

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
TESE DEFENDIDA POR André Luiz
Jardini Munhoz E APROVADA P
COMISSÃO JULGADORA EM 09/10/2001
Luiz Felipe Moura
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Desenvolvimento de um Sistema de Estereolitografia
Térmica em Três Dimensões na Construção de
Protótipos com a Aplicação do Laser de CO₂

Autor : André Luiz Jardini Munhoz
Orientador: Prof. Luiz Felipe Mendes de Moura

10/01

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

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

**Desenvolvimento de um Sistema de Estereolitografia
Térmica em Três Dimensões na Construção de
Protótipos com a Aplicação do Laser de CO₂**

Autor : André Luiz Jardini Munhoz

Orientador: Prof. Luiz Felipe Mendes de Moura

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Térmica e Flúidos

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001
S.P. – Brasil

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

M925d Munhoz, André Luiz Jardim
Desenvolvimento de um sistema de estereolitografia
térmica em três dimensões na construção de protótipos
com a aplicação do laser de CO₂ / André Luiz Jardim
Munhoz. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Luiz Felipe Mendes de Moura.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Lasers de dióxido de carbono. 2. Resinas epóxi. 3.
Polímeros. I. Moura, Luiz Felipe Mendes. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

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

TESE DE DOUTORADO

Desenvolvimento de um Sistema de Estereolitografia
Térmica em Três Dimensões na Construção de
Protótipos com a Aplicação do Laser de CO₂

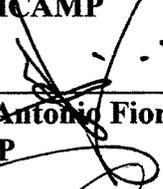
Autor : André Luiz Jardini Munhoz

Orientador: Prof. Luiz Felipe Mendes de Moura

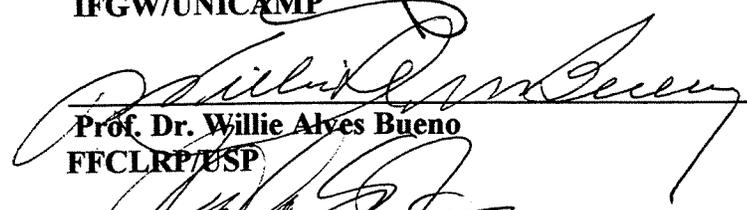
Prof. Dr. Luiz Felipe Mendes de Moura, Presidente
DETF/FEM/UNICAMP



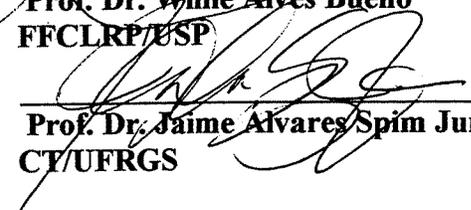
Prof. Dra. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia
DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Marco Antonio Fiori Scarparo
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Willie Alves Bueno
FFCLRP/USP



Prof. Dr. Jaime Alvares Spim Junior
CT/UFRGS

Campinas, 10 de Outubro de 2001

0023775

Aos meus pais e irmãos

Agradecimentos

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

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

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Felipe Mendes de Moura, o orientador desta presente tese, pela decisiva e eficiente orientação na realização e conclusão da mesma.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Fiori Scarparo – Laboratório de Estereolitografia a Laser – IFGW, por ter iniciado brilhantemente o desenvolvimento deste auspicioso tema, e pela amizade, enriquecedoras discussões e críticas construtivas que resultaram nesta Tese.

A todos os professores e funcionários do DEMA/FEM/UNICAMP que auxiliaram direta ou indiretamente a realização deste trabalho.

Aos companheiros de trabalho Paulo Wagner, Luís Carlos Vicentin, Djalma S. Salles e Gilson Marinho, pela grande capacidade, eficiência e dedicação demonstradas durante a implantação do laboratório e na execução das medidas experimentais.

À amiga Suzi pela cooperação, esclarecimentos e sugestões a respeito do programa Ansys.

Aos técnicos do IFGW Celso e Claudinei, pelo apoio no desenvolvimento do sistema estereolitográfico e aos alunos de iniciação científica Abreu, Marco Olívio e Henrique pela ajuda na construção das interfaces da máquina.

A FAPESP, pela bolsa de estudos e auxílio financeiro concedido.

Às empresas Dow Química (Cristina L. Alziati) e Cabot do Brasil (Mário A. Solari), pela orientação técnica a respeito das resinas epóxi e sílica em pó e fornecimento das mesmas para o estudo e desenvolvimento.

A todos os meus amigos da Engenharia Mecânica, os quais foram espetaculares nesses anos todos de convivência.

Aos amigos componentes da república Kzona (Hugo, Bigorna, Gardenal, Piu, Tiago, Fred, Fabiano, Gabriel, Gustavo, Zé Du, Gata, Dona Ângela, Margarida, Nilda, Betânia e Canô), pelas trocas de idéias, ensinamentos e adorável convivência.

Muito Grato.

*Pergunte, e será respondido para você;
Procure, e você encontrará;
Bata, e será aberto para você;*

*Eu Sou a Ressurreição e a Vida
Eu Sou a Compaixão que é a Vitória
Eu Sou o Caminho da Iluminação
Eu Sou a Verdade*

Jesus, o Cristo

Sumário

Capítulo 1 - Introdução

1.1 – Considerações Iniciais	1
1.2 – Objetivos do Trabalho	6

Capítulo 2 – Prototipagem Rápida: Fundamentos da Estereolitografia

2.1 – Tecnologia de Prototipagem Rápida	8
2.1.1 – Processos de Prototipagem Rápida	9
2.1.2 – Estágios da Prototipagem Rápida para o Desenvolvimento do Protótipo	12
2.1.3 – Arquivos STL – Interfaces CAD/CAM	13
2.2 – Estereolitografia: Fundamentos e Aplicações	15
2.2.1 – Processo Básico de Estereolitografia	16
2.2.1.1 – Processo CAD	17
2.2.1.2 – Preparação das camadas	17
2.2.1.3 – Ajuste e Construção	18
2.2.1.4 – Pós-processamento	19
2.2.2 – Áreas de Aplicações da Estereolitografia	19
2.3 – Tendências Futuras	22
2.3.1 – Empresas da Indústria de Prototipagem Rápida	23
2.3.2 – Materiais de Prototipagem Rápida	24
2.3.3 – Software de Projeto para Prototipagem Rápida	24
2.3.4 – Educação para a Indústria de Prototipagem Rápida	25

Capítulo 3 - Laser: a Ferramenta que é Pura Energia

3.1 – História do Laser	26
3.2 - Radiação Eletromagnética	28
3.2.1 - Hipóteses de Maxwell	28
3.2.2 - Ondas Eletromagnéticas	29
3.3 – Princípios Básicos do Laser	31
3.4 – Como Funciona o Laser	35
3.5 - O Laser de Rubi: um Exemplo	39
3.6 - Modos de Oscilação Laser	42
3.7 - Propriedades do Laser: Conceitos Básicos	44
3.7.1 - Monocromaticidade	44
3.7.2 - Direcionalidade	44
3.7.3 - Coerência	46
3.7.4 - Focalização e Perfil de Intensidade Gaussiana	47
3.7.5 - Modos de Operação dos Lasers	48
3.7.6 - Os Principais Lasers no Espectro Eletromagnético	50

Capítulo 4 – Cura Localizada em Resina Termosensível com Laser de CO₂

4.1 – Conceitos Básicos dos Polímeros	52
4.1.1 – Mecanismo de Cura: Formação das Ligações Cruzadas	54
4.2 – Composição da Amostra (Resina Termosensível)	55
4.2.1 – Escolha da Resina de Base: Epóxi	55
4.2.2 – Escolha do Agente de Cura: Dietileno triamina	59
4.2.2.1 – Processo de Cura do Sistema Epóxi/Amina	61
4.2.2.2 – Cálculo Básico de Taxas Estequiométricas para DGEBA/DETA	62
4.2.3 – Escolha da Carga: Sílica	63
4.3 – Definição do Processo da Cura Localizada	65
4.4 – Composição Padrão da Amostra	66
4.5 – Análise e Resultados Ópticos da Amostra.	67
4.6 – Processo de Aplicação do Laser para Obtenção da Cura Localizada	73

Capítulo 5 – Análises Experimentais

5.1 – Análise e Resultados Térmicos	76
5.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	79
5.2.1 – DSC de Compensação de Potência	80
5.2.2 – Fatores que Afetam as Curvas DSC	81
5.2.2.1 – Fatores Instrumentais	82
5.2.2.2 – Característica da Amostra	83
5.2.3 – Mecanismos e Equações Cinéticas	83
5.2.4 – Métodos de Avaliação da Cinética de Cura por DSC	85
5.2.5 – Determinação Experimental da Taxa de Cura	87
5.2.6 – Determinação da Energia de Ativação	88

Capítulo 6 – Modelo Físico Teórico e Numérico do Processo da Cura Localizada

6.1 – Modelo Físico Teórico	90
6.2 – Análise Numérica	93
6.2.1 – Lei da Conservação da Energia	93
6.2.2 – Equação do Fluxo de Calor por Condução	94
6.2.3 – Aplicação do Programa Genérico Ansys	96
6.2.3.1 – Estruturação do Modelo Numérico	97
6.2.3.2 – Pré-processamento	99
6.2.3.3 – Pós-processamento	100
6.2.3.4 – Condições de Contorno e Simplificações Adotadas	101
6.2.3.5 – Método dos Elementos Finitos	102

Capítulo 7 – Construção de Protótipos pelo Processo de Estereolitografia a Laser no Infravermelho (ELI)

7.1 – Estereolitografia a Laser no Infravermelho (ELI)	105
7.2 – Configuração dos Equipamentos da Máquina Protótipo ELI	106

Capítulo 8 – Resultados e Discussões	
8.1 – Resultados com o DSC	111
8.1.1 – Resultados com DSC: Método Dinâmico	112
8.1.2 – Resultados com DSC: Método Isotérmico	113
8.2 – Resultados da Cura Localizada na Construção de Peças 2D	120
8.3 – Resultados na Construção de Protótipos 3D	123
8.4 – Estudo dos Parâmetros Laser e o Material	125
8.5 – Resultados da Simulação Numérica com o Ansys	127
8.5.1 – Cálculo da Temperatura na Superfície da Amostra	131
8.2.2 – Apresentação das Isotermas	133
Capítulo 9 – Conclusão e Propostas para Trabalhos Futuros	
9.1 – Conclusões	136
9.2 – Propostas para Trabalhos Futuros	138
Bibliografia	139

Resumo

MUNHOZ, André Luiz Jardini, *Desenvolvimento de um Sistema de Estereolitografia Térmica em Três Dimensões na Construção de Protótipos com a Aplicação do Laser de CO₂*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

Neste trabalho, apresenta-se a aplicação da radiação infravermelha do laser para se obter a cura localizada em resinas termosensíveis usadas para a estereolitografia. Este método permite criar modelos sólidos tridimensionais utilizando a tecnologia do laser para curar (solidificar) regiões localizadas no material através do confinamento da energia na área irradiada. Várias indústrias já empregam o laser na região espectral do ultravioleta (HeCd @0,325 μm) para construir estruturas tridimensionais. Neste trabalho, o laser de CO₂ (10,6 μm) foi focalizado na amostra composta (em peso) de 10 partes de resina epóxi, 1,4 partes de dietileno triamina e 0,7 partes de sílica em pó. Esta resina termosensível cura, ou solidifica, quando aquecida moderadamente e os resultados mostram que pode-se confinar o aquecimento do material, curando-o em três dimensões. Um modelo físico teórico foi aplicado para descrever o fluxo de calor na cura e para prever ambas a localização e a taxa de cura em função das condições de irradiação. Usando o calorímetro diferencial de varredura (DSC) pode-se determinar as taxas de cura em função da temperatura e do tempo, a entalpia envolvida na reação e a energia de ativação do processo de cura. Para simular o fluxo de calor na amostra em função das condições de irradiação foi aplicada a solução da equação geral de condução de calor dependente do tempo em coordenadas cilíndricas utilizando o método de elementos finitos do programa genérico Ansys. Os resultados deste trabalho são de importância nos estudos futuros envolvendo técnicas de prototipagem rápida para a confecção de moldes e modelos tridimensionais via sistemas CAD.

Palavras Chave

- Laser de CO₂, Radiação Infravermelha, Polímero, Cura, Estereolitografia, Prototipagem Rápida.

Abstract

MUNHOZ, André Luiz Jardim, *Development of Thermal Stereolithography System in Three Dimensions to Construct Prototypes by Application of CO₂ Laser*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. Tese (Doutorado)

We present in this work the use of infrared laser radiation to achieve localized curing in thermosensitive polymers. In stereolithography the objective is to cure a localized region in a material by precisely confining the laser energy to the area that is to be cured. Industry already employs high-power ultraviolet laser radiation (HeCd laser @ 0,352 μm) to fabricate three dimensional structures. In our experiments, we have focused the beam from a infrared radiation (CO₂ laser @ 10,6 μm) onto a sample composed of epoxy resin, diethylene triamine (curing agents) and silica powder (filler). Such resins typically cure, or solidify, when heated to moderately high temperature and our results show that we can confine the heating of the material, and, therefore, its curing, in all three dimensions. Using a differential scanning calorimetry (DSC) we were able to determine reaction rates as a function of the temperature as well as the entalpy involved in the phase transition and the activation energy of the curing process. A physical theoretical model is applied to control the parameters which influence the confinement of the curing in the irradiated bulk. A numerical model is applied too, to model the heat flow in our sample as a result of infrared laser radiation through the resolution of the heat conduction equation dependent on time in cylindrical co-ordinates of the Ansy's program. The results allow us to predict the curing behavior of the sample as a function of laser irradiation conditions, and we find good agreement with our preliminary experimental observations. Prototypes has been constructed layer by layer and experimental results of the production of solid layers of thickness 10^{-1} – 10^{-2} mm in two and three dimensions are presented.

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 - Ciclo de tempo usando o sistema “SLA” apresentando redução de 19 para 5 dias entre os processos, pág 2.

Figura 1.2 – Sistema “Stereolithography Apparatus” (SLA) convencional empregado na geração de sólidos tridimensionais, pág 3.

Capítulo 2

Figura 2.1 - Método de interação para satisfação empregando a prototipagem rápida, pág 13.

Figura 2.2 – Processo de Construção de Protótipos com Uso do Laser Ultravioleta, pág 16.

Figura 2.3 – Modelos para arquitetura e obras de arte, pág 20.

Figura 2.4 – Modelos conceituais e funcionais que permitem a verificação, montagem e análise de um desenho, pág 20.

Figura 2.5 – Pré-séries na produção de pequenos lotes em plástico e metal, pág 21.

Figura 2.6 – Criação de modelos anatômicos, pág 21.

Figura 2.7 – Aplicações de prototipagem rápida em diferentes áreas, pág 22.

Capítulo 3

Figura 3.1 – As ondas eletromagnéticas correspondem à propagação no espaço de campos elétricos e magnéticos variáveis, pág 29.

Figura 3.2 – Relação dos níveis de transição de energias nas órbitas eletrônicas: (a) núcleo e elétrons orbitando; (b) diagrama de nível de energia, pág 31.

Figura 3.3 – Interação da matéria com a radiação nos processos: (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada. É este último processo que possibilita a operação do laser, pág 33.

Figura 3.4 – (a) Distribuição de átomos entre dois níveis, devido a agitação térmica; (b) população invertida, obtida por técnicas especiais, pág 34.

Figura 3.5 – Após a introdução de radiação, os elétrons dão saltos, começando em grupos pela parte externa, e assim emitem raios de oscilações cada vez mais curtas, pág 36.

Figura 3.6 – Esquema básico de três níveis de operação de um laser. O estado metaestável E_2 está mais densamente povoado que o estado fundamental E_1 , pág 37.

Figura 3.7 – Elementos de um laser, pág 38.

Figura 3.8 – Princípio de funcionamento do laser, pág 39.

Figura 3.9 – Os níveis de energia do rubi, pág 40.

Figura 3.10 – Laser de rubi, pág 41.

Figura 3.11 – Perfis da distribuição de energia dos modos transversais eletromagnéticos em simetrias cilíndricas e retangulares, pág 43.

Figura 3.12 – Divergência do feixe do laser, pág 45.

Figura 3.13 – Coerência e incoerência da luz, pág 46.

Figura 3.14 – Distribuição de intensidade e do campo elétrico no modo fundamental, pág 47.

Figura 3.15 – Forma de produção de potência e energia através de alguns modos de operação, pág 49.

Figura 3.16 – Parte do espectro eletromagnético, representando o comprimento de onda no qual vários tipos de laser operam, pág 51.

Capítulo 4

Figura 4.1 – Esquema da representação bidimensional da cura, (a) iniciando no estágio A; (b) prossegue via crescimento linear no estágio B; (c) continua com a formação da rede de ligações cruzadas incompleta; e (d) conduz finalmente para a cura completa no estágio C, pág 55.

Figura 4.2 – Estrutura do diglicidil éter bisfenol A com 2 grupos epóxi reativos, pág 57.

Figura 4.3 – Estudo da transmitância da resina epóxi, pág 58.

Figura 4.4 - Mecanismo de reação envolvendo abertura de grupo epoxi e adição de amina para formação do reticulado tridimensional de ligações cruzadas, pág 61.

Figura 4.5 – (a) Química de superfície do agregado de sílica não tratada (hidrofilica), b) Grupo siloxano que ocorrem na superfície do agregado tratado (hidrofóbico), pág 64.

Figura 4.6 - Ilustração do espectrofotômetro utilizado nas análises da transmitância das amostras não curadas, pág 67.

Figura 4.7 - Espectros da radiação infravermelha obtidos de amostras semilíquidas em função da variação de sílica na composição, pág 69.

Figura 4.8 - Profundidade de absorção óptica em função da variação de sílica, pág 70.

Figura 4.9 – Ilustração do primeiro sistema usado para a fabricação de anéis tridimensionais e método empregado para a construção dos anéis, pág 73.

Figura 4.10 – Anéis curados com a evolução da cura localizada, pág 74.

Figura 4.11 – Anéis curados com multicamadas, pág 74.

Capítulo 5

Figure 5.1 - Aparato experimental para monitorar as informações simultâneas da temperatura e da transmitância da amostra, pág 77.

Figura 5.2- Evolução da temperatura da amostra quando curada sobre várias temperaturas externas de aquecimento, pág 78.

Figura 5.3 - Instrumento de análise térmica de compensação com cada suporte da amostra (analisada e referência) munido de seu próprio aquecedor, pág 81.

Figura 5.4- Diagrama dos métodos utilizados no estudo cinético da cura, pág 86.

Capítulo 6

Figura 6.1 – Representação da geometria utilizada nas simulações, pág 102.

Figura 6.2 – (a) Método de Diferenças Finitas e (b) discretização pelo Método de Elementos Finitos do perfil de uma turbina, pág 103.

Capítulo 7

Figura 7.1 – Sistema de Estereolitografia a Laser no Infravermelho (ELI) empregado na geração de sólidos tridimensionais, pág 106.

Figura 7.2 – Ciclo experimental para construção dos protótipos, pág 107.

Figura 7.3 – Máquina protótipo para estereolitografia a laser na região espectral do infravermelho desenvolvida no laboratório de estereolitografia a laser (Unicamp), pág 107.

Figura 7.4 – Ilustração dos componentes do laser de CO₂, pág 108.

Figura 7.5 – Módulo HPM10A utilizado no sistema estereolitográfico, pág 109.

