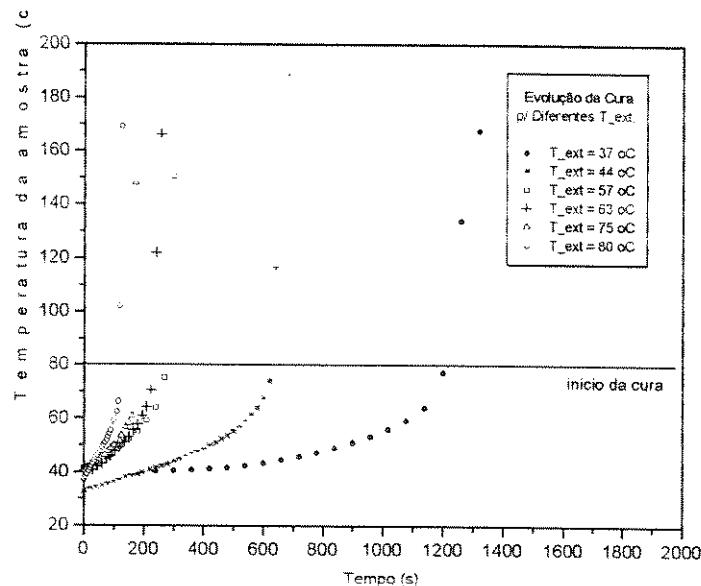
7.1 - Conclusões

Foram apresentados os resultados do estudo do processo da cura localizada de uma amostra semi-líquida composta de resina epoxi, dietileno triamina e sílica em pó, utilizando um laser de CO₂ como fonte seletiva de calor. O uso da radiação infravermelho para localizar a cura de resinas termosensíveis é novo (desenvolvido por Scarparo e colaboradores), acreditando ser um método vantajoso sobre o convencionalmente utilizado.

Os resultados obtidos na análise experimental, permitem que sejam colocadas observações conclusivas sobre o processo da cura localizada com uso da radiação infravermelha, apresentando-se subsequentemente da seguintes forma:

⇒ Para se adaptar o processo para obtenção da cura localizada, com uso da radiação infravermelha, na obtenção de peças tridimensionais de geometria ilimitada, necessita-se do controle efetivo dos parâmetros envolvidos, tais como a potência do laser, o '*dwell time*', a velocidade e a frequência de deslocamento do feixe laser, a dimensão do feixe laser, a condutividade térmica da amostra, e o preparo na mistura dos reagentes. Variações não controladas nos parâmetros acima citados poderão afetar decisivamente o processo da cura localizada, e logicamente, a qualidade da peça tridimensional.

⇒ Os resultados obtidos com a análise experimental relacionada com a aplicação da temperatura externa na amostra com composição 'ótima', demonstraram ser possível influenciar o processo de cura da amostra através do controle de fatores que afetam a velocidade de reação da cura. Nota-se, através dos resultados experimentais indicados no gráfico abaixo que, à medida que a temperatura externa aplicada ao sistema da amostra a ser curada aumentava, uma nítida redução do tempo de cura ocorria. A despeito deste fato, para todas as temperaturas aplicadas o início da cura restringia-se a uma faixa estreita da temperatura, caracterizando o fenômeno de cura como dependente do processo intrínseco da amostra, já descrito anteriormente.



⇒ Com este experimento conclui-se que, se as condições de contorno forem apuradas, pode-se obter, por exemplo, a energia de ativação da reação para nossa amostra. Importante aqui é observar que este experimento simples pode ser realizado à baixo custo em contraposição com a outra técnica que requer um custo bem mais alto. A aplicação do DSC, por ser já consagrada, envolve equipamentos de alto custo e sofisticado, embora seus resultados sejam bons para obtenção da energia de ativação da reação.

⇒ Os resultados experimentais obtidos para variação da profundidade de absorção óptica, evidenciam a necessidade do controle da espessura da parte curada em função da variação da quantidade de sílica na composição ‘ótima’ da amostra.