Capítulo 8

- Figura 8.1** – Resultados com o DSC dinâmico à uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pág 112.
- Figura 8.2** – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 80°C , pág 114.
- Figura 8.3** – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 90°C , pág 114.
- Figura 8.4** – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 100°C , pág 115
- Figura 8.5** – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 110°C , pág 115
- Figura 8.6** – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 120°C , pág 116
- Figura 8.7** – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 130°C , pág 116
- Figura 8.8** – Resultados do DSC. Fração de conversão vs tempo de cura para cinco diferentes temperaturas, pág 117.
- Figura 8.9**- Fração de conversão vs $\ln(t)$ para várias temperaturas, pág 118.
- Figura 8.10** – Resultados da taxa de cura $\ln 1/t$ vs $1/T$ obtidos do gráfico 8.9, pág 119.
- Figura 8.11** – Observações microscópica de uma camada curada individual da amostra. Tempo de interação: (A) $76\ \mu\text{s}$, (B) $87\ \mu\text{s}$, pág 121.
- Figura 8.12** – Comparação entre o modelo confeccionado e o modelo previsto, pág 122.
- Figura 8.13** – Produtos finais com multicamadas epóxi. As dimensões das geometrias curadas são aproximadamente de $15\ \text{mm}$, pág 124.
- Figura 8.14** – Construção camada a camada: protótipo A (sílica hidrofílica) e protótipo B (sílica hidrofóbica), pág 126.
- Figura 8.15** – Geometria e malha adotada na simulação, pág 130.
- Figura 8.16**–Evolução da temperatura no centro da amostra 2 para uma sequência de 10 pulsos, pág 131.
- Figura 8.17**–Evolução da temperatura no centro da amostra 1 para uma sequência de 10 pulsos, pág 132.
- Figura 8.18** – Simulação do processo de cura da amostra 1 após $0,35$ segundos, pág 133.

Figura 8.19 – Comparação entre as dimensões do feixe laser, a região de cura simulada e a largura e profundidade de cura experimental, pág 135.

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1 – Resultados comparativos dos tipos de resinas utilizadas para o processo de cura na estereolitografia, pág 5.

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Principais métodos de prototipagem rápida, pág 10.

Tabela 2.2 – Processos de prototipagem rápida, pág 10.

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Propriedades físicas obtidas da resina estudada, pág 58.

Tabela 4.2 – Tipos de agentes de cura e suas aplicações, pág 59.

Tabela 4.3 – Propriedades das poliaminas comerciais e a reatividade com DGEBA, pág 60.

Tabela 4.4 - Variação da quantidade de sílica nas amostras, pág 68.

Capítulo 7

Tabela 7.1 – Parâmetros selecionados e usados no sistema HPM10A, pág 110.

Capítulo 8

Tabela 8.1 – Testes para construção de protótipos para diferentes geometrias, pág 124.

Tabela 8.2 – Testes para diferentes composições estequiométricas, parâmetros do laser e do tipo de sílica em pó, pág 126.

Tabela 8.3 – Dados de entrada dos modelos numéricos, pág 129.

Capítulo 1

Introdução

1.1 – Considerações Iniciais

As últimas décadas de pesquisa e desenvolvimento resultaram em um rápido crescimento de aplicações de lasers em várias áreas da ciência, refletindo no requerimento de novos centros e pessoal capacitado no campo desta promissora tecnologia. Uma das principais características do laser no processamento de materiais é sua capacidade de dirigir uma quantidade de energia controlada sobre uma superfície muito pequena durante um tempo também controlável. A aplicação da energia eletromagnética (laser) no material é seguida de uma conversão desta energia pura em energia térmica no próprio interior do material. Assim, de acordo com o tempo de interação, e o material em questão, pode-se provocar uma alteração das propriedades físicas no material em um tempo muito curto, podendo-se atingir o ponto de cura (solidificação) ou até mesmo as temperaturas de degradação do polímero. Estas temperaturas elevadas podem ser mantidas pontualmente, permitindo a criação de linhas de cura mediante a movimentação relativa entre o ponto de incidência do laser e o material, com o uso de sistemas ópticos de focalização e entrega do feixe laser e programas de banco de dados CAD.

Os lasers de alta potência têm sido aplicados numa grande variedade de materiais. Dentre vários processamentos a laser, é apresentada uma poderosa técnica denominada estereolitografia a laser, destinada ao estudo e produção de peças tridimensionais de plástico com geometria desejada. Patentada em 1984, pelo inventor Charles Hull, e desenvolvida pela companhia americana 3D Systems, a estereolitografia iniciou a revolução na manufatura de peças com formas livres, sendo talvez a mais antiga tecnologia de prototipagem rápida [Burns, 1993].

Fundada em 1986, por Charles Hull, a 3D Systems é a pioneira e a líder comercial das empresas de prototipagem rápida, colocando no mercado esta tecnologia que se tornou a base da primeira máquina estereolitográfica de comércio mundial, a “StereoLithography Apparatus”, ou “SLA” [Kaplan,1990;Belforte,1990]. Este processo tem sido utilizado para reduzir em até 85% o tempo necessário para confecção dos moldes e modelos na produção para fundição, microfusão, injeção, e prototipagem em teste para engenharia. A Figura 1.1 mostra a comparação entre os sistemas já existentes na fabricação de modelos sólidos com o sistema “SLA”, o ciclo de tempo para construir um protótipo caiu de 19 para 5 dias com a utilização da estereolitografia [Thomas,1992]. O processo permite a criação de modelos conceituais e funcionais que permitem a verificação na montagem e análise de um desenho. Em geral os protótipos rápidos simples, são de baixo custo e pagam-se por si próprios acelerando o ciclo de desenho e produção. A redução significativa na exigência de ferramental, e a liberdade em modificar o projeto empregando um programa CAD (Computer Aided Design), são algumas das outras muitas vantagens disponíveis nos equipamentos “SLA” [Dickens,1995;Deitz,1990].

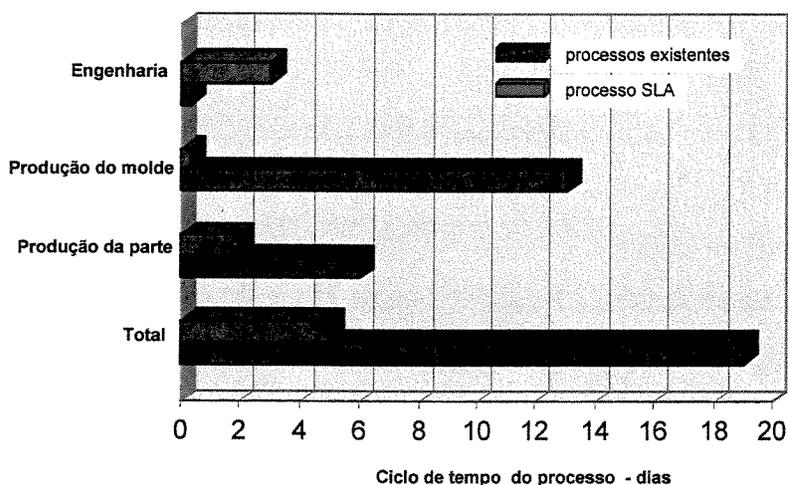


Figura 1.1 - Ciclo de tempo usando o sistema “SLA” apresentando redução de 19 para 5 dias entre os processos.

Usualmente, o método de estereolitografia a laser é um método revolucionário de manufaturar formas livres em materiais através de uma tecnologia de precisão que tem sido desenvolvido com muito sucesso principalmente nos Estados Unidos desde 1987 e em várias Instituições de pesquisa e empresas das mais variadas áreas [Kaplan,1993].

Este método combina a tecnologia do laser, a química dos polímeros e a engenharia de computação gráfica. O resultado de todos estes estudos permite criar modelos e moldes sólidos, em poucas horas. Entretanto, o desenvolvimento está voltado para a cura de polímeros fotosensíveis especiais com o laser operando na região espectral do ultravioleta (laser de HeCd@0,325 μ m; Ar@0,363 μ m; N₂@0,337 μ m; entre outros). A máquina SLA mostrada na Figura 2 refere-se ao equipamento convencional construído pela 3D Systems, e consiste basicamente em um tanque com resina fotosensível, uma plataforma elevadora, um laser com conjuntos de espelhos direcionadores e uma central de controle numérico.

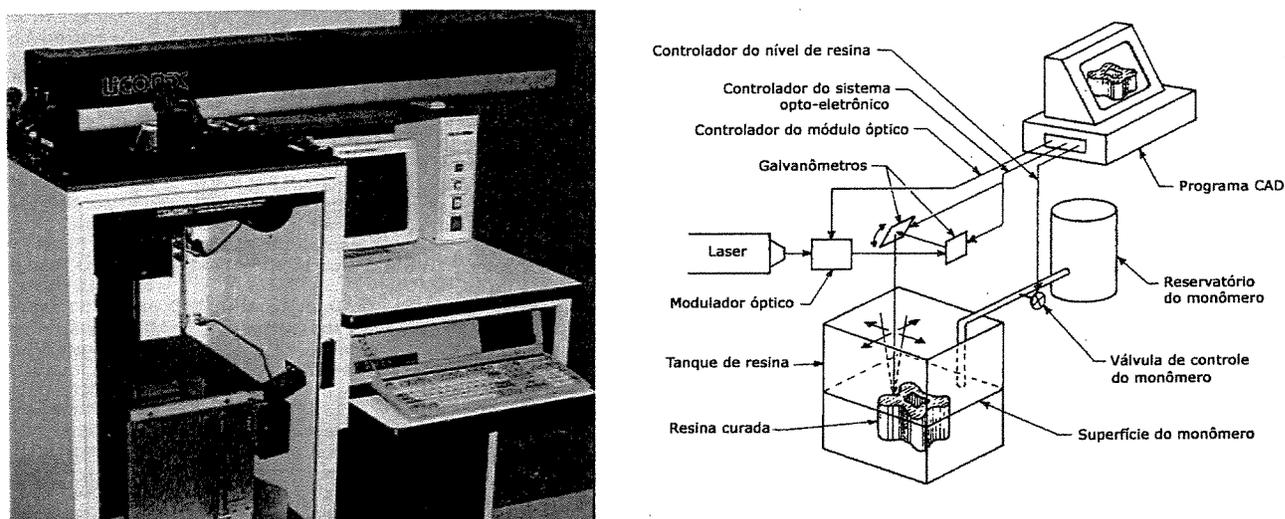


Figura 1.2 – Sistema “StereoLithography Apparatus” (SLA) convencional empregado na geração de sólidos tridimensionais [Ibbs,1997;Rabek,1998].

O envolvimento do laser na região espectral do ultravioleta já é consagrado, existindo algumas máquinas SLA operando em alguns locais especializados em todo o planeta. Contudo, embora o sistema seja automatizado, ainda hoje fisicamente convive-se com a contração da amostra quando se aplica o laser ultravioleta em polímeros fotosensíveis, além de se ter um tratamento pós-cura a ser desenvolvido que corresponde de 10 a 15% do tempo total de operação do sistema. O que ocorre é a necessidade de um ajuste muito cauteloso para que as dimensões da peça não saiam das especificações [Karrer,1992;Lu,1995;Fuh,1997;Fuh,1995,Wang,1996].

As fontes de luz ultravioleta são amplamente empregadas na cura de polímeros fotosensíveis, pelo fato da absorção da radiação ultravioleta em moléculas orgânicas resultarem numa excitação eletrônica gerando espécies reativas. Este processo reativo conecta as moléculas formando uma rede de ligações cruzadas (*cross-linking*), tornando o material líquido ou semilíquido em um sólido insolúvel e rígido [Turro, 1965]. Este estudo de excitação fotoquímica tem sido realizado ao longo dos anos e já é bem conhecido, cobrindo um campo enorme e, de certa forma, já explorado. Entretanto a excitação de átomos através da irradiação infravermelha, que leva a excitação vibracional rotacional, recebeu uma certa atenção depois do advento do laser [Srinivasan, 1994; Bolt, 1963]. Particularmente, a interação do laser infravermelho com materiais orgânicos, leva a um processo térmico no qual o controle da profundidade de aquecimento, da energia do pulso e outros parâmetros térmicos são os principais componentes a serem observados no início de um experimento desta natureza. A importância da utilização do laser como fonte de radiação infravermelha é que o aquecimento também pode ser feito de uma maneira localizada, tanto no espaço como no tempo, apresentando algumas vantagens em relação ao método convencional.

Em trabalhos anteriores [Barros, 1992; Scarparo, 1994], foram apresentados pela primeira vez um método seletivo espacial para cura de polímeros termosensíveis semi-líquidos empregando o laser na região espectral do infravermelho (laser de $\text{CO}_2@10,6\mu\text{m}$), portanto inédito em caráter nacional, iniciando o processo de confecção de pequenas peças tridimensionais, evidentemente a um custo bem inferior ao processo convencional. A técnica desenvolvida mostra o estudo básico e a fabricação de modelos tridimensionais, usando resinas termosensíveis de alta viscosidade (epóxi e poliéster). Foram estudadas as características dos nossos produtos, ou seja, as resinas nacionais (junto a Dow Química), e suas reações na produção de pequenas peças quando aplicado o laser de CO_2 . O trabalho que vem sendo desenvolvido na Unicamp, limita-se inicialmente ao uso das resina termosensíveis disponível no mercado, ao processo de estereolitografia, cuja vantagens e motivações estão contidas no quadro comparativo da Tabela 1.1 [Barros, 1993].

Tabela 1.1 – Resultados comparativos dos tipos de resinas utilizadas para o processo de cura na estereolitografia.

<i>Resina fotosensível (USA)</i>	<i>Resina termosensível (epóxi) (UNICAMP)</i>	<i>Resina termosensível (poliéster) (UNICAMP)</i>
<i>alto custo</i>	<i>baixo custo</i>	<i>baixo custo</i>
<i>método seletivo espacial</i>	<i>o mesmo</i>	<i>o mesmo</i>
<i>muito boa resolução espacial</i>	<i>boa</i>	<i>boa</i>
<i>tratamento complementar pós- cura laser</i>	<i>não necessita tratamento pós-cura</i>	<i>necessita de tratamento pós-cura</i>
<i>contração dimensional (precisa de controle)</i>	<i>não ocorre contração (próxima de zero)</i>	<i>não ocorre contração (retração próxima de zero)</i>
<i>laser HeCd, N₂, Ar⁺ (ultravioleta)</i>	<i>laser CO₂ (infravermelho)</i>	<i>laser CO₂ (infravermelho)</i>
<i>potência do laser 10-20 mv</i>	<i>potência do laser 15-20 watt</i>	<i>potência do laser 15-20 watt</i>
<i>alta rigidez mecânica do produto final</i>	<i>alta rigidez mecânica do produto final</i>	<i>moderada rigidez mecânica do produto final</i>

Assim, temos hoje a certeza de podermos produzir peças tri-dimensionais, com cura imediata, sem contração e a custos muito inferiores aos citados, mesmo com a aplicação do laser infravermelho em materiais termosensíveis considerado no seu desenvolvimento inicial. Esses resultados foram apresentados em conferências e publicados, obtendo uma boa aceitação no meio científico da área, por serem resultados novos e desafiadores. Mas, embora estes resultados mostrem a possibilidade, até então não conhecida, de se construir, camada por camada, sólidos tridimensionais empregando resinas e laser no infravermelho, e, embora mostrem claramente que a peça obtida não tenha sofrido nenhuma contração, após a aplicação do laser, ao contrário do que ocorre com a aplicação no ultravioleta, até a época não haviam sido explicados os resultados físicos e químicos da cura localizada com a radiação infravermelha.

1.2 – Objetivos do Trabalho

O plano de trabalho visa o desenvolvimento de uma nova técnica estereolitográfica, através de um método de cura localizada de resinas termosensíveis, com alta definição espacial, adequada para a produção de peças tridimensionais na geometria desejada. Este método conhecido como estereolitografia é realizado com aplicação em resinas, do laser de CO₂, baseado num modelo teórico determinado, para a obtenção de protótipos para estudo e fins industriais. Nosso desafio foi a criação e desenvolvimento de uma máquina estereolitográfica com a aplicação do laser de CO₂ (comprimento de onda $\lambda=10,6 \mu\text{m}$), portanto na região espectral do infravermelho, com resinas especialmente preparadas aqui com o objetivo de criação de peças plásticas tridimensionais, sem contração da amostra e com fácil processo de pós-cura. Além disso, pretende-se enfrentar o desafio de realizar-se este processo numa região ainda não explorada nesta área. Assim através da cura de resinas termosensíveis semilíquidas, pretende-se desenvolver e construir um processo e um protótipo funcional pleno que permita, sem usinagem, confeccionar as peças e os modelos a partir de desenhos de um programa CAD. Neste contexto os objetivos principais do nosso trabalho são:

- ① Levantamento de informações sobre o processo de estereolitografia a laser ultravioleta em termos de princípios de funcionamento, etapas de construção de um protótipo (pré e pós-processamento) e áreas de aplicação do produto;
- ② Estudar e desenvolver aplicações em estereolitografia na região espectral do infravermelho, que não foi coberta até o momento no país, colaborando na solução de problema crônico da fabricação de moldes e modelos tridimensionais pelo método convencional;
- ③ Estudo e caracterização da resina termosensível (epóxi) fornecendo uma descrição completa da cura térmica de polímeros termosensíveis abrangendo a utilização de análise térmica (DSC) para investigar o calor liberado da reação, a taxa de cura em função do tempo e da temperatura e a energia de ativação do sistema polimérico.

④ Desenvolvimento e montagem da máquina protótipo para a estereolitografia a laser infravermelho (ELI) visando o aprimoramento e comprovação da viabilidade do novo processo com relação ao já consagrado.

⑤ Testar e modelar teórico e experimentalmente a cura localizada de resinas termosensíveis quando se aplica a radiação infravermelha (laser de CO₂), em função dos parâmetros físicos envolvidos e seus relacionamentos mútuos, objetivando o estudo e o entendimento do processo de criação de modelos tridimensionais.

⑥ Empregar programas computacionais para determinar numericamente o crescimento e a variação da temperatura na superfície e no interior da amostra, através dos métodos finitos baseados na solução da equação do calor, dependente do tempo. A análise numérica do processo de cura é importante para se prever as regiões curadas na amostra em função do aumento da temperatura quando sob irradiação do laser.

⑦ Apresentar resultados que mostrem a possibilidade de se construir, camada por camada, sólidos tridimensionais usando resinas termosensíveis e laser no infravermelho, e, que não tenha apresentado nenhuma contração, após a aplicação do laser, ao contrário do que ocorre com a aplicação no ultravioleta, sem que haja necessidade de um processo adicional de pós-cura.

Capítulo 2

Prototipagem Rápida: Fundamentos da Estereolitografia

2.1. – Tecnologia de Prototipagem Rápida

A prototipagem rápida é um novo nome para um grupo de técnicas que tem sido amplamente desenvolvido durante os últimos 10 anos. Ela envolve uma classe de tecnologias que pode automaticamente construir modelos físicos tridimensionais diretamente a partir de informações provenientes de um banco de dados do programa CAD. Os modelos são construídos por camadas não havendo necessidade de utilizar quaisquer tipos de ferramentas. Com o processo conseguem-se obter modelos de forma complexa com a mesma simplicidade com que se obtêm modelos de forma simples (facilmente obtidos pelas tecnologias convencionais de usinagem), sendo mesmo possível fabricar geometrias impossíveis de obter diretamente pelos processos de fabricação convencionais, donde resultam grandes economias quer em custo quer em tempo.

Os sistemas de prototipagem rápida têm um grande interesse no desenvolvimento de novos produtos. Numa fase inicial, eles servem para testar o "design" e a funcionalidade dos componentes projetados; numa fase mais avançada é possível obter a partir deles ferramentas ou moldes de menor custo, destinadas a fabricação de pré-séries para ensaio dos componentes e para projeto das ferramentas de produção definitivas. Nestas condições, a prototipagem rápida deverá ser considerada como uma ferramenta básica num sistema de engenharia simultânea. No caso de fabricação de séries pequenas e médias, a prototipagem rápida poderá fazer parte de um processo alternativo de fabricação de ferramentas de produção, reduzindo-se os custos desses equipamentos e aumentando a rentabilidade dos investimentos necessários ao lançamento de um novo produto. Na produção unitária de peças de substituição, a prototipagem pode ser, a única alternativa viável e em tempo útil, para repor a operacionalidade de um equipamento.

Os sistemas de prototipagem rápida têm sido utilizados nos seguintes cenários:

- Grandes multinacionais ligadas ao setor automobilístico, aeroespacial e de artigos elétricos, em resultado do elevado número de novos produtos que lançam no mercado anualmente;
- Gabinetes de venda de serviços especializados de prototipagem rápida, gabinetes estes trabalhando para grupos de empresas também empenhadas no desenvolvimento de novos produtos;
- Instituições de pesquisa com o duplo objetivo de prestação de serviços e de aprofundamento das tecnologias respectivas e/ou desenvolvimento de aplicações industriais.

Dos processos de prototipagem rápida atualmente disponíveis no mercado, a estereolitografia (descrita brevemente na introdução) é o processo que consegue garantir as melhores precisões dimensionais em peças de pequena dimensão. Os sistemas mais recentes de prototipagem rápida prometem vir a resolver algumas das limitações encontradas nesse processo, nomeadamente no que diz respeito às matérias primas que é possível utilizar na fabricação de modelos e à garantia de precisão em peças de maiores dimensões. A intensa investigação que é feita internacionalmente neste domínio permite esperar que num futuro relativamente próximo, haja possibilidade de executar modelos de qualidade num leque amplo de materiais quer polimérico, quer metálico, quer cerâmico. Tal fato alargará ainda mais o campo de aplicação das tecnologias de prototipagem rápida. Os processos de fabricação rápido de protótipos de maior interesse e utilização são descritos na secção seguinte.

2.1.1 – Processos de Prototipagem Rápida

Todos os diferentes métodos de prototipagem rápida já reconhecidos oferecem vantagens consideráveis, que refletem em investimentos cada vez maiores na melhoria destes métodos. Os avanços que representam algumas destas melhorias são referentes a precisão dimensional, as propriedades do material, a velocidade de processamento, a economia no custo final do protótipo, a alta qualidade do protótipo, e o curto prazo do projeto de engenharia [Belforte, 1993]. Existem muitos itens a serem considerados quando for necessário escolher qual método deve ser utilizado para uma determinada aplicação.

Para este fim, o critério de seleção tem seguido três fatores principalmente: considerações físicas, considerações operacionais e de aplicação. A seleção do mais apropriado método de prototipagem rápida é o elemento essencial na produção de boas partes tridimensionais. As condições físicas tal como propriedades do material, a precisão e o acabamento final devem ser considerados em companhia de outras exigências como imposição para qual aplicação que o modelo está destinado a ser usado [Willians, 1996]. A seleção dos mais apropriados métodos e alguns dados relativos ao desempenho técnico e econômico dos sistemas de prototipagem rápida estão descritos na Tabela 2.1 e Tabela 2.2:

Tabela 2.1 – Principais Métodos de Prototipagem Rápida

CARACTERÍSTICA MATERIAL	NOME DO MÉTODO	DESENVOLVIDO POR	DESCRIÇÃO DO PROCESSO
<i>Termoplástico semi-fluido</i>	<i>Fusão e Deposição de Materiais (FDM)</i>	<i>Stratasys Inc, NASA</i>	<i>extrusão de um fio plástico com o uso de uma bomba. A peça é fabricada camada após camada sobre uma plataforma fixa.</i>
<i>Papel, plástico cerâmico</i>	<i>Laminação de Objetos Para Modelos (LOM)</i>	<i>Helisys Inc Torrance, Calif.</i>	<i>A peça é criada através da adesão do material laminado. Usa o laser de CO₂ para cortar camadas de placa papel, cerâmica, ou plástico.</i>
<i>Pó cerâmico, metálico</i>	<i>Sinterização a Laser Seletivo (SLS)</i>	<i>DTM Corp Massachusetts Institute Technology</i>	<i>No caso do metal, cada partícula possui o núcleo metálico (aço) revestido por polímeros. O laser só liga o pó metálico fazendo o plástico amolecer localmente e grudando nas partículas vizinhas.</i>
<i>Resina polimérica fotosensível</i>	<i>Stereolithography Apparatus (SLA)</i>	<i>3D Systems Valencia, Calif.</i>	<i>Usa o laser ultravioleta para curar seletivamente a resina fotocurável. A peça é criada camada por camada na plataforma.</i>
<i>Resina polimérica termosensível</i>	<i>Estereolitografia a Laser no Infravermelho (ELI)</i>	<i>UNICAMP</i>	<i>Aplicação seletiva do laser na região espectral do infravermelho para curar polímeros termosensíveis. A construção da peça segue camada por camada.</i>

Tabela 2.2 – Processos de prototipagem rápida.

PROCESSO CONSTRUTOR	PREÇO K US\$	ESPESSURA DA CAMADA (mm)
<i>Stereolithography Apparatus (SLA)</i>	<i>135 a 540</i>	<i>0,1 a 0,9</i>
<i>Laminação de Objetos Para Modelos (LOM)</i>	<i>130 a 230</i>	<i>0,025 a 1,016.</i>
<i>Sinterização a Laser Seletivo (SLS)</i>	<i>400</i>	
<i>Fusão e Deposição de Materiais (FDM)</i>	<i>75 a 200</i>	<i>0,05 a 0,76.</i>
<i>Estereolitografia a Laser no Infravermelho (ELI)</i>	<i>70</i>	<i>0,1 a 0,3</i>

Nesta tecnologia, as partes podem ser produzidas por dois processos básicos de fabricação:

Subtrativo – o objeto desejado é construído pela remoção do material de um bloco sólido que é maior que o tamanho do objeto na forma desejada. Por exemplo, é o método de Laminação de Objetos para Modelos (LOM – Helisys)

Aditivo – exatamente o oposto do subtrativo. O objeto final é construído camada a camada do material que é usado para criá-lo. O processo pode combinar camadas de papel ou plástico para criar objetos sólidos. O processo permite criar objetos com características internas complexas que não podem ser manufaturadas por outros processos. Como exemplos deste processo podemos citar a Estereolitografia (SL), e a Sinterização a Laser Seletivo (SLS).

Esta tecnologia posiciona-se como um dos processos de fabricação que maior importância terá no futuro. A perspectiva é que com o aumento da precisão dimensional e da qualidade superficial que se venha a atingir em alguns desses processos, seja possível a fabricação de pequenas séries de produtos sem necessidade de quaisquer tecnologias de conversão, acabamentos (operações secundárias) e, principalmente, ferramentas de produção. A produção é executada tendo como base exclusiva a informação existente no sistema CAD, por um processo de fabricação do tipo aditivo, em contraste com os processos que removem o material (usinagem). Atualmente o desenvolvimento da prototipagem rápida volta-se para o “rapid tooling” (ferramental rápido), que através das técnicas de prototipagem rápida, desenvolvem matrizes para fabricar peças injetadas de plástico, pó metálico e pó cerâmico, a um custo bem mais baixo que o de uma matriz convencional, proporcionando, dependendo da técnica, lotes pilotos de dezenas à milhares de unidades e igualmente fabricar peças de qualidade para produção pelo processo de “rapid manufacturing” (utilização de um conjunto de técnicas de prototipagem rápida). Para desenvolver produções pequenas e objetos complexos, a prototipagem rápida é um processo de fabricação disponível e eficiente. Logicamente, ‘rápido’ é um termo relativo. Alguns protótipos levam de três a setenta e duas horas para serem construídos, dependendo do tamanho e complexidade do objeto. Isto pode parecer lento, mas muito rápido do que semanas ou meses requeridos para confeccionar um protótipo por usinagem em metal ou artesanato em madeira. Os sistemas de prototipagem, tem ganho rápida aceitação no mercado mundial, sendo que centenas de pequenas e grandes companhias tem empregado a prototipagem para visualizar e testar novos “design” antes de iniciarem a produção [Ashley,1995].

2.1.2 – Estágios da Prototipagem Rápida para o Desenvolvimento do Protótipo

A prototipagem rápida visa o desenvolvimento e integração de métodos, ferramentas, ambiente de programação, e tecnologias para projetar e fabricar automaticamente. A integração permitirá ao engenheiro projetista testar e simular a performance do modelo tridimensional em sistemas especialistas CAD CAE, obtendo-se resultados primários muito mais satisfatórios (e garantidos) do que os processos convencionais de projetos de produtos e fabricação dos mesmos. E com isto será possível construir objetos com geometria complexa em três dimensões e detectar erros no estágio inicial do ciclo de desenvolvimento do produto. A prototipagem rápida é composta de dois diferentes estágios: virtual (modelagem e simulação) e processo físico (fabricação).

A prototipagem no estágio virtual consiste na criação de um modelo computacional através da simulação interativa dinâmica antes do protótipo físico ser confeccionado. Primeiro, o modelo computacional para o objeto físico é criado em CAD para observar a forma, o tamanho, o material e a funcionalidade. Na próxima etapa, a simulação é aplicada para verificar as especificações quanto a movimentos dinâmicos e rigidez do corpo a colisões [Silva,1999;Hilibrand,1995]. Desde que o modelo é criado e a simulação do objeto se encontra satisfatória, a informação pode ser enviada para a criação do protótipo físico. Além da flexibilidade em se corrigir o modelo gráfico antes da construção física, a principal característica do programa CAD, está na capacidade de “fatiamento” do objeto elaborado, ou seja, a divisão do modelo em diversas fatias. Sem a possibilidade de “fatiamento” de uma peça via CAD, sua fabricação tridimensional se torna inviável pelo processo estereolitográfico que constrói a peça tridimensional por etapas, onde cada etapa corresponde a uma fatia do desenho elaborado graficamente. O modelo da peça elaborado no CAD é convertido para um arquivo STL que consiste no “fatiamento” do modelo em camadas de espessura finas da ordem de 0,1 a 0,2 mm. A somatória dessas fatias resulta na peça final. A capacidade para construir protótipos muito rapidamente, permite que um programa de interações, esboçado na Figura 2.1, conduza com segura satisfação, as especificações prioritárias na fabricação do produto.

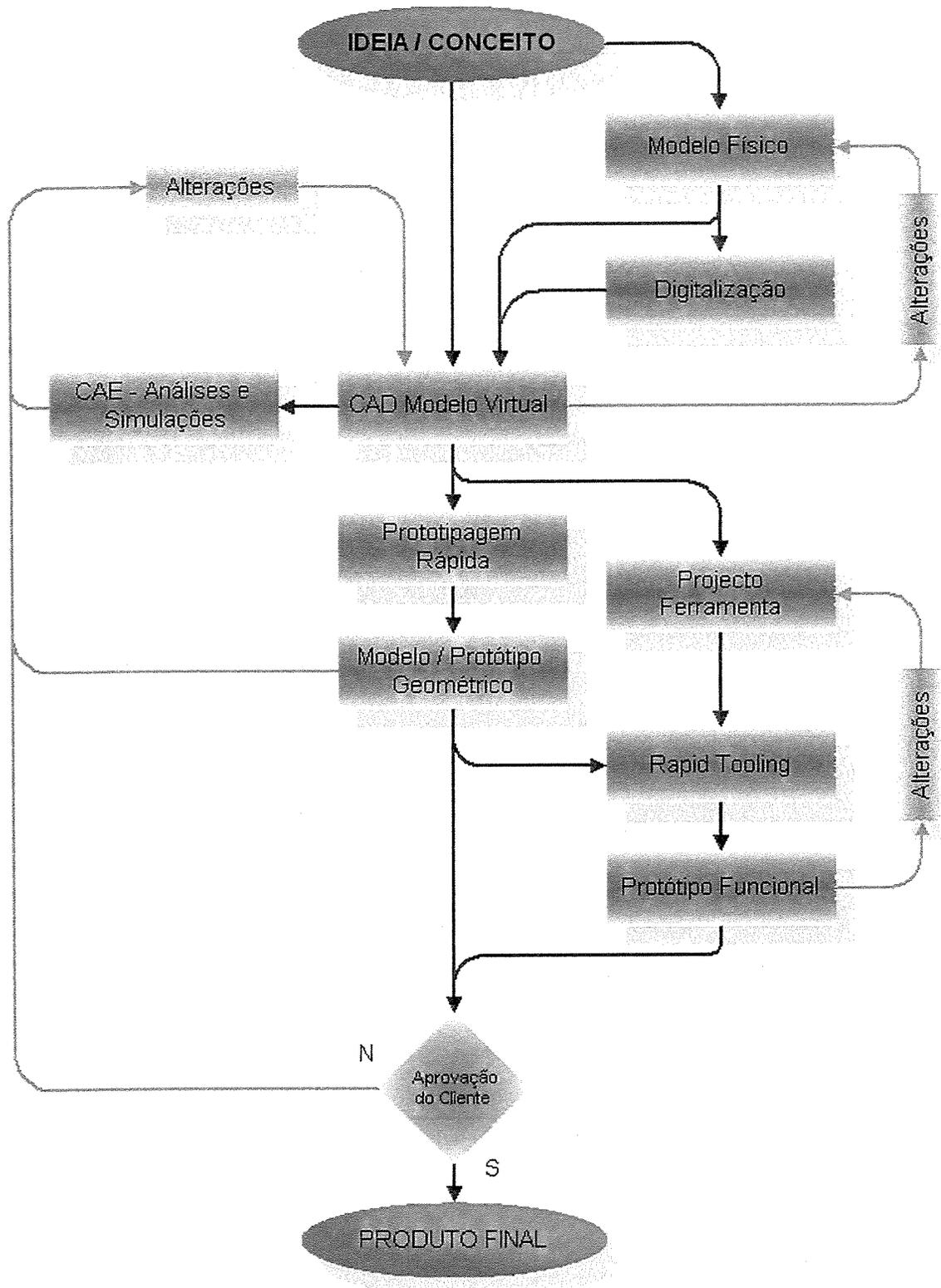


Figura 2.1- Método de interação para satisfação empregando a prototipagem rápida.

2.1.3 – Arquivos STL - Interfaces CAD/CAM

Atualmente existem diversos sistemas CAD e CAM (Computer Aided Manufacturing). Alguns integrados e outros não. Basicamente podem ser citados 3 tipos de sistemas CAD que dominam o setor mecânico: 1) Sistemas por modelagem sólida; 2) Sistemas por modelagem de superfícies; e 3) Sistemas híbrido (sólido e superfície). Os modeladores sólidos são mais estáveis e as geometrias geradas são válidas fisicamente. Os modeladores de superfícies conseguem gerar formas livres e complexas. A escolha entre um ou outro sistema CAD pode ser complicada devido ao grande número de software no mercado. O sistema CAM de um equipamento de prototipagem rápida é mais simples do que um sistema CAM de outras máquinas. A simplicidade ocorre porque a ferramenta possui geometria única e dificilmente sofre alterações que necessitam de ajuste. É claro que mesmo sendo simples precisa de um operador qualificado e com amplo conhecimento da tecnologia de prototipagem rápida para que a construção de objetos seja bem sucedida.

O formato de arquivo padrão é o STL (*Structured Triangular Language*) para a indústria de prototipagem rápida. Por ser aberto e simples, o STL ganhou a preferência dos outros sistemas de prototipagem rápida que surgiram depois da estereolitografia. A representação “celular” é outro modo de expressar um modelo sólido. Origina-se da análise de código a qual requer a descrição, por assim dizer, da superfície do sólido em células tipicamente triangulares, quadradas ou poligonais. A triangularização é o formato mais utilizado por máquinas estereolitográficas, formatadas em arquivos chamados STL.

A maioria dos softwares CAD, visando os usuários de prototipagem rápida, fornece saída de dados no formato STL. Dois tipos de saída para o formato STL são: ASCII e Binária. Ambos descrevem as coordenadas de três pontos que formam um triângulo no espaço associado a um ponto fora, normal ao triângulo. A diferença é que o ASCII pode ser lido em um editor de texto, porém o tamanho do arquivo é tipicamente três vezes maior. Existe um outro formato baseado em camadas, através do contorno de dados, que é o SLC (*slice, fatia*) de propriedade da 3D Systems, detentora da patente de estereolitografia na região espectral do ultravioleta. O SLC é uma representação $2^{1/2}D$ dos dados de contorno de um modelo CAD. Pode ser gerado a partir de um software modelador de sólidos ou superfícies.

2.2 - Estereolitografia: Fundamentos e Aplicações

Em linhas gerais, a estereolitografia é um processo tridimensional que produz um objeto plástico sólido, preciso, diretamente de um banco de dados do programa CAD. O termo “StereoLithography”, é uma palavra composta de dois significados:

Stereo (grego) 1. Sólido, corpo sólido. 2. Tridimensional. 3. Unidade do sistema métrico para medir sólidos.

Lithography (grego) 1. Arte ou processo de gravura em planos, executado sobre pedra calcária, ou sobre blocos de metal, em geral, Zinco ou Alumínio. 2. Um desenho gravado onde a imagem tem sido desenhada com uma substância oleosa que atrai a tinta. 3. Foi inventada em 1796.

O primeiro sistema de fabricação de protótipos apareceu no mercado em finais de 1987 (SLA-250 da 3D Systems Inc.). O processo utiliza o laser na região espectral do ultravioleta para curar resinas fotosensíveis. Na altura do lançamento o processo apresentava ainda sérias limitações, resultantes quer das propriedades das resinas então disponíveis, quer da precisão de alguns dos componentes da máquina e das técnicas de varredura por laser, quer da falta de interfaces adequadas na maior parte dos sistemas de CAD. Os benefícios no emprego da estereolitografia são numerosos, incluindo: rápida concepção do projeto (“design”), redução dos erros pela interpretação incorreta do “design”, fácil identificação dos problemas de fabricação, ciclo de manufatura reduzido.

As fases fundamentais de um processo típico de fabricação rápida de protótipos por estereolitografia são, normalmente, a definição do modelo geométrico tridimensional em CAD (modelo sólido ou de superfícies definindo um volume de controle fechado), a utilização de um banco de dados CAD para o módulo de estereolitografia, a definição dos suportes da peça, o “fatiamento” do modelo e dos suportes definidos anteriormente, por planos paralelos, a seleção dos parâmetros operativos e, finalmente, a construção da peça. O processo representado na Figura 2.2 inclui um tanque com resina fotosensível líquida e, envolve um feixe laser que desenha camadas de um objeto com geometria complexa a partir de um modelo criado no computador. O processo permite que os dados sejam lidos pelo computador que alimenta o sistema de processamento.

O feixe laser ultravioleta é focalizado na superfície da resina contida no tanque, sendo que a plataforma se encontra abaixo da superfície, determinando a espessura da camada curada. O feixe laser é direcionado pelos espelhos do sistema opto-eletrônico, o qual descreve sobre a superfície do polímero uma trajetória de varredura equivalente a primeira fatia do desenho no CAD.

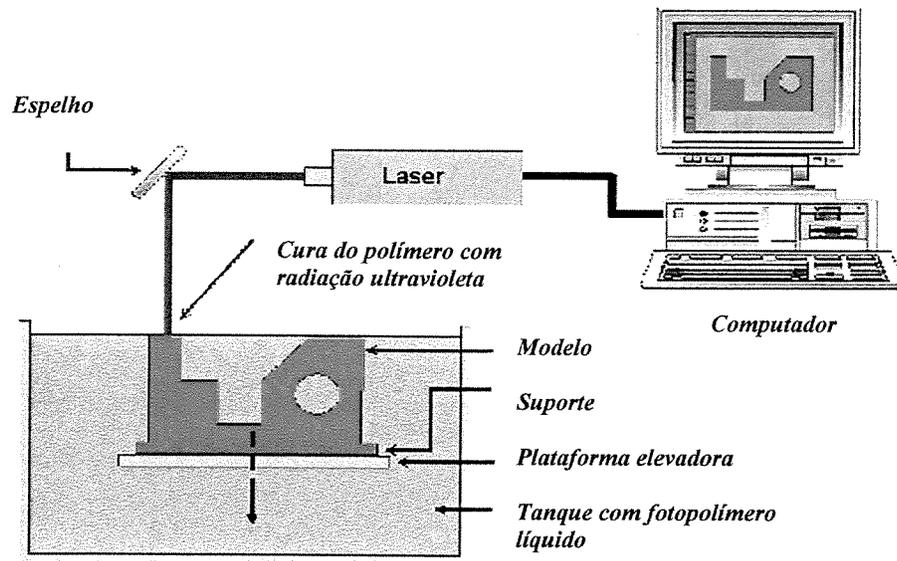


Figura 2.2 – Processo de Construção de Protótipos com Uso do Laser Ultravioleta.