⇒ O método utilizado na determinação das profundidades de absorção óptica, gerou os seguintes resultados:

DGEBA ➤ DETA ➤ sílica (em partes)	δ (μm)
10 ➤ 1.4 ➤ 0.00	353,3
10 ➤ 1.4 ➤ 0.12	245,7
10 ➤ 1.4 ➤ 0.35	84,8
10 ➤ 1.4 ➤ 0.54	70,9
10 ➤ 1.4 ➤ 0.70	61,1
10 ➤ 1.4 ➤ 0.90	45,9
10 ➤ 1.4 ➤ 1.10	40,2
10 ➤ 1.4 ➤ 1.25	39,3
10 ➤ 1.4 ➤ 1.40	37,5

⇒ O modelo matemático comprovou o sucesso no confinamento lateral e na profundidade da cura dimensionada pelo feixe laser, com resolução espacial bem controlada, sem que ocorra contração da amostra após a cura, em prejuízo do produto final.

7.2 - Propostas para Trabalhos Futuros

- Montar o sistema de esterolitografia térmica em três dimensões para obtenção das partes curadas visando a fabricação dos protótipos iniciais.

- Estudo completo e detalhado da composição da amostra em função dos componentes (principalmente da sílica) para a determinação do limite de precisão do volume curado utilizando o laser de CO_2 .

- Implementação do modelo matemático, onde os valores obtidos da profundidade de absorção óptica, serão simulados para o mapeamento da temperatura gerada na amostra.
- Como mencionado, explorar a análise térmica do equipamento DSC na determinação da energia de ativação e da taxa de reação da amostra.
- Criação dos protótipos com utilização do sistema CAD através de um sistema optoeletrônico articulado que já possuímos, para verificação dos limites da geometria dos protótipos em caráter tridimensional.
- Estudo dos limites que controlam a cura localizada em função da quantidade dos reagentes e sílica em pó utilizados.

Artigos Técnicos

- BARROS, M.L., Scarparo, M.A.F., E Gerck, “Estereolitografia a Laser: Uma Nova Técnica”, **Anais do V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações**, p. 311 - 1992.
- BARROS, M.L., Scarparo, M.A.F., Gerck E., “Estereolitografia Usando Laser de CO₂ em Resinas Termossensíveis”, **2^a. Congresso Brasileiro de Polímeros**, 51-54, São Paulo-SP, 1993.
- BARROS, M.L., Scarparo, M.A.F., Gerck, E., Kiel, A., Hurtack, J.J., “Fast Prototyping With Thermal Stereolithography”, **Journal of Braz. Society of Mechanical Sciences**, vol. 54, pp. 1575-1578, 1994 [A].
- BARROS, M.L., Scarparo, M.A.F., Gerck, E., Kiel, A., Hurtack, J.J., “Stereolithography With Thermosensitive Resins Using a CO₂ Laser”, **Journal of Applied Polymer Science**, vol 54, pp. 1575-1578, 1994 [B].
- BELFORTE, D.A “Argon Ion Laser Speed Prototype Modeling”, **Machine Design**, June 21, 1990 .
- BELFORTE, D.A “Solid Prototypes Produced Whitout Postcure”, **Machine Design**, January 21, 1991.
- BELFORTE, D. A “Rapid Prototyping Speeds Product Development”, **Laser Focus Word**, June 126, 1993
- CHEAN, C.M. “Oringin of Shrinkage, Distortion and Fracture of Photopolymerized Material”, **Materials Research Bulletin**, vol. 30, n. 12, 1995.
- DICKENS, P. M. “Research Developments in Rapid Prototyping”, **Journal of Engineering Manufacture**, vol. 209, 1995

KAPLAN, R “Stereolithography: A Marriage of Technologies”, **Photonics Spectra**, June, 1990.

KAPLAN, R “Rapid Prototyping”, **Cadense**, february, 1992.

KAPLAN, R. “Speedy 3-D Laser Modeling”, **Photonics Spectra**, August, 1994.

LUXON, J. T., “Optics for material Processing.”, **The Industrial Laser manual Handbook**, PennWell Publishing Company (Laser Focus), Oklahoma USA, pp. 38, 1986;

ROESSLER, D. M; “An Introduction to the Laser Processing of Materials”, **The Industrial Laser Annual Handbook**, pp 16 - 30 (1986);

SANDERS D. J. , “Temperature Distributions Produced by Scanning Gaussian Laser Beams”, **Applied Optics**, vol. 23, no. 1, january, 1984.