A interação entre o laser e o fotopolímero, provoca a cura (solidificação) da primeira fatia na superfície, tornando-se rígida, somente naquelas áreas que estão sendo iluminadas pelo feixe laser. Após a construção da primeira camada, o elevador imerso no polímero líquido desloca a plataforma para baixo e uma nova camada de líquido cobre a última camada sólida e o feixe laser desenha uma nova camada que cura e se adere a anterior, e assim sucessivamente até completar a peça. No final da última camada do modelo o elevador com a plataforma sobe à superfície do tanque e é retirada para a etapa de pós-processamento [Weiss, 1990]. Depois que o processo de construção está completo, o objeto é retirado do tanque para remover o excesso de polímero não curado, e passa pela aplicação intensa de luz ultravioleta para completar a cura do produto. Ao término desta etapa, inicia-se o pós-processamento com a operação de limpeza que é normalmente empregada para remover o excesso de material. O laser não cura completamente o objeto, necessitando de um tratamento adicional para completar a cura. [Weiss, 1990]

2.2.1 – Processo Básico da Estereolitografia

O processo de estereolitografia “SLA” é basicamente o mesmo de outras técnicas de prototipagem rápida, sendo compreendido de quatro etapas principais:

2.2.1.1 - Processo CAD

O processo CAD envolve o emprego de um programa Computer-Aided Design para estruturar os dados objeto/camada. O processo inicia-se com um modelo criado em um programa CAD de modelagem de sólidos. Pro/Engineer e Autocad com extensão de modelagem 3D são dois exemplos disponíveis em programação. Assim que o modelo é gerado, o programa CAD deve converter o modelo para o formato que pode ser interpretado e empregado pelo equipamento estereolitográfico. Este formato é similar a modelos de análise de elementos finitos, consistindo de uma superfície tridimensional de elementos triangulares. O sinal formatado é fornecido para a estação de trabalho como um arquivo .STL. Para estabelecer consistência, o arquivo .STL tem sido adotado como o padrão das máquinas de prototipagem rápida.

2.2.1.2 – Preparação das camadas

O processo de preparação das camadas envolve basicamente quatro passos: orientação da camada, suporte da camada (substrato), definição dos parâmetros operacionais e seccionamento do objeto. Tipicamente, três tarefas na orientação do objeto são executadas: colocação do objeto no espaço positivo em relação ao eixo, orientação do objeto de tal forma que minimize a dimensão da estrutura de apoio e o posicionamento do objeto para otimizar o número total de camadas a ser confeccionado durante o processo de construção. Durante este passo no processo de preparação, se requerido, o modelo pode facilmente ser alterado na sua dimensão. Uma vez orientadas, as camadas são então apoiadas. A estrutura de apoio é requerida para segurar o objeto no lugar, na plataforma do elevador. As estruturas de apoio são basicamente tecidos finos.

O terceiro passo envolve a definição dos parâmetros operacionais para o equipamento. Estes parâmetros incluem: espessura da camada construída (~0,15 mm), compensação na contração do fotopolímero para aumentar a precisão dimensional do objeto, parâmetros específicos do polímero (por exemplo, profundidade de absorção), tempo de ajuste entre camadas e velocidade de varredura. O passo final, secionamento do objeto, envolve a execução do programa que utiliza um sofisticado algoritmo para secionar o arquivo .STL em camadas com espessuras finas. Durante este processo, vários outros arquivos são criados para serem utilizados como instruções operacionais para o equipamento.

2.2.1.3 – Ajuste e Construção

A terceira etapa do processo de estereolitografia envolve a início e ajuste para construir o objeto. Primeiramente, para iniciar o processo de construção, os lasers mais antigos precisavam ser pré aquecidos por aproximadamente 15 minutos. O tempo requerido permite ao laser estabilizar e alcançar a máxima capacidade de potência de saída. Durante este período de pré aquecimento três tarefas são executadas: transferência dos arquivos do secionamento e operacionais da estação de trabalho para o computador de controle do equipamento, abaixando a plataforma no tanque e ajustando o nível da espessura do fotopolímero. O processo de construção do equipamento SLA é agora ativado pelo operador que inicia a confecção do modelo pelo deslocamento do feixe laser focalizado sobre a superfície do fotopolímero no tanque.

O laser desenha a primeira camada, que adere na plataforma. Uma vez a camada curada pelo laser, o elevador imerge o objeto abaixo da superfície da resina líquida, a plataforma então se ajusta para a próxima camada. O fotopolímero líquido então se assenta por um curto período de tempo (20 segundos) e o processo de cura a laser é repetido. O laser não somente cura cada nova camada de resina, mas também cura a camada acima e abaixo e, assim, tornando-as ligadas. Este processo é repetido até que todas as camadas tenham sido desenhadas para formar o objeto tridimensional.

2.2.1.4 – Pós-processamento

Na etapa final, o pós-processamento envolve limpeza, cura ultravioleta e finalização do objeto. Primeiro, o objeto é levantado do tanque e a resina líquida é drenada. O objeto e a plataforma são então removido da câmara do processo e a resina líquida é removida com um solvente auxiliado por um limpador ultra-sônico. O objeto é então removido da plataforma e a estrutura de apoio retirada do objeto. Assim que a estrutura de apoio é removida, a peça é enxaguada em água para remover o solvente e qualquer partícula residual que está agarrada ao modelo. O tratamento de pós-cura é o próximo passo. O objeto é colocado dentro do aparato de pós-cura onde fica sob exposição à baixa intensidade de luz ultravioleta para curar qualquer líquido remanescente e, aumentar a resistência do objeto. A pós-cura é requerida quando o modelo está entre 85 e 90% curado pelo laser ultravioleta de SLA. A peça curada pode ser finalizada com outras técnicas de acabamento, tais como, polimento, jateamento, pintura e outras mais que podem ser aplicadas.

2.2.3 - Áreas de Aplicação da Estereolitografia

As indústrias de médio e grande porte têm mantido a sua liderança no uso dos sistemas de fabricação de protótipos como ferramenta auxiliar do processo de desenvolvimento de produtos. As empresas de serviços permitiram a disseminação do uso da tecnologia por uma gama variada de indústrias que vão desde as indústrias subsidiárias dos setores automotivo e aeroespacial, utilizadores tradicionais da tecnologia, até às indústrias dos setores biomédicos, “design” industrial e de arquitetura (Figura 2.3). Como exemplo da aplicação da prototipagem rápida, considere-se o conceito inicial do “design” de um novo modelo do motor de um automóvel (Figura 2.4). Antigamente, era construída, por artificios habilidosos, uma maquete em madeira semelhante ao modelo que se pretendia fabricar. Uma maquete completa do motor demorava aproximadamente oito meses a ser produzida. Com o surgimento da Estereolitografia, tornou-se possível a construção do protótipo do motor inteiro, num tempo muito inferior com os custos associados bastante inferiores, com uma redução nos tempos de entrega e nos custos de produção na ordem dos 80% .

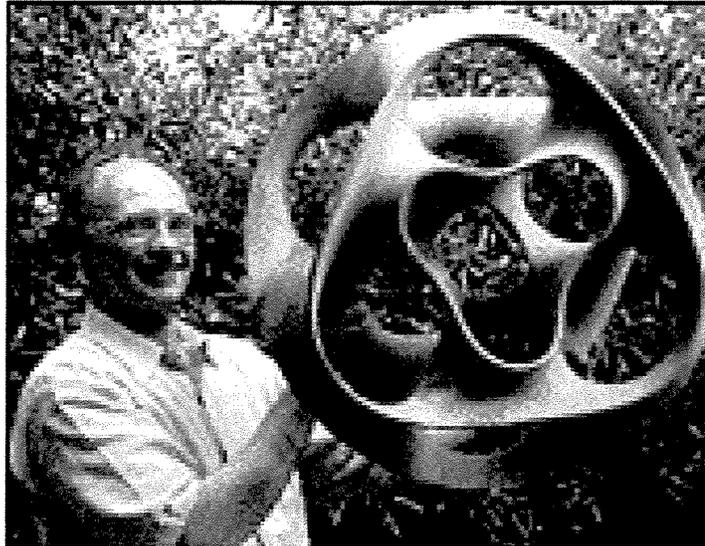


Figura 2.3 – Modelos para arquitetura e obras de arte.

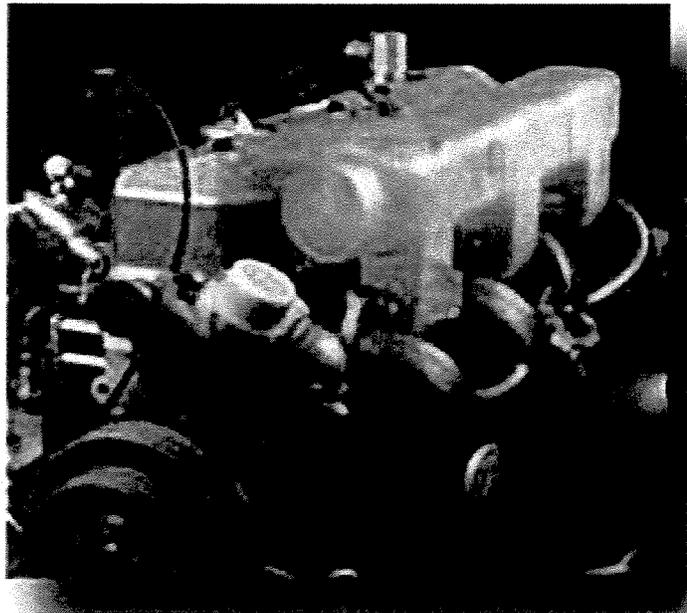


Figura 2.4 – Modelos conceituais e funcionais que permitem a verificação, montagem e análise de um desenho.

Detalhes muito pequenos são fabricados apenas por processos que envolvam grande precisão e automatização dos mesmos, por isso há um grande número de pesquisas voltadas para a tecnologia e prototipagem rápida (Figura 2.5). Além disto, a estereolitografia atua na área médica para o desenvolvimento e criação de próteses ortopédicas substitutivas, modelos anatômicos (Figura 2.6) [<http://www.medicalmodeling.com/mainframe.html>].



Figura 2.5 – Pré-séries na produção de pequenos lotes em plástico e metal.

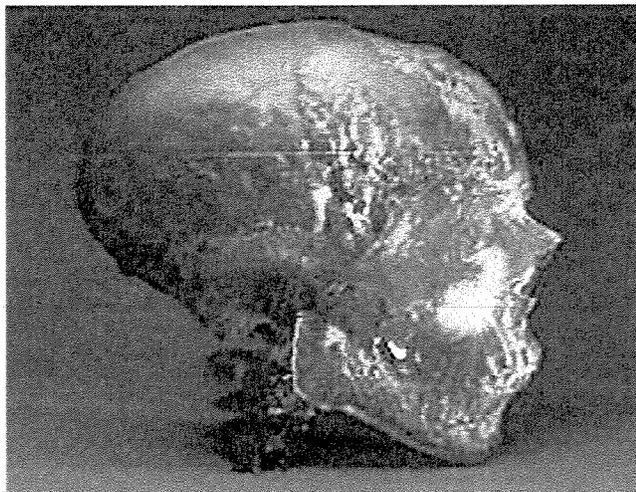


Figura 2.6 – Criação de modelos anatômicos.

As técnicas de prototipagem rápida podem ser aplicadas às mais diversas áreas tais como, automotiva, aeronáutica, marketing, restaurações, educação, paleontologia e arquitetura. A Figura 2.7 seguinte ilustra como estas técnicas têm sido utilizadas nos EUA:

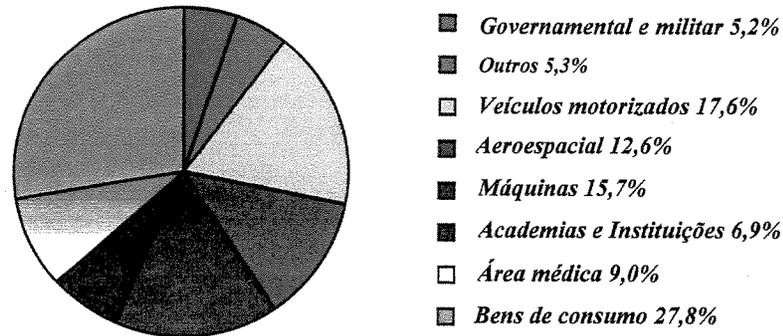


Figura 2.7 – Aplicações de prototipagem rápida em diferentes áreas [Wohlers, 1998].

2.3 – Tendências Futuras

Os fabricantes de equipamentos na indústria de prototipagem rápida oferecem uma variada gama de máquinas e processos. O mercado destes equipamentos parece estar seccionado em duas categorias distintas: concepção de modelos e sistemas industriais. Novos sistemas e conceitos estão aparecendo continuamente. Os fabricantes, em constante adaptação ao mercado, tentam agora fornecer equipamentos para ferramentas e materiais específicos. Os custos de manutenção das máquinas de prototipagem rápida podem ser consideráveis. À medida que a indústria se torna mais rentável, alguns fabricantes de equipamentos gostariam de poder abandonar a parte de manutenção e passar este serviço para terceiros. Para objetos moderadamente complexos, máquinas com controladores numéricos (NC) podem ser eficientes, em hardware e software, para programar as trajetórias das ferramentas e realizar usinagem a alta velocidade de peças que requeiram pouco acabamento. Para objetos bastante complexos, os sistemas de prototipagem rápida podem ser, para a fabricação dessa peça, menos dispendiosos e menos morosos.

No futuro são esperadas grandes capacidades dos sistemas de prototipagem rápida. As novas máquinas de prototipagem rápida serão mais capazes à medida que são incorporados melhores controladores. A complexidade do funcionamento do processo não recairá somente nas mãos do operador. Mesmo equipamentos de baixa produção irão requerer menor intervenção por parte do operador. Refira-se que, se uma companhia produtora de equipamentos não tornar obsoletos os seus produtos através da introdução de novos sistemas, outras o farão. Maiores taxas de construção têm sido demonstradas em algumas máquinas de produção de modelos; contudo, estes sistemas não permitem acomodar as dimensões, materiais ou precisão requerida para a construção de modelos típicos da indústria de prototipagem rápida.

2.3.1 - Empresas da Indústria de Prototipagem Rápida

Milhares de exemplos de implementações da tecnologia de prototipagem rápida têm sido demonstrados. Contudo, um amplo número de aplicações ainda não experimentadas, desde a concepção à manufatura, vem instigando a imaginação daqueles que lidam com este processo. Investigações da ciência médica desenvolveram aplicações, desde implantes a auxiliares de pré-cirurgia. Estes processos estão ganhando o reconhecimento internacional em instituições de ensino da medicina e podem mesmo vir a revolucionar os mais difíceis procedimentos médicos. Pelo mundo todo, muitas universidades de engenharia e de “design” industrial ensinam os processos de prototipagem rápida e chegam mesmo a ter os seus próprios laboratórios. O verdadeiro crescimento na prototipagem rápida dependerá da inovação. Esta poderá vir de um pequeno pacote informático com incrível precisão, preço e velocidade. A inovação poderá vir ainda do melhoramento das taxas de deposição, menores custos dos equipamentos, ou da combinação dos dois. Em qualquer dos casos, serão conseguidos avanços. A indústria em geral direciona os seus esforços na divulgação e educação do público. Isso irá demonstrar aos potenciais fabricantes e aos designers, os benefícios da tecnologia de prototipagem rápida, do processo e das suas aplicações. Os sistemas existentes irão continuamente competir com as tecnologias emergentes de prototipagem rápida, possivelmente pelo mesmo segmento de mercado. O efeito poderá ser a redução dos preços dos equipamentos. Isso será uma boa notícia para aquelas companhias que tinham dificuldades em justificar a compra de um equipamento de prototipagem rápida.

2.3.2 – Materiais de Prototipagem Rápida

Tem havido um contínuo aumento na disponibilidade de melhores materiais para a indústria de prototipagem rápida. O material certo tem um papel fundamental no sucesso da implementação deste tipo de tecnologia a uma determinada aplicação. Esta indústria requer novos materiais que coincidam com as propriedades e características dos produtos finais. Esta é uma área de desenvolvimento lento que vai sofrendo um gradual aumento. A indústria está necessitando fortemente de modelos produzidos por prototipagem rápida. Espera-se que, cada vez mais, os modelos traduzam a forma exata e as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Com esse fim, os fabricantes de equipamentos esforçam-se para desenvolver novos materiais e melhores parâmetros processuais. Muitos fornecedores esperam que o mercado de fornecimento de materiais para a indústria de prototipagem rápida cresça para se envolverem. O que se espera é um emergente número de fornecedores independentes de materiais. A indústria pode esperar grandes desenvolvimentos em sistemas de prototipagem rápida que ofereçam materiais diferentes ou melhorados nos próximos cinco a dez anos. Peças metálicas serão produzidas em maior número, à medida que a indústria desenvolve métodos diretos e indiretos de prototipagem rápida de fabricação de componentes metálicos. Os protótipos realizados em plástico continuarão a apresentar melhoramentos ao nível da durabilidade e do acabamento superficial. A disponibilidade de materiais mais flexíveis continuará a aumentar. Espera-se ainda que os materiais compósitos satisfaçam cada vez mais as aplicações de prototipagem rápida.

2.3.3 – Software de Projeto e Processo de Prototipagem Rápida

O software de projeto e processo é uma ferramenta que auxilia no projeto de produtos e ferramentas para aplicações específicas de prototipagem rápida. Muitas companhias dedicam bastante importância à escolha do sistema CAD e à sua aplicação à prototipagem rápida. Alguns programas CAD utilizavam para a criação de superfícies e modelos 3D informação digitalizada, o que pode ser uma dificuldade para o software. Estes tipo de sistemas tendem a ter uma geração de modelo lenta. Um ponto em que se está de acordo é na necessidade de existir uma considerável experiência para produzir modelos CAD aceitáveis para prototipagem rápida.

Enquanto existem diversos softwares de CAM, para prototipagem rápida poucos sistemas foram desenvolvidos. Os softwares de CAD baseados no sistema operacional Windows NT vieram baixar significativamente os custos e as barreiras à utilização de CAD. A experiência adquirida usando a velocidade, resolução e precisão, e em simultâneo com a modelação CAD, será fundamental para a exploração das capacidades dos sistemas industriais de prototipagem rápida. Continuará a existir o interesse na prototipagem virtual como alternativa à prototipagem física.

2.3.4 – Educação para a Indústria de Prototipagem Rápida

Num passado recente, alguns artigos sobre a prototipagem rápida saíram em publicações largamente divulgadas, como a revista Times ou a Fortune, o que permitiu divulgar informação sobre estas tecnologias ao grande público. A indústria de prototipagem rápida necessita de melhor educar a comunidade de projetistas sobre as capacidades desta tecnologia. Não se podem compreender inteiramente um determinado processo de prototipagem rápida e a tecnologia associada num curto espaço de tempo. A educação dos engenheiros da produção e dos projetistas sobre a tecnologia de prototipagem rápida envolve assistir conferências e seminários e leitura das últimas publicações. As publicações servem como ferramentas de aprendizagem, mas dado que as alterações acontecem muito rapidamente, a informação que estas trazem pode tornar-se obsoleta. É esperado que seja mais fácil a atualização eletrônica dos bancos de dados, tais como CD-ROMs, páginas da internet, pelo que estes tenderão a substituir as publicações e a ser o primeiro veículo de transporte de informação sobre as tecnologias de prototipagem rápida.

Os cursos superiores de engenharia vêm sendo atualizados com informação sobre a prototipagem rápida e os assuntos com esta relacionada. Para possibilitar a implementação da engenharia simultânea, a prototipagem rápida passará, eventualmente, a ser uma etapa fundamental de projeto e produção dos componentes a fabricar. É também esperado que as escolas profissionais promovam e treinem operadores de equipamentos de prototipagem rápida. Toda a filosofia relacionada com as novas técnicas de construção de protótipos trouxe uma nova cultura de projeto e produção aos mercados mundiais.

Capítulo 3

Laser: a Ferramenta que é Pura Energia

3.1 – História do Laser

Quem já não assistiu a um filme antigo de ficção científica, com seres intergalácticos empunhando armas a laser, que tinham o poder de desintegrar pessoas e tudo que vissem pela frente ? Por muito tempo essa era a imagem que nos vinha à mente quando se falava em laser. Nos anos 60, um seriado norte-americano famoso – o Jornada nas Estrelas – nos dava uma outra visão sobre a aplicação dessa tecnologia: o médico da nave fazia cirurgia sem cortar o paciente. Hoje já sabemos que o laser não desintegra nada, mas pode cortar chapas de aço, tecidos e até soldar peças e componentes. Na área médica o laser é empregado em várias frentes, superando em muito as maravilhas que outrora víamos com certo escárnio e incredulidade no cinema e na TV.

Num curto artigo em 1916 em Zurique, e reimpresso depois na *Physikalische Zeitschrift* em 1917, Einstein estudava sobre o equilíbrio entre a emissão estimulada e a emissão espontânea na radiação do corpo negro, e precisava as características que distinguem estes dois processos quânticos. Historicamente, Einstein em 1917 apresentou pela primeira vez os conceitos de emissão estimulada, ou seja, um feixe de luz com energia específica podiam estimular determinados elétrons do átomo e emitir radiação igual à da radiação incidente. Quinze anos antes Max Planck tinha demonstrado que a frequência de uma radiação era função da energia que podia existir entre um estado excitado de energia E_1 e um outro estado de energia E_0 , inferior. Quando um sistema quântico passa de um estado a outro, emite espontaneamente um fóton de energia $h \cdot \nu = E_1 - E_0$ (sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação).

O fenômeno é reversível, e o sistema quântico pode passar do estado fundamental ao estado excitado: mas, nesse caso, há absorção de energia. Esta emissão de um fóton, normalmente espontânea, pode em certas circunstâncias ser estimulada, nomeadamente por meio de um outro fóton com a mesma frequência; era isso que o memorial de Einstein demonstrava. Nesse caso obtém-se dois fótons cujas ondas associadas estão em fase; esta característica põe em evidência as propriedades amplificadores deste mecanismo. [Souza, 1999]

Em 1953 – 54, Weber, Prokhorov, Basov (Prêmio Nobel de física 1964) e Townes, propuseram independentemente a utilização de emissão estimulada na amplificação de microondas. Este aparelho foi batizado com o nome de maser (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Em 1958, Shalov e Townes sugeriram que os princípios básicos empregados na amplificação de microondas poderiam ser aplicados para amplificar a luz.

No verão de 1960, Maiman fez com que a humanidade visse a primeira demonstração de uma nova espécie de luz, que, de um lado tão concentrada e tão poderosa que podia produzir densidade de potência tão intensa como as da superfície do sol e ao mesmo tempo, controlada com precisão. Maiman operou pela primeira vez um laser de rubi, e o denominou de “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” (amplificação da luz por emissão estimulada de radiação), que ficou popularmente conhecida pelo seu ‘apelido’, formado pelas iniciais do seu nome. Em 1961, o norte-americano Javan produziu um tipo de luz contínua com gases (hélio-neônio). Desta época para frente intensificaram-se o estudo e a tentativa de produzir o laser com vários tipos de gases e materiais sólidos. O laser evoluiu muito desde aquela época, principalmente após a década de 70. Em termos simples o laser é um instrumento que é capaz de transformar energia incoerente (dispersa) em energia coerente (concentrada). Mas sua aplicação depende do tipo de laser (pode ser de estado sólido, líquido ou gasoso) e das suas propriedades (comprimento de onda, energia e duração temporal). Historicamente, no Brasil os primeiros grupos a utilizarem o laser foram os físicos, com fins puramente acadêmicos. O primeiro registro de trabalho experimental com laser foi na UFRGS numa dissertação de mestrado em 1971 sob o título “*Construção de um laser de HeNe e uso para detenção do Efeito Faraday*”, J. H. Nicola.

3.2 - Radiação Eletromagnética

Para melhor entender a originalidade própria do laser enquanto fonte luminosa e como ferramenta para o nosso trabalho, será útil recordar algumas definições e propriedades elementares da radiação eletromagnética. A luz emitida pelo laser é radiação eletromagnética. A palavra luz é empregada em um sentido de extensão, incluindo do infravermelho ao ultravioleta, bem como a luz visível. A palavra radiação poderá ser compreendida como energia radiante e é interpretada como representando as oscilações do campo eletromagnético; a frequência dessa onda eletromagnética é a frequência ν dessas oscilações. A característica essencial de tal onda é propagar-se sem atenuação no vácuo; sua velocidade de propagação é uma constante universal denominada “velocidade da luz”, representada por $c = 3.10^8 m/s$. A distância que separa duas cristas consecutivas de onda denomina-se comprimento de onda λ . Consequentemente, entre frequência e comprimento de onda no vácuo existe uma relação:

$$\lambda = c / \nu \quad (3.1)$$

de acordo com a Eq. (3.1), o comprimento de onda diminui com o aumento da frequência.

3.2.1. – Hipóteses de Maxwell

A propagação das ondas eletromagnéticas é dirigida por um conjunto de leis cuja expressão constitui um sistema de equações denominada Equações de Maxwell. Considerando que na indução eletromagnética um corpo magnético variável induz uma força eletromotriz, o que é característico de um campo elétrico, o físico escocês Maxwell (1831-1879) desenvolveu uma técnica matemática, na qual generalizou esses princípios e apresentou as seguintes hipóteses:

- 1) “um campo magnético variável é equivalente, nos seus efeitos, a um campo elétrico”
e, inversamente,
- 2) “um campo elétrico variável é equivalente, nos seus efeitos, a um campo magnético”.

A verificação exemplar de sua teoria só foi possível quando se considerou um novo tipo de onda, as chamadas ondas eletromagnéticas. Estas ondas surgem como consequência de dois efeitos: um campo magnético variável produz um campo elétrico, e um campo elétrico variável produz um campo magnético. Esses dois campos em constantes e recíprocas induções propagam-se pelo espaço.

3.2.2 - Ondas Eletromagnéticas

A radiação eletromagnética tem natureza ondulatória. As ondas constituem da vibração de campos elétricos e magnéticos. No estudo das ondas, verificou-se que elas ocorrem quando uma perturbação originada em uma região pode ser reproduzida nas regiões adjacentes em um instante posterior. De acordo com Maxwell, se em um ponto P (Fig. 3.1) produzirmos um campo elétrico variável \vec{E} , ele induzirá um campo magnético \vec{H} variável com o tempo e com a distância ao ponto P . Além disso, o vetor \vec{H} variável induzirá um vetor \vec{E} , que também varia com o tempo e com a distância do campo magnético variável. Essa indução recíproca de campos magnéticos e elétricos, variáveis com o tempo e com a distância, torna possível a propagação dessa sequência de indução através do espaço [Ramalho, 1993].

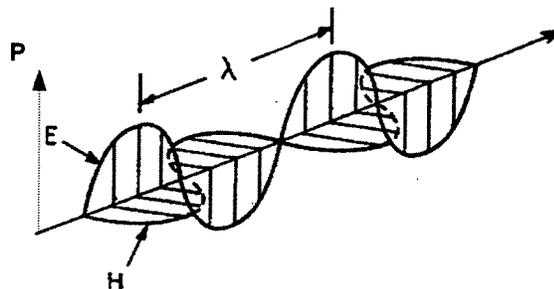


Figura 3.1 – As ondas eletromagnéticas correspondem à propagação no espaço de campos elétricos e magnéticos variáveis.

Portanto, uma perturbação elétrica no ponto P , devido à oscilação de cargas elétricas, por exemplo, se propaga a pontos distantes através da mútua formação de campos elétricos e magnéticos variáveis. Maxwell estabeleceu equações para a propagação dessa perturbação mostrando que ela apresentava todas as características de uma onda: refletindo, refratando, difratando e interferindo. Por isso, denominou-as ondas ou radiações eletromagnéticas. Mais tarde verificou-se que as ondas eletromagnéticas poderiam ser polarizadas e que, portanto, eram ondas transversais. A polarização é um fenômeno ondulatório característico das ondas transversais como as ondas luminosas. Por esse fenômeno a luz natural, cujas ondas vibram em todas as direções, pode ser transformada numa onda polarizada, na qual as ondas apresentam um único plano de vibração. Nesta seção examinaremos somente as ondas planas, isto é, ondas eletromagnéticas linearmente polarizadas.

As ondas eletromagnéticas são caracterizadas por um campo elétrico e um campo magnético, perpendiculares um ao outro e ambos perpendiculares a direção de propagação. Em um ponto particular do feixe de luz, o vetor elétrico \vec{E} oscilará juntamente a uma linha no plano perpendicular a direção de propagação. Este é o caso da polarização linear. A luz não polarizada, por outro lado, contém muitos vetores do campo elétrico orientados e todos em direções perpendiculares a direção de propagação. [Ready, 1978]

Como foi dito, a distância espacial dentro da qual as ondas executam uma completa oscilação é chamado comprimento de onda da radiação (característica particular de cada tipo de laser), e o inverso do período temporal de uma oscilação completa resulta a frequência ν em ciclos por segundo, usualmente denotado em Hertz. A onda que propaga através do meio tem uma velocidade característica. Maxwell demonstrou que a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética, no vácuo, é dada:

$$c = \sqrt{\frac{1}{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} \quad (3.2)$$

onde ϵ_0 e μ_0 são, respectivamente, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo.

Em unidades do SI:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} \text{ e } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}, \text{ obtendo-se na expressão anterior:}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

igual ao valor da velocidade da luz no vácuo. Maxwell supôs que este resultado não seria simples coincidência e que a luz deveria ser uma onda eletromagnética.

3.3 – Princípios Básicos do Laser

Se adicionarmos energia a um átomo por meio de aquecimento, choque ou radiação, os elétrons giram mais depressa e ampliam as suas órbitas. Como é da natureza dos elétrons, eles executam saltos quânticos e de acordo com belas fórmulas [Khan,1950]. Os elétrons que gravitam em torno do núcleo de um átomo podem ocupar diferente posições bem conhecidas (Figura 3.2). A passagem de um elétron de uma posição para outra mais afastada do núcleo corresponde a um aumento de energia interna do átomo. Denomina-se estado fundamental o estado que corresponde à mínima energia. Os outros estados, de energia superior à do estado fundamental, são estados “excitados” [Harry,1974].

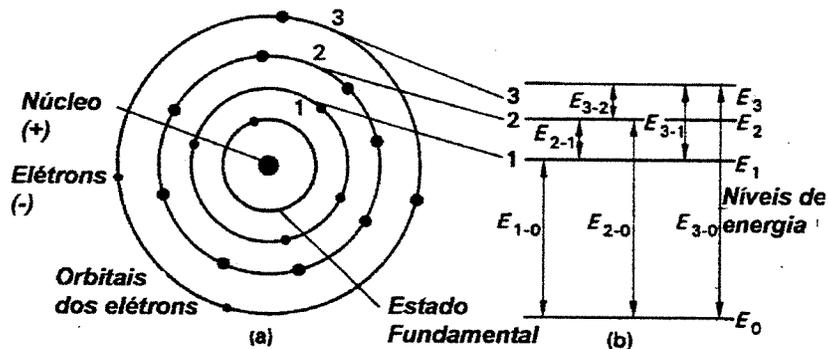


Figura 3.2 – Relação dos níveis de transição de energias nas órbitas eletrônicas:

(a) núcleo e elétrons orbitando; (b) diagrama de nível de energia.

Absorção: a passagem do estado fundamental para o estado excitado (ou de um estado excitado para outro, de energia superior) realiza-se pela absorção de uma energia exterior ao átomo. Essa energia de excitação pode ser cinética (choque de partículas, de átomos, de moléculas) ou radiação eletromagnética. Um fóton, dessa radiação, idêntica à diferença entre as energias dos dois níveis do átomo, pode interagir com o átomo. Sabe-se que a energia transportada por um fóton é dada por:

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.3)$$

onde ν é a frequência da radiação eletromagnética associada a esse fóton, λ é o comprimento de onda e h é a constante de Planck ($h = 6,62 \times 10^{-34}$ joules x segundo).

A absorção de energia eletromagnética por um átomo (ou íon, ou uma molécula) obedece, portanto, à relação $E_1 - E_0 = h \cdot \nu$, onde E_0 é o nível de energia inicial do átomo e $E_1 > E_0$ é o nível a que ele é conduzido por absorção do fóton de frequência ν . Assim, o fóton desaparecerá e o átomo passará para seu estado de energia mais elevada. Esse processo, bem conhecido, é denominado absorção. De acordo com a Eq. (3.3) a energia $E_1 - E_0$ associada com a transição, aumenta quando o comprimento de onda diminui.

Emissão espontânea: o átomo está no seu estado de energia mais elevada e nenhuma radiação está presente. Após um certo tempo, que depende do átomo considerado, o átomo se move, espontaneamente, para o estado de energia mais baixa, emitindo um fóton de energia $h \cdot \nu$. Esse processo que nos é familiar é denominado emissão espontânea, porque não é desencadeado por qualquer influência externa. A luz de um filamento incandescente de uma lâmpada comum é gerada desta forma e emite radiação em vários comprimentos de onda correspondentes a um largo número de transições eletrônicas que ocorrem simultaneamente entre diferentes níveis de energia. A energia é absorvida pela transição de um elétron de um nível para outro, e esta é reirradiada espontaneamente em frequências correspondente a mudança no nível de energia.

Emissão estimulada: o fenômeno de emissão estimulada, descoberto teoricamente por Einstein, corresponde, como na emissão espontânea, à liberação de um fóton por transição de um átomo excitado a um nível inferior de energia. A frequência da radiação é sempre dada pela relação $E_1 - E_0 = h \cdot \nu$. Mas tal emissão já não é mais espontânea. Ela é provocada pela chegada de um outro fóton, de energia igual aquela passível de ser liberada pelo átomo que retorna ao nível inferior. Em outras palavras, o fóton “indutor” deve ter a mesma frequência que o fóton cuja emissão ele vai induzir. Essa emissão estimulada possui propriedades notáveis: as radiações induzidas e indutoras tem a mesma energia, a mesma fase, a mesma direção e a mesma polarização. Portanto, não existe qualquer discriminação física possível entre o fóton indutor e o fóton induzido, e tudo ocorre como se houvesse uma verdadeira “Amplificação de luz por emissão estimulada de radiação”. Que explica portanto o termo “LASER”. [Maillet,1987]. A Figura 3.3 representa a emissão estimulada de um fóton por um único átomo [Halliday,1995].

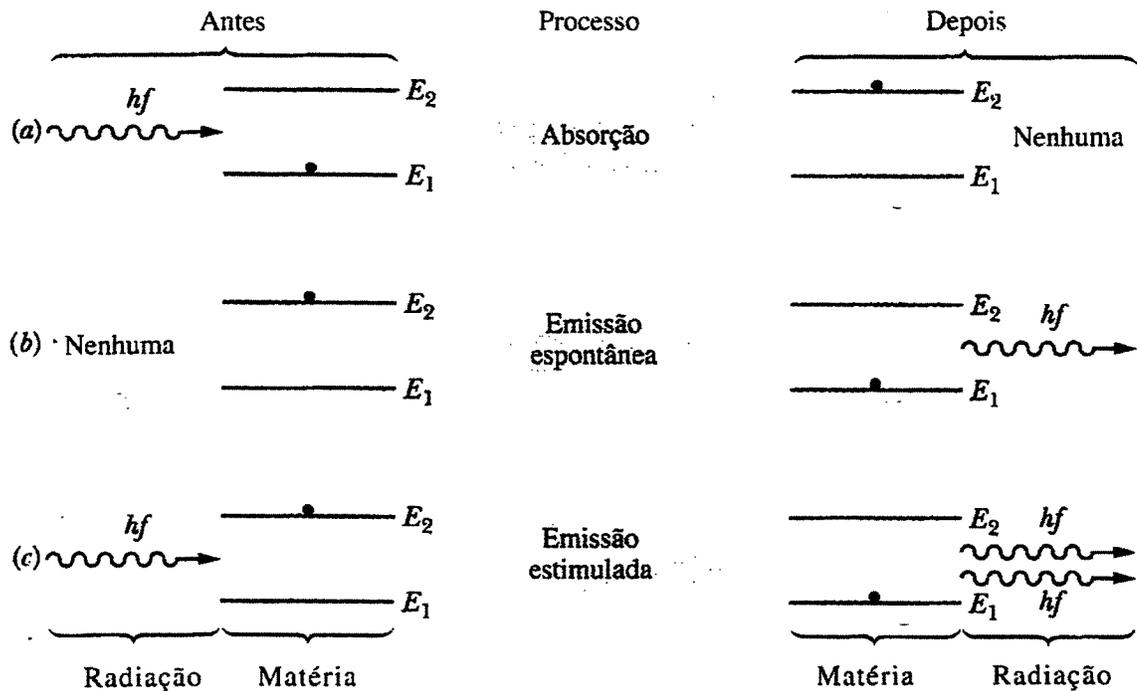


Figura 3.3 – Interação da matéria com a radiação nos processos de (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada. E este ultimo processo que possibilita a operação de um laser.

A Figura 3.3 representa a emissão estimulada de um fóton por um único átomo. No caso usual, porém, muitos átomos estão presentes. Dado um grande número de átomos, em equilíbrio numa certa temperatura T , podemos indagar quantos átomos estão no nível E_1 e quantos átomos estão no nível E_2 . Boltzmann mostrou que o número n_x de átomos em qualquer nível cuja energia é E_x é dado por:

$$n_x = C \cdot e^{-E_x / k \cdot T} \quad (3.4)$$

onde C é uma constante e k a constante de Boltzmann. A grandeza $k \cdot T$ é a energia média de agitação de um átomo na temperatura T . Quanto mais elevada for a temperatura maior será o número de átomos “bombeados para cima” pela agitação térmica (isto é, pelas oscilações atômicas) para o nível E_x . Aplicando a equação (3.4) aos dois níveis de energia e dividindo os resultados obtidos, a constante C se cancela e encontramos, para a razão entre o número de átomos no nível superior e o número de átomos no nível inferior, a seguinte expressão:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-(E_2 - E_1) / k \cdot T} \quad (3.5)$$

A Figura 3.4a ilustra esta situação. Como $E_2 > E_1$, a razão n_2 / n_1 será sempre menor que a unidade, ou seja, o número de átomos no nível de energia mais elevado será sempre menor que do que o número de átomos no nível de energia mais baixo. Novamente, esse é o resultado previsto, supondo que as populações nos níveis sejam determinadas exclusivamente pela ação da agitação térmica [Halliday, 1995].