SCARPARO M.A.F., Barros M.L., Kiel A., Gerck E. and Hurtak J.J., “Thermal Tridimensional Lithography in Thermoset Resins Using CO₂ Laser”, **Proceedings of SPIE/OE/LASE, Laser Techniques for Surfaces Science**, v. 2125, pp. 335, Los Angeles, 1994.

SCARPARO, M.A.F., Chen, Q.J., Miller, A.S., Li, C.J., Barros, M.L., Leary, Hurtak.J. Jr. and Allen, S.D., “Localized Curing of Thermosensitive Polymer Using Infrared Radiation”, **Laser Spectroscopy & Molecular Dynamics: Laser Techniques for Surfaces Science II**, San Diego, under the reference nº 2547-2564, 1995.

SCARPARO, M.A.F., Chen, Q.J., Miller, A.S., Li, C.J., Barros, M.L., Leary, Hurtak.J. Jr. and Allen, S.D “Mechanisms of Carbon Dioxide Laser Stereolithography”, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 62, 491-500, 1996

Teses

S. WAGNER, P. R.; "Estudo e Desenvolvimento de um Laser de CO₂ Tipo Guia de Ondas Excitado por Rádio Frequência", **TESE DE MESTRADO, UNICAMP/INSTITUTO DE FÍSICA**, 1991.

WALTHER, A "Análise do Processo Laser Cladding de um Aço AISI 420 sobre Aço de Baixa Liga" **TESE DE MESTRADO, UNICAMP/FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**, 1996.

Livros

CARSLAW, H.S. and Jaeger, J.C., "**Conduction of heat in solids**", 2nd ed. 10 (Oxford University), New York, 1959

CHARSCHAN, S. S.; "**Lasers in Industry**", Van Nostrand Reinhold Company, USA, 1972;

BILLMEYER, F.W. "**Textbook of Polymer Science**", 3^a ed., New York, John Wiley & Sons, 1984.

KRICHELDORF, H R. "**Handbook of Polymer Synthesis**", Part A-Edited-1992.

LASER INSTITUTE OF AMERICA; Toledo, Ohio.; "Fundamentals of Lasers", 1985.

LUXON, J. T. Parker, E. D.; "**Industrial Lasers and their Applications**", Prentice - Hall, Inc. - 1985.

MAILLET, H.; "O Laser - Princípios e Técnicas de Aplicação", **Editora Manole Ltda**, 1987.

MAY, C. A. "**Epoxy Resins - Chemistry and Technology**", Second Edition 1988.

ROSEN, S.L. **"Fundamental Principles of Polymeric Materials"**, New York, Wiley Interscience Publication, 1982.

SCHAWLOW, A. L.; "Lasers an light", Readings from Scientific American, **ed. W. H. Freeman and Company**, 1969.

Catálogos de Referência Empresa Dow ,

Catálogos de Referência 3D Systems Inc ,

Catálogos de Referência Ciba-Geigy

APÊNDICE 'A'

Características Térmicas da Resina Epoxi [Epoxy Resins, 1988]

DIFUSIVIDADE TÉRMICA = 22×10^{-5} cm²/s

CONDUTIVIDADE TÉRMICA = 0,359 mW/cm °K

VISCOSIDADE = 23×10^3 cps

CONSTANTE DIELÉTRICA = 3.13

DEGRADAÇÃO TÉRMICA P/ 160°C = 1,20 hs

ÍNDICE DE REFRAÇÃO = 1,55 A 1,60

PESO MOLECULAR = 340

Informações da Amostra

COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA > DGEBA (10,0 g)

> DETA (1,4 g)

> sílica (0,7 g)

VOLUME DA AMOSTRA = 11 ml

MASSA DA AMOSTRA = 12,17 g

DENSIDADE DA AMOSTRA = 1,155 g/cm³

Parâmetros Operacionais do Laser de CO₂

COMPRIMENTO DE ONDA = 10.6 μm

POTÊNCIA = 20 watt (cw)

VELOCIDADE DE VARREDURA = 159,2 cm/s

TAXA DE REPETIÇÃO = 35 ms

'DWELL TIME' = 377 μs