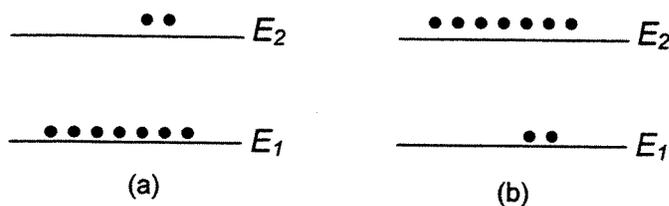


Figura 3.4 – (a) Distribuição de átomos entre dois níveis, devido a agitação térmica;
 (b) População invertida, obtida por técnicas especiais.

Fazendo-se incidir sobre os átomos da Figura 3.4b fótons de energia $E_1 - E_0$, alguns fótons desaparecerão pelo processo de absorção e outros serão gerados pelos dois processos de emissão. Contudo, o efeito resultante, por força dos números, será a absorção. Para produzirmos um laser devemos gerar fótons e não absorvê-los. Para gerar a luz de um laser devemos ter uma situação em que haja predominância da emissão estimulada. A única forma de conseguir isto é ter mais átomos no nível superior do que no inferior, como mostra a Figura 3.4b.

3.4 - Como Funciona o Laser

Para se ter uma idéia básica do funcionamento do laser é recomendável que se recorra as idéias que se tem a respeito da natureza da luz, expostas anteriormente. É quase que óbvio para nós, que dentre os sentidos do homem, a visão é um dos mais importantes. A relação entre a visão e o nascer ou por do sol é provavelmente uma das mais importantes deduções feitas pelo homem. As teorias antigas defendida pelos Gregos é que os objetos emitiam alguma espécie de matéria que era coletada pelo olho dando a sensação de visão. Com o advento da ciência experimental no século XVII, essas teorias foram abandonadas e o desenvolvimento de duas teorias de emissão apareceram: eram as teorias corpusculares de Newton e a teoria de onda de Huygens. Esta última, informava a humanidade sobre fenômenos de reflexão, refração e posteriormente polarização da luz. Foi então que Maxwell propôs que a luz fosse um exemplo daquilo que passou a ser chamado por ele de radiação eletromagnética. Para o físico, a onda é especificada por quatro importantes quantidades: velocidade c , frequência ν , comprimento de onda de λ e amplitude.

De um modo geral o laser é uma fonte de radiação eletromagnética na qual um fóton emitido por um átomo excitado é levado a extrair energia dos átomos excitados, criando com isto outros fótons e aumentando assim a amplitude do campo eletromagnético original. Portanto é preciso dispor de um grande número de átomos excitados passíveis de serem estimulados. Para que um laser possa funcionar, devem ser satisfeita, simultaneamente, três condições fundamentais.

Em primeiro lugar, é necessário dispor de um meio ativo, ou seja, de uma população de átomos, moléculas ou íons que emitam radiação no espectro. O meio ativo pode ser constituído de material sólido, líquido, gasoso ou semiconductor, que possui uma estrutura apropriada de níveis de energia discretos que se excitam facilmente e possuem a capacidade de armazenar a energia recebida do exterior. Os níveis de energia mais baixos são os mais povoados, ao contrário dos níveis de energia superiores. O comprimento de onda emitido pelo laser é função da energia dos níveis em que os elétrons são estimulados. Como exemplo simples, representados na Figura 3.5, para o comprimento de ondas longas, os elétrons a saltarem na emissão estimulada são os da terceira camada para a quarta [Khan, 1950]. Como as camadas exteriores estão mais afastadas uma da outra do que as interiores, aparecem ondas longas, ondas estas, que os nossos sentidos percebem como vermelho (embaixo). Somente depois de maiores acréscimos de energia, comprimentos de onda mais curtos, se soltam os elétrons da segunda camada, produzindo ondas mais curtas que nos parecem azuis (meio). Para se fazer saltar elétrons da primeira camada, vizinha ao núcleo, irradiando as curtíssimas ondas ultravioletas, uma quantidade maior de energia deve ser suprida ao meio ativo.



Figura 3.5 – Após a introdução de radiação, os elétrons dão saltos, começando em grupos pela parte externa, e assim emitem raios de oscilações cada vez mais curtas.

Em segundo lugar, para que haja luz laser é preciso que os elétrons passem de um nível superior de energia para um nível inferior. Para que ele se torne mais frequente é preciso inverter a população. É preciso povoar os níveis de energia superiores em detrimento dos níveis mais baixos. A Figura 3.6 mostra esquematicamente como se pode estabelecer uma inversão de população no material do laser, de modo a provocar a sua ação. Inicia-se o processo com os átomos do material, essencialmente, no estado fundamental E_1 . A seguir fornecemos energia ao sistema pelo processo de bombeamento, que transforma o meio ativo em meio amplificador de radiação. Esse bombeamento pode ser óptico (aplicados a materiais cristalinos, vítreos, líquidos, gasosos ou plásticos), eletrônico (descargas elétricas, feixe de elétrons) ou por injeção de uma corrente intensa (nos lasers a semicondutor). Do estado E_3 , muitos átomos decaem rápido e espontaneamente para o estado E_2 , que deve ser um estado metaestável para que o material possa operar como um laser; isto é, o estado E_2 deve ter uma vida média relativamente longa comparada à emissão espontânea. Se as condições estiverem corretas, o estado E_2 poderá se tornar mais densamente povoado que o estado E_1 e teremos a inversão da população. Então um fóton que possua energia apropriada pode desencadear uma avalanche de eventos de emissão estimulada, do estado E_2 , produzindo assim a luz do laser. Isto quer dizer que a luz é gerada pela realimentação da própria luz, ou seja na presença de um fóton, um determinado meio produz outros fótons, sob certas condições. [Halliday, 1995]

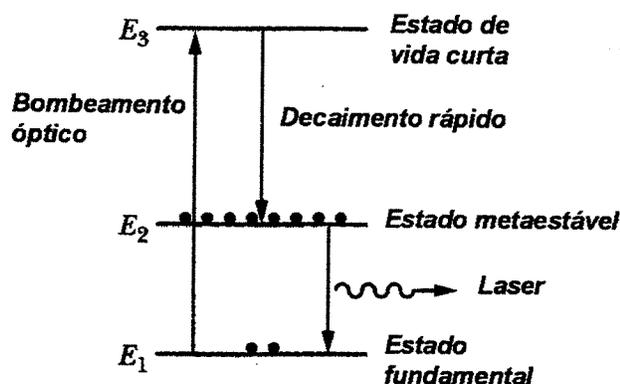


Figura 3.6 – Esquema básico de três níveis de operação de um laser. O estado metaestável E_2 está mais densamente povoado que o estado fundamental E_1 .

Finalmente, na terceira condição para que um laser possa funcionar, é indispensável dispor de uma cavidade óptica para que o sistema composto por esta reação óptica e pelo meio ativo, seja a rede de uma oscilação laser. Quando são alinhados espelhos em paralelo a esse meio estimulado, as ondas eletromagnéticas que se deslocam no sentido do espelho são refletidas de volta ao meio, provocando assim um alinhamento de ondas e resultando numa realimentação nesse sentido. Após centenas de reflexões, todos os fótons estarão alinhados no sentido do eixo dos espelhos. A Figura 3.7 reuni todas as condições e os elementos necessários para o funcionamento do laser.

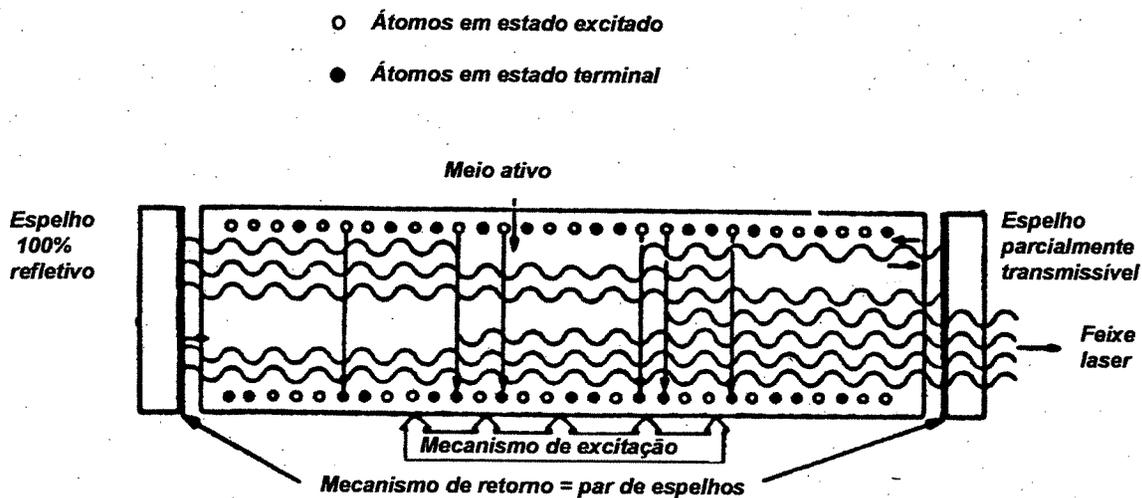


Figura 3.7 – Elementos que compõem um laser.

Inicialmente, nenhuma radiação eletromagnética está presente na cavidade (Figura 3.8a). Por meio de um processo de bombeamento ocorre a inversão da população. A partir daí, a energia recebida deve ser liberada espontaneamente de alguma forma, inclusive na forma de fótons (Figura 3.8b). Logo, se vários átomos estão simultaneamente em um mesmo estado excitado, a emissão coletiva será escalonada no tempo, fenômeno descrito como fluorescência (Figura 3.8c). De qualquer forma, a pequena parte de fótons que tem a direção de propagação perpendicular aos espelhos (Figura 3.8d), permanece na cavidade e, por meio de sucessivas reflexões nos espelhos, pode gerar mais fótons idênticos durante o percurso. Se o ganho deste meio é suficientemente alto, compensando a perda total, ocorre a oscilação (Figura 3.8e). [Charschan, 1972]

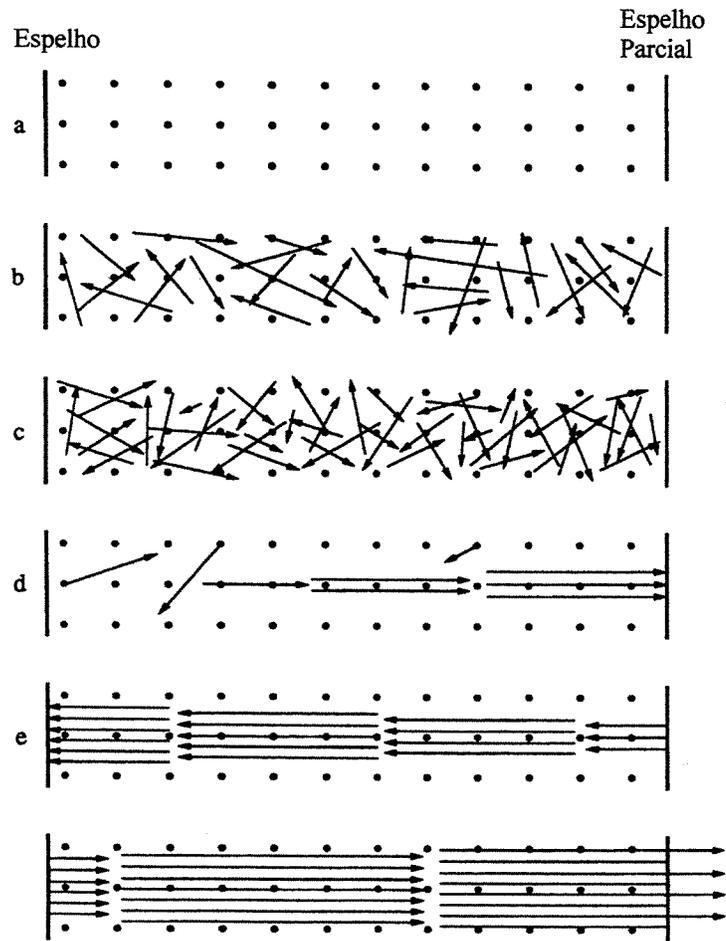


Figura 3.8 – Princípio de funcionamento do laser.

3.5 - O Laser de Rubi: um Exemplo

Exemplifiquemos o funcionamento do laser tomando o laser de rubi como base. O elemento ativo é um cristal de rubi, alumina (Al_2O_3), contendo íons de cromo (Cr^{+++}), de fraca concentração molecular: 0,05%. A transição produz-se entre os níveis 2E e 4A_2 dos íons de cromo (Figura 3.9). O bombeamento óptico obtém-se por meio de uma lâmpada *flash* de Xenônio enrolada em hélice em torno do rubi, na qual descarrega uma bateria de condensadores alimentada sob tensão de alguns quilovolts. A área hachurada indica muitos níveis de energia acumulados próximos um do outro, que formam uma banda de energia [Souza, 1990].

Entre os limites superior e inferior desta banda os átomos de cromo tem um espectro contínuo ao invés de um espectro discreto, característico dos átomos de sólido. Adicionalmente um pouco mais para baixo, o átomo de rubi tem um estado excitado de cerca de 1,8 eV (2E), e o feixe de laser é produzido por átomos saindo deste nível para o estado fundamental (4A_2).

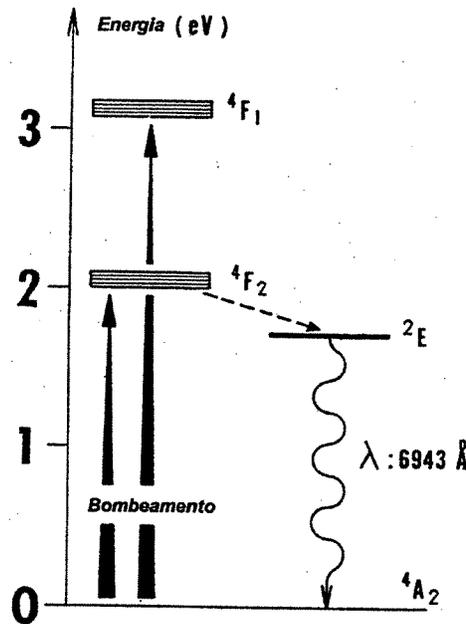


Figura 3.9 – Os níveis de energia do rubi.

Em condições normais, muito mais átomos de cromo estão no estado fundamental do que no estado excitado. Há um tráfego constante de átomos entre os estados, cada átomo agora absorvendo energia e a emitindo, mas, a população real de cada estado, ou seja o número de átomos em cada estado em qualquer instante permanece aproximadamente o mesmo. Nestas condições o rubi não pode ser empregado como amplificador, pois um fóton produzido por um átomo de cromo é absorvido por um dos muitos átomos de cromo uma vez que a maioria está no estado fundamental. Pela amplificação por emissão estimulada, o fóton terá que ter a chance de encontrar outro átomo de cromo, porém no estado excitado. O que ele precisa então é de alguma maneira produzir um inversão de população temporária.

Para isto devemos bombear energia dentro do cristal para elevar átomos do estado mais baixo de energia, para os mais altos; isto é função de *flashtube* ou descargas elétricas. Em alguns milésimos de segundo, os átomos bombeados caem espontaneamente, por isto é necessário um bombeamento rápido e forte. Se for lento, o primeiro átomo cairá antes dos outros serem excitados. O fóton emitido ao se chocar com outro átomo excitado, irá estimular emissão, e dois fótons idênticos sairão, assim sucessivamente, o feixe se forma. No caso do laser de rubi (Figura 3.10), esta emissão estimulada produz-se numa cavidade ressonante constituída por um meio perfeitamente homogêneo terminado por dois espelhos refletores. Estes dois espelhos são prateados, um menos do que o outro, e os fótons emitidos refletem-se entre eles. Uma vez o feixe caminhando em direção paralela ao eixo do tubo, ele irá refletir no espelho do final do tubo e volta, atravessando o cristal de rubi novamente, sendo amplificado ainda mais, tornando-se mais intenso. Aqueles cuja trajetória não é rigorosamente paralela ao eixo dos dois espelhos escapam-se pelas paredes, provocando um aquecimento, havendo a necessidade de um arrefecimento.

Depois de um certo tempo de funcionamento, depois da eliminação dos fótons com trajetórias não paralelas, uma certa quantidade de fótons refletindo na outra extremidade, no espelho de refletividade total, volta ao corpo de rubi, e após amplificado suficientemente, emerge no espelho de saída (espelho semitransparente) produzindo um feixe de luz vermelha, de comprimento de onda de $\lambda = 0,6943 \mu\text{m}$ [Souza, 1990].

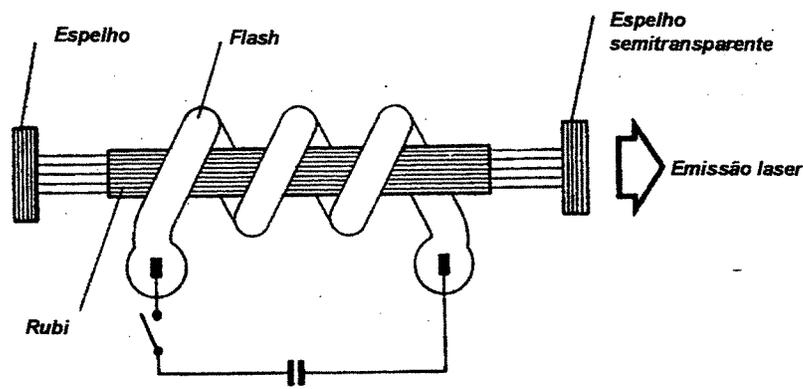


Figura 3.10 – Laser de rubi.

3.6 - Modos de Oscilação Laser

Pode-se mostrar que para uma cavidade óptica formada por dois espelhos, muitos modos de oscilação são possíveis, os quais são divididos em transversais e axiais. Os modos eletromagnéticos transversais *TEM* (*Transverse Eletromagnetic*), definem a distribuição de energia num corte transversal do raio luminoso.

a) Modos Transversais

De um modo geral, um fóton caminhando em ângulo reto com o eixo óptico, não será amplificado para formar o feixe laser, e embora haja o suficiente para sobrepujar as perdas, o ganho será inadequado. Na situação onde a onda viaja um pouco fora do eixo, ela pode zigzaguear entre os espelhos o número suficiente de vezes para produzir um ganho que supere as perdas. Esses modos a que nos referimos são designados (semelhantemente à microonda) por $TEM_{p,q}$. A saída do laser consiste de uma mistura de diferentes modos transversos. Frequentemente encontramos na literatura a notação dos modos $TEM_{p,q}$. Os subscritos p e q especificam o número de vezes que o campo elétrico (ou magnético) varia com os eixos x e y , respectivamente. Para fazer uma idéia do significado físico do $TEM_{p,q}$, vários modelos são apresentados na Figura 3.11. Os modelos são possíveis perfis do feixe laser. O mais comum é o TEM_{00} , chamado modo de unifase ou fundamental. A distribuição da intensidade através da seção do modo TEM_{00} é uma Gaussiana, que abordaremos mais à frente. Outros modos de oscilação ocorrem tais como TEM_{01}^* , TEM_{10} , TEM_{11} , e outros.

Podemos ver, nessas figuras, que o *TEM* é normalmente estabelecido através de dois índices (TEM_{00} , TEM_{10} , e outros), que indicam o número de divisões horizontais e verticais entre as concentrações do feixe. Como regra geral, sabe-se que, quanto maior o número de divisões, maior será a potência fornecida pelo laser; isto implica, porém, numa menor precisão do feixe laser. O *TEM* é função do comprimento de onda do feixe laser, do alinhamento dos espelhos do laser, da curvatura desses espelhos e da distância entre eles, além do diâmetro do tubo onde o feixe laser é gerado [Ready, 1978].

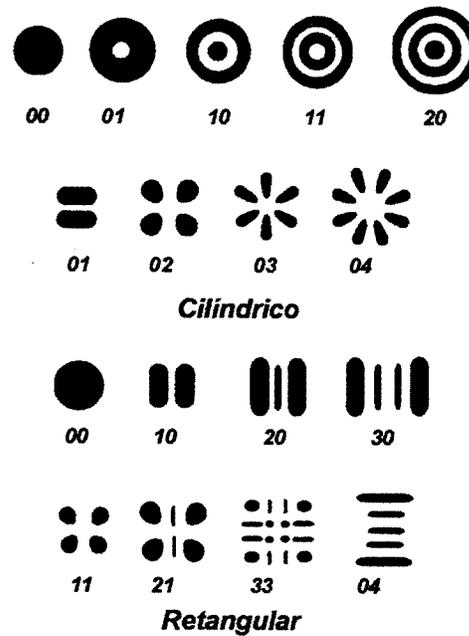


Figura 3.11 – Perfis da distribuição de energia dos modos transversais eletromagnéticos em simetrias cilíndricas.

b) Modos Axiais

Os modos axiais ou longitudinais indicam como os campos elétricos e magnéticos que constituem o feixe laser dentro da cavidade, variam com a coordenada z , ou em geral, com a coordenada espacial na direção de propagação da onda. As ondas formadas no ressonador satisfazem a relação $n \cdot \lambda / 2 = L$ ou $\nu = n \cdot c / 2L$, com n inteiro, c a velocidade da luz, λ o comprimento de onda e L o comprimento da cavidade (entre espelhos, considerados planos). Para exemplificar, suponhamos, com $L = 50 \text{ cm}$ e $\lambda = 0,5 \mu\text{m} \Rightarrow n = 2 \text{ milhões}$. Nota-se que para uma pequena variação de λ , varia-se n . Estes diferentes valores de n diferem modos de oscilação na cavidade chamados modos axiais, cada um deles chamado de $TEM_{p,q,n}$.

3.7 - Propriedades do Laser: Conceitos Básicos

As características dos lasers têm sido extensivamente estudadas por representarem um tipo completamente novo de fonte de luz com propriedades não disponíveis em outros tipos de fontes convencionais de luz. Algumas propriedades importantes do laser, tais como a monocromaticidade, a direcionalidade, a coerência, a intensidade, a focalização e outras são fundamentais quando se quer explorar o laser como uma ferramenta prática. Aqui estaremos concentrados com as propriedades que afetam a aplicação de laser, salientando as características mais importantes.

3.7.1 - Monocromaticidade

O feixe é de uma única cor brilhante que parece ser muito pura. Isto quer dizer que outras cores não estão presentes no feixe devido a frequência em que o feixe do laser se encontra. Esta propriedade pode ser facilmente verificada pela colocação de um prisma no caminho do feixe. No caso da luz branca, tal como a luz solar ou de uma lâmpada eletrônica, a luz após a passagem pelo prisma sofre uma dispersão em várias outras cores do espectro (amarelo, verde, azul, violeta, entre outras). Contudo a separação não ocorre quando o feixe do laser é transmitido através do prisma. Somente um estreito feixe de luz da mesma cor incidida aparecerá do outro lado do prisma. Esta propriedade é chamada monocromaticidade do feixe laser. No espectro eletromagnético podemos observar que quando ocorre oscilação em uma única frequência e em fase, a emissão de luz apresenta uma única cor, caracterizando uma fonte de luz monocromática.

3.7.2 - Direcionalidade

Um feixe do laser só se afasta do paralelismo perfeito em virtude dos efeitos da difração determinados pelo comprimento de onda e pelo diâmetro de saída. A luz proveniente de outras fontes pode ser colimada, isto é, transformada num feixe paralelo, por meio de uma lente ou de um espelho, mas a divergência do feixe é muito maior que a de um laser.

A potência contida em um feixe do laser não propaga em todas as direções, tal como uma fonte de luz convencional, ela propaga dentro de um cone extremamente estreito de acordo com a Figura 3.12, e em uma direção. Além disso, as ondas eletromagnéticas estão em fase uma com a outra quando percorrem o espaço. Logo o feixe é altamente direcional. A pequena divergência da luz laser pode ser medida em termos do ângulo de espalhamento (da ordem de miliradianos) e é uma importante característica da emissão laser. A baixa divergência e a intensidade do feixe é tal que pode ser imediatamente detectada em longas distâncias, fator este importante para a aplicações com detectores de poluição, telemetria ou na comunicação. O ângulo de divergência de um feixe Gaussiano é dado por:

$$\theta = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{\omega_0} \quad (3.6)$$

onde ω_0 é o raio do feixe (“spot size”), ou seja, ponto de menor área do feixe, portanto com maior concentração de energia. O ângulo de divergência do feixe é θ , usualmente expresso em miliradianos (2π radianos = 360° , 1 radiano $\cong 57,3^\circ$ e 1 miliradiano $\cong 0,0573^\circ$). Para um feixe circular, percorrendo uma distância L , de acordo com a Figura 3.12, o feixe diverge para um círculo de diâmetro d' . Por simples considerações geométricas, pode-se mostrar que para um ângulo θ , o diâmetro d' do feixe a uma distância da saída do laser é dada por:

$$d' = L \cdot \theta + d \quad (3.7)$$

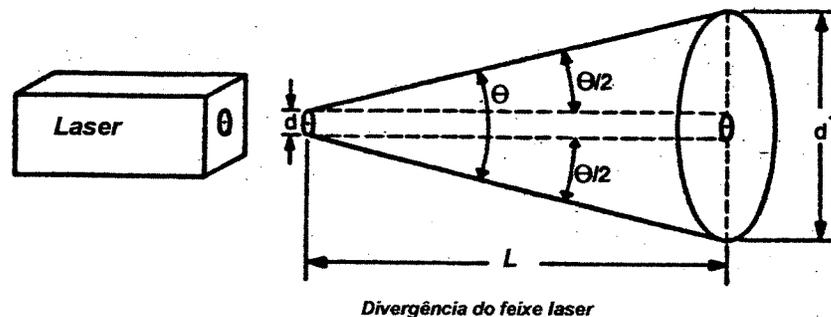


Figura 3.12 – Divergência do feixe do laser.

3.7.3 - Coerência

O feixe do laser pode ser considerado coerente ao contrário das fontes de luz convencionais (lâmpadas, bulbo elétrico, o sol) que são consideradas incoerentes (Figura 3.13). No primeiro caso, a intensidade do feixe é grande, em quanto que no segundo caso é pequena. As propriedades da emissão estimulada e a presença de uma cavidade ressonante têm como consequência a identidade de fase (e do comprimento de onda) dos diferentes fótons emitidos por um feixe. Diz-se que a emissão é coerente. As ondas emitidas pelo filamento de uma lâmpada, agem como fonte individual de luz de forma desordenada. Esta situação é para ser contrastada com uma fonte de luz coerente, assim como o laser, onde a energia é concentrada em um feixe bem definido. A onda de luz coerente apresenta uma fase constante relacionada com as outras, existindo dois aspectos para esta relação de fase constante. Assim, dividiremos a propriedade de coerência em duas áreas: coerência temporal e coerência espacial. A coerência temporal, se identifica com a fase de correlação de ondas em um dado ponto no espaço em dois diferentes instantes de tempo. Coerência espacial, por outro lado, descreve a fase de correlação de dois diferentes pontos sobre uma frente de onda em um dado instante de tempo. A coerência temporal da luz é dependente da frequência de oscilação da fonte. A coerência espacial está relacionada com a dimensão aparente (tamanho) da fonte de luz laser.

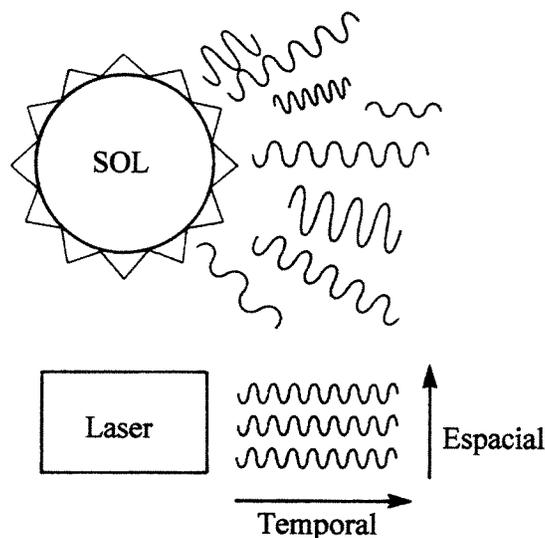


Figura 3.13 – (a) Incoerência e (b) coerência da luz.

3.7.4 - Focalização e Perfil de Intensidade Gaussiana

Para determinar a densidade máxima de potência (potência por unidade de área) disponível em um ponto, é preciso considerar o diâmetro sobre o qual se pode focalizar um feixe laser. Nas aplicações em que se busca uma grande densidade de potência, é conveniente funcionar em modo Gaussiano, ou seja, em modo TEM₀₀. Para se entender a importância do modo TEM₀₀, devemos observar na Figura 3.14 o campo elétrico e a distribuição de intensidade para um laser operando neste modo. As curvas em forma de sino denominadas distribuição Gaussiana do campo elétrico (volts/m) e intensidade (watts/m²) são construídas como uma função da distância radial r sobre o feixe laser.

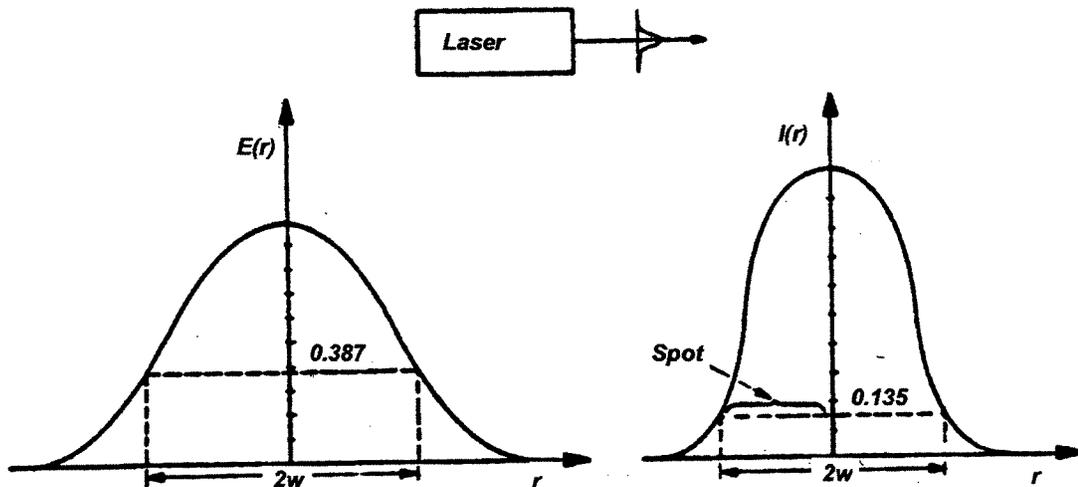


Figura 3.14 – Distribuição de intensidade e do campo elétrico no modo fundamental.

No caso do modo fundamental, as equações que descrevem estas curvas são dadas por:

$$\text{Campo elétrico: } E(r) = E(0) e^{\left(-\frac{r^2}{w^2}\right)} \quad (3.8)$$

$$\text{Intensidade: } I(r) = I(0) e^{\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right)} \quad (3.9)$$

Nas equações (3.8) e (3.9), ω é o raio do feixe laser no qual o $E(0)$ decai para $1/e = 0,367$ do valor do eixo. $I(0)$ é a intensidade sobre o eixo e $\omega(z)$ é o raio do feixe do laser para qual a intensidade decai de um fator $1/e^2 = 0,135$, sendo proporcional a largura do feixe 2ω . Esta aproximação é usual para especificar o raio do feixe ou o “spot” (tamanho) do laser. No melhor ponto de focalização do feixe do laser, o “spot”, a distribuição da intensidade é dada na Eq. (3.9). Existem várias razões por se desejar o emprego do modo unifase (TEM_{00}). Uma delas é a aplicação do laser no processamento de materiais (furação, corte, solda, etc.), onde a densidade de potência (potência por unidade de área) fica concentrada na superfície que se deseja trabalhar. O feixe de laser operando neste modo fundamental pode ser focalizado com sistemas ópticos abaixo do limite de difração do “spot” do laser. Isto resulta em uma densidade de potência máxima. Modos transversos de ordem superiores quando focalizados, ocorre difração devido a mudança de fase, resultando no espalhamento da energia do feixe.

3.7.5 - Modos de Operação dos Lasers

Os lasers são operados em um dos seguintes modos:

- a) emissão contínua (**cw** – *continuous wave*)
- b) pulsado normal
- c) desencadeado ou destravo (*Q-switched*)
- d) modos acoplados (*mode locked*)

A Figura 3.15 descreve a forma de produção de potência e energia sobre alguns desses modos de operação. Na operação **cw**, como o nome implica, um feixe contínuo de potência constante é emitido pela cavidade do laser (Figura 3.15a). A operação pulsada é caracterizada pelo bombeamento pulsado e a emissão de pulsos de energia relativamente alta para taxas de repetição a partir de 1 Hz até valores superiores a 1 kHz . As larguras de pulsos, normalmente nanosegundos (ns) até alguns milissegundos (ms), as taxas de repetição e a energia total por pulso varia dependendo do tipo de sistema particular empregado.

A Figura 3.15b mostra a produção de um feixe do laser onde a potência P_1 é considerada constante para quase toda a duração do pulso. Deve-se notar que pulsos de alta potência e de curta duração podem ser gerados usando sistemas como *Q-switched*. A potência alcançada neste pulso de curta duração excede a potência atingida durante a operação cw ou pulsada (Figura 3.15c), o modo *Q-switched* implica no uso de um armazenador de energia dentro da cavidade no intervalo de tempo entre um pulso e outro, de modo que a geração de um pulso de energia mais alta é possível dentro de um período de tempo mais curto [Charschan,1972].

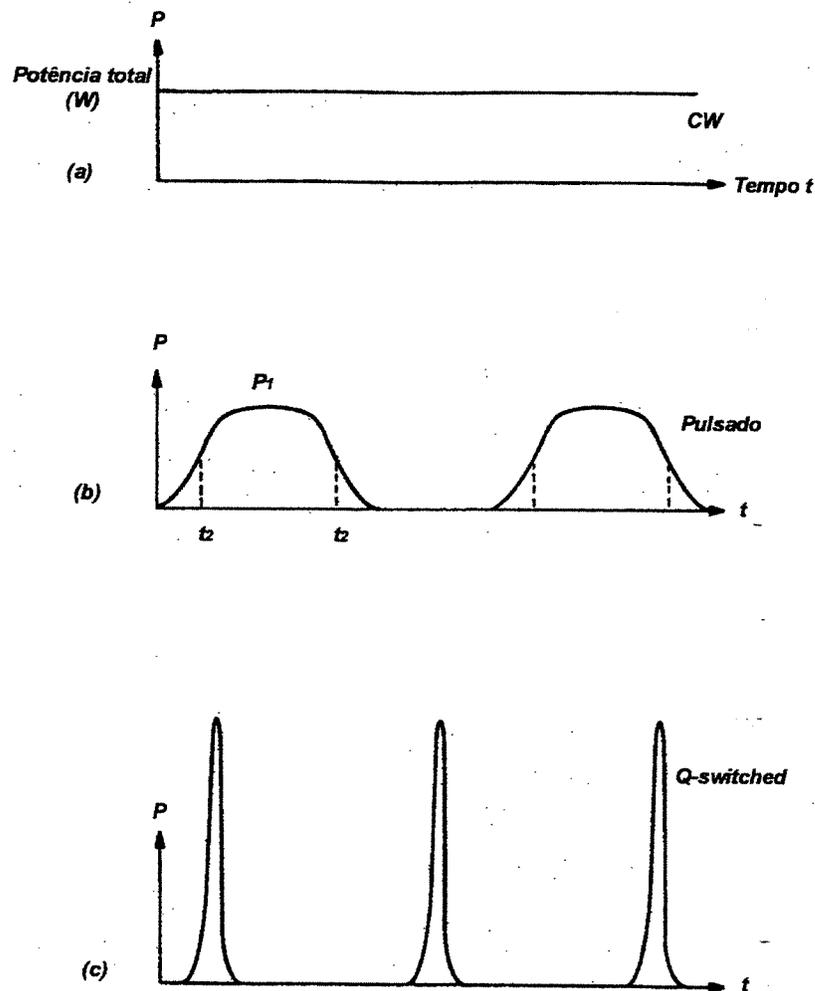


Figura 3.15 – Forma de produção de potência e energia através de alguns modos de operação.

3.7.6 - Os Principais Lasers no Espectro Eletromagnético

A faixa útil do espectro eletromagnético, no qual emitem a maioria dos lasers, estende-se do infravermelho médio ($10\mu m$) ao ultravioleta próximo ($200nm$). Os lasers podem ser construídos empregando uma variedade de diferentes materiais, cada qual tem seu comprimento de onda característico. O comprimento de onda do laser é determinado pelas propriedades do meio ativo e, até certo ponto, pelo modo que o meio é excitado. Convém destacar mais particularmente:

- o laser de gás carbônico CO_2 ($\lambda = 10,6\mu m$), laser molecular que emite em regime contínuo ou em pulsos;

- o laser de neodímio Nd situado no infravermelho próximo ($\lambda = 1,064\mu m$). É um laser de isolante dopado que funciona essencialmente em regime pulsado: a matriz isolante pode ser cristalina (YAG) ou vítrea (vidro dopado);

- o laser de arsenieto de gálio $GaAs$, laser de semicondutor que emite no infravermelho próximo ($\lambda = 0,845\mu m$), em regime contínuo;

- o laser de rubi ($\lambda = 0,6943\mu m$), laser de isolante dopado que funciona em pulsos no visível (vermelho);

- o laser de hélio neônio $HeNe$, laser de gás que emite em contínuo no vermelho a ($\lambda = 0,6328\mu m$);

- o laser de argônio, laser de gás ionizado que funciona em regime contínuo em várias raias visíveis, sendo que as duas raias mais intensas situam-se em ($\lambda = 0,5143\mu m$) no azul e ($\lambda = 0,4880\mu m$) no verde;

- o laser de hélio cádmio $HeCd$, laser de vapor metálico que emite em ($\lambda = 0,4416\mu m$) no azul e em ($\lambda = 0,3250\mu m$) no ultravioleta;

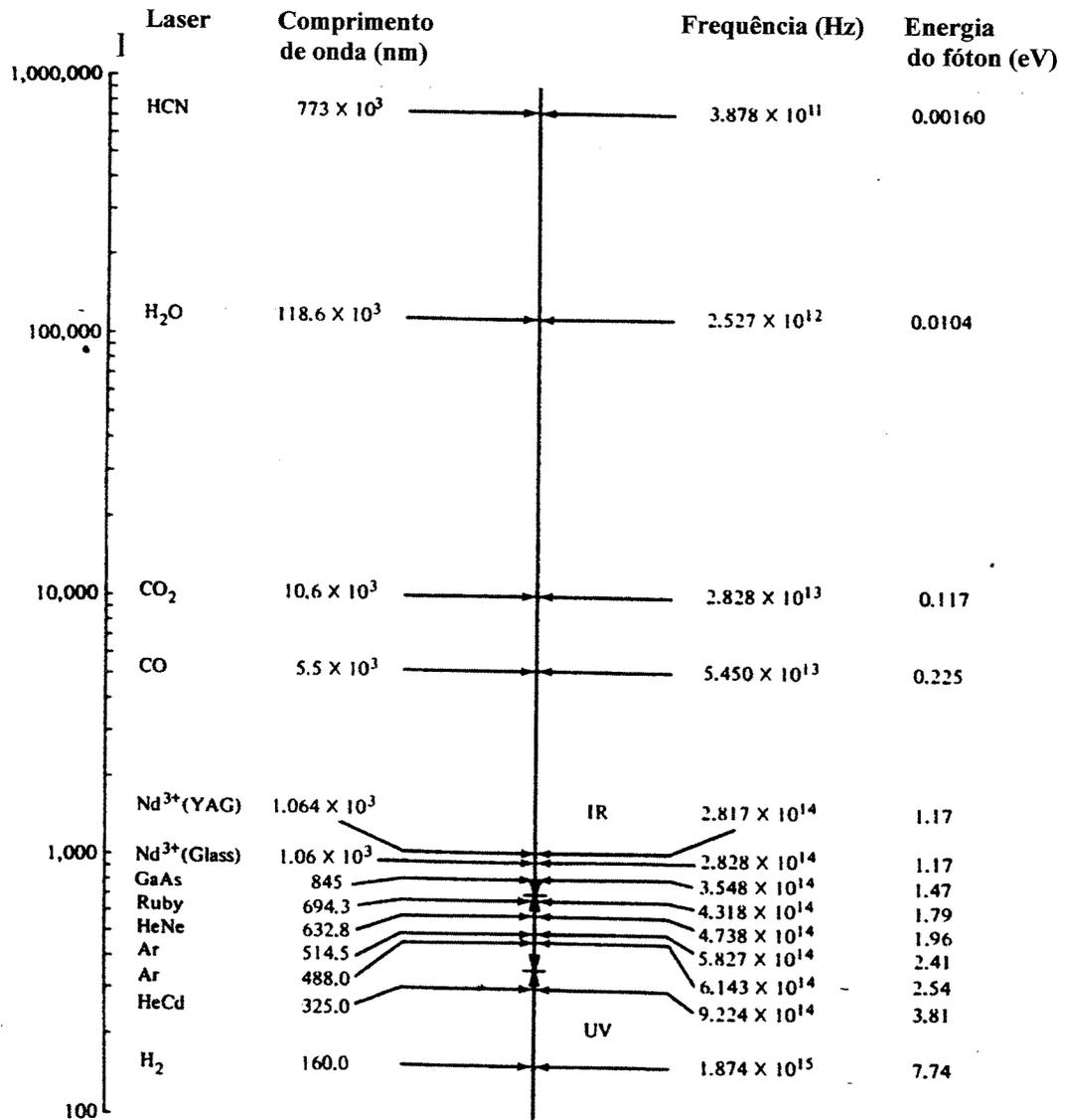


Figura 3.16 – Parte do espectro eletromagnético, representando o comprimento de onda no qual vários tipos de laser operam.

Capítulo 4

Cura Localizada em Resina Termossensível com Laser de CO₂

4.1 – Conceitos Básicos dos Polímeros

Nossa atenção aos polímeros, neste capítulo, se dá, obviamente por serem eles os produtos básicos (resinas poliméricas) empregadas em nosso trabalho quando realizamos a cura localizada em resinas termossensíveis e a construção de protótipos a laser (peças tridimensionais). Os polímeros são substâncias orgânicas (frequentemente) ou inorgânicas, naturais ou sintéticas (principalmente), de alto peso molecular formadas pelo encadeamento de várias moléculas denominadas monômeros. Esses produtos de síntese representam repetições de pequenas unidades estruturais (monômeros) em sua longa cadeia principal, e assim foram denominados polímeros (do grego, poli = muitas partes) [Rosen,1982;Billmeyer,1984]. A palavra polímero é normalmente empregada com o sentido de material polimérico ou massa polimérica, sendo utilizado para designar o material cuja composição é baseada em um conjunto de cadeias poliméricas, e cada uma das muitas cadeias que formam o polímero é uma macromolécula formada pela união de monômeros [Kricheldorf,1992;Bohm,1982;Miles,1965]. Uma grande parte dos produtos encontrados na Natureza é também constituída por imensas moléculas, portanto a palavra polímero engloba os seguintes materiais:

- plásticos
- borrachas naturais
- borrachas sintéticas
- materiais biológicos (ex: couro, lã, celulose, DNA, cartilagens, e outros)

No Brasil o consumo dos materiais poliméricos, como plásticos, borrachas, fibras, tintas, adesivos e espumas, cresce atualmente a um índice anual médio de 10%, recorde dificilmente igualável por qualquer outra categoria de material. Esta evolução de demanda tem caráter mundial e pode-se afirmar que os materiais básicos de consumo serão os polímeros e os aços [Mano,1988]. Para o entendimento da tecnologia dos materiais poliméricos alguns conceitos básicos devem ser introduzidos:

Polimerização – processo químico através do qual várias moléculas básicas (monômeros) se unem para formar um polímero. Para o desencadeamento do processo de polimerização, os monômeros devem portanto apresentar dois ou mais pontos reativos (bifuncional), que correspondem às ligações insaturadas entre átomos de carbono, aos grupos funcionais oxigenados (função álcool, aldeído) e os grupos funcionais nitrogenados (função amina, amida, nitrila).

Termoplástico – polímero capaz de ser repetidamente amolecido sob ação do calor e podem sofrer deformação quando uma força é aplicada. Quando resfriado, recuperam sua natureza sólida de forma reversível. Mas podem provocar alguma degradação no termoplástico, para um número elevado de ciclo de aquecimento e de resfriamento. Exemplos: poliestireno, polietileno, policarbonato, cloreto de polivinila (PVC), e outros.

Termofixo (ou termoestável) – polímero que pode ser amolecido sob a ação do calor, mas, uma vez endurecido pelo resfriamento não será mais amolecido, esse processo não é reversível. Através de um processo denominado cura ocorre formação de uma rede tridimensional de ligações cruzadas, que torna os polímeros termofixos insolúveis em solventes. Exemplos: epóxi, poliuretano, silicones, poliésteres, e outros.

Polímeros termofixos diferem em muitos importantes aspectos dos polímeros lineares e ramificados. A cura em polímeros termofixos não ocorre da mesma forma que em polímeros termoplásticos. Os termoplásticos são polímeros lineares. Isto significa que a cadeia polimérica cresce no sentido unidirecional. De outra forma, o polímero termofixo, formado por rede de ligações cruzadas, conduz o crescimento tridimensional. Esta ocorrência é que causa a fundamental diferença de propriedades entre os termofixos e os termoplásticos [O dian,1970].

Resina – termo atualmente empregado para representar qualquer matéria-prima polimérica de médio peso molecular, no estado termoplástico, sendo insolúveis em água, mas solúveis em outros meios líquidos.

Cura – processo físico onde o conjunto das reações químicas provoca a mudança das propriedades físicas de um material (usualmente de um líquido ou semilíquido para um sólido) pela ação do calor, catalizadores e agentes de cura, isolados ou em combinação, com ou sem pressão. Antes da cura, a resina polimérica (matéria-prima) é um oligômero (pré-polímeros com médio peso molecular). Durante a cura, ocorre um aumento do peso molecular médio devido a formação das ligações cruzadas, tornando o polímero insolúvel. Após a cura, o resultado do polímero, se propriamente processado, é de cadeias moleculares interconectadas com ligações cruzadas formando uma rede tridimensional. A reação de cura é normalmente uma reação exotérmica, mas como muitas outras reações, o processo de cura requer um suprimento inicial de energia para curar. O fornecimento de energia pode vir de várias formas. As duas muitas vezes usadas são a de energia térmica (calor) no processo de cura termodinâmico e a de energia luminosa (luz ultravioleta ou visível) no processo de cura fotodinâmico.

4.1.1 – Mecanismo de Cura: Formação das Ligações Cruzadas

Como sugere o nome, resina termofixa torna-se fixa, como consequência da formação de ligações cruzadas acompanhando a cura. Quando a reação ocorre, o peso molecular aumenta e eventualmente várias cadeias tornam-se ligadas formando uma rede tridimensional, tornando o material insolúvel. A cura envolve vários estágios, de uma maneira simplificada por exemplo, polímeros são frequentemente identificados em três condições ou estágios de cura: A, B ou C [Babayevsk,1973;Gillham,1982]. No estágio A o polímero não está curado; no B o polímero está parcialmente reagido, requerendo somente calor para curar; e no estágio C a cura do polímero é completa. Como ilustrado na Figura 4.1, o processo de cura inicia-se pela formação e o crescimento linear da cadeia que rapidamente começa a ramificar, e então formar as ligações cruzadas.

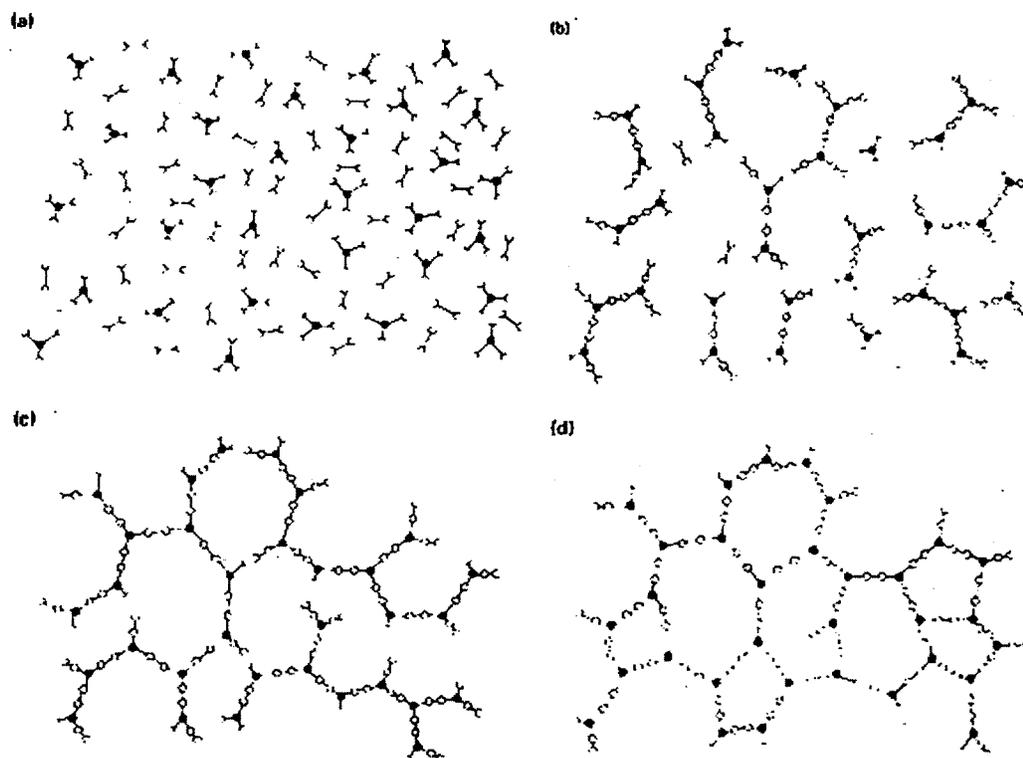


Figura 4.1 – Esquema da representação bidimensional da cura, iniciando no estágio A (a); prossegue via crescimento linear no estágio B (b); continua com a formação da rede de ligações cruzadas incompleta (c); e conduz finalmente para a cura completa no estágio C(d). [Prime,1981]

4.2 – Composição da Amostra (Resina Termosensível)

4.2.1 – Escolha da Resina de Base: Epóxi

A escolha da resina epóxi para compor nossa amostra foi mais adequada em função das suas características e por curar quando sob ação de calor. Existem outras resinas líquidas que curam de maneira similar, mas as resinas epóxi possuem mais propriamente uma combinação única de propriedades [Lee,1967;Flory,1953], tais como:

- **Baixa viscosidade:** as resinas líquidas e seus agentes de cura formam baixa viscosidade no sistema modificado.
- **Cura fácil:** resinas epóxi curam rapidamente e facilmente para praticamente qualquer temperatura de 5 a 150°C, dependendo da escolha do agente de cura.

- ***Mínima contração***: uma das mais vantajosas propriedades das resinas epóxi é sua mínima contração durante a cura. Resinas epóxi curam envolvendo pouca reordenação molecular e nenhuma produção de agentes voláteis.
- ***Excelente adesividade***: devido a composição química, principalmente a presença de grupos polares, as resinas epóxi permitem excelente capacidade de adesão a muitas superfícies. A resina epóxi cura com baixa contração e desta maneira o contato da superfície montada entre a resina epóxi líquida e o aderente não é afetado durante a cura. Adesões resistentes, sem necessitar de alta pressão são talvez as melhores obtenções na tecnologia dos plásticos contemporâneos.
- ***Ótimas propriedades mecânicas***: a resistência das resinas epóxi normalmente supera outros tipos de resinas. Isto é provavelmente resultado da baixa contração, a qual minimiza as tensões internas (ou residuais) responsáveis pelo enfraquecimento da estrutura mecânica.
- ***Excelente resistência química***: a resistência química da resina curada depende consideravelmente do agente de cura escolhido. Exclusivamente, excelente resistência química pode ser obtida pela qualidade do próprio material.
- ***Versatilidade***: as resinas epóxi são provavelmente os mais versáteis dos polímeros atuais. As propriedades básicas podem ser modificadas de várias maneiras: pela combinação de tipos de resinas, pela escolha do agente de cura, e pelo uso de modificadores e cargas.

A palavra epóxi vem do grego *ep* (sobre ou entre) e do inglês *oxy* (oxigênio) significando oxigênio entre os produtos. No sentido mais amplo, o termo epóxi refere-se a um grupo químico contendo um átomo de oxigênio ligado com dois átomos de carbono formando um anel epóxi terminal. Não existe uma concordância universal na nomenclatura do anel epóxi formado, e sim uma divisão no uso do termo epoxi. Os europeus geralmente preferem o termo “*epoxide*”, e os americanos adotam como mais correto, o termo “*epoxy*”. Nós preferimos seguir o uso geralmente aceito no Estados Unidos, onde nomes triviais são identificados pela fórmula estrutural para evitar confusões. O uso do termo grupo epóxi será aplicado no contexto para se referir ao anel epóxi, que torna-se modificado por éter, éster, amina, de acordo com a natureza do grupo ligado pelo terceiro carbono. As resinas epóxi encontram-se na forma de líquidos viscosos ou sólidos quebradiços, sendo as mais comuns, as derivadas especificamente da reação entre a epíclorohidrina e o bisfenol A, que produz cadeias lineares formando a resina DEGBA (diglicidil éter bisfenol A) [May,1988;Mano,1985].

Assim para que as resinas terminem em grupos epóxi utiliza-se um excesso de epíclorohidrina, o que produz a estrutura da Figura 4.2, onde n varia de essencialmente zero (líquido) para aproximadamente 25 (sólido e inflexível).

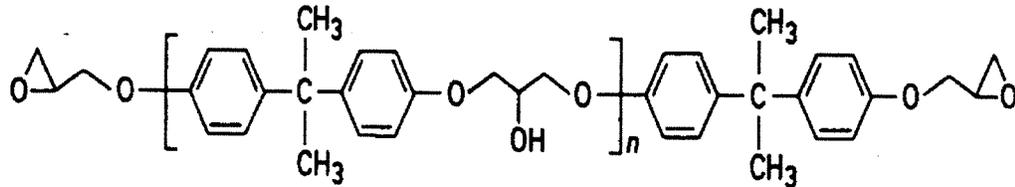


Figura 4.2 – Estrutura do diglicidil éter bisfenol A com 2 grupos epóxi reativos.

As resinas epóxi foram primeiramente sintetizadas por Schlanck [Lee, 1967], o inventor do nylon-6, na Alemanha em 1934. A importância da reação de cura com aminas polifuncionais foi estudada em 1943, pelo suíço Pierre Castan e o americano Sylvan Greenlee, e o produto foi introduzido pela Ciba próximo do fim da Segunda Guerra.

Aplicações Industriais:

Como adesivo na laminação de placas de circuitos impressos para uso aeroespacial e para computadores, montagens em estruturas de barcos, automóveis, aviões, onde se deseja a eliminação de rebites de metal e redução de peso, material para fabricação de protótipos, modelos, moldes e ferramentas na fundição.

A resina epóxi foi escolhida, principalmente, com base em um modelo teórico inicial desenvolvido para avaliar as principais características da resina relacionada com a cura e a interação com o laser. Este modelo segue as seguintes exigências, a saber:

- elevado coeficiente de absorção óptico;
- baixo coeficiente de difusividade térmica;
- baixo coeficiente de expansão térmica;
- viscosidade adequada.

A Tabela 4.1 apresenta alguns valores iniciais, considerados na época adequados para os parâmetros mencionados acima para produzir bons modelos com laser de CO₂ utilizando epóxi na estereolitografia, não levando em consideração a variação estequiométrica necessária para a composição da amostra em relação aos parâmetros do laser [Barros, 1993; Scarparo, 1994].

Tabela 4.1 – Propriedades físicas obtidas da resina estudada.

<i>Parâmetros</i>	<i>Epóxi DER 330</i>
<i>Transmitância (%)</i>	<i>1,2</i>
<i>Difusividade térmica (cm²/s)</i>	<i>22 x 10⁻⁵</i>
<i>Condutividade térmica (W/cmK)</i>	<i>359 x 10⁻³</i>
<i>Viscosidade (cps)</i>	<i>23 x 10³</i>
<i>Contração</i>	<i>próxima de zero</i>
<i>Carga</i>	<i>silica em pó</i>
<i>Agente de cura</i>	<i>dietilenotriamina</i>

A Figura 4.3 mostra o estudo do coeficiente de absorção da resina epóxi. Foi empregado um espectrofotômetro IR 700 no infravermelho (2000 – 500 cm⁻¹), e foi determinado por métodos experimentais que a transmitância da camada de resina (~ 0,5 mm) para 943 cm⁻¹ (linha de emissão do laser de CO₂) foi 1,2 % para a epóxi.

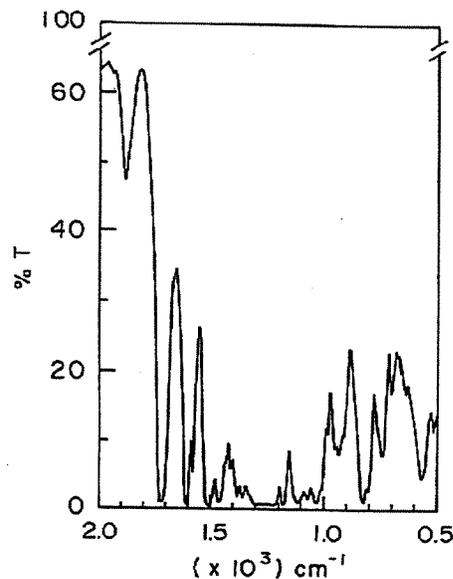


Figura 4.3 – Estudo da transmitância da resina epóxi.

4.2.2 – Escolha do Agente de Cura: Dietileno triamina

As resinas epóxi podem ser curadas com uma variedade de agentes de cura, que podem desencadear a reação tanto à temperatura ambiente, quanto à temperaturas superiores. A escolha do agente de cura apropriado depende principalmente: das técnicas de aplicação, do tempo de processamento (“pot life”) requerido, das condições de cura, da baixa toxicidade, e das propriedades físicas desejadas. Além de afetar a viscosidade e a reatividade da formulação, os agentes de cura determinam tanto os tipos de ligações químicas formadas, como a quantidade de ligações cruzadas que irá ocorrer. Quando curada, a quantidade de ligações cruzadas determinarão as propriedades físicas da resina processada [May,1988]. Os tipos de agentes de cura mais importantes, suas vantagens, desvantagens e aplicações, estão resumidos na Tabela 4.2 [Catálogo Dow Química].

Tabela 4.2 – Tipos de agente de cura epóxi e suas aplicações.

<i>Tipo</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>	<i>Aplicações</i>
<i>Aminas alifáticas</i>	<i>Compatibilidade Cura a temperatura ambiente Baixa viscosidade Custo baixo de formulação</i>	<i>Odor Mau desempenho a temperaturas elevadas</i>	<i>Adesivos e selantes</i>
<i>Dicianadiamida</i>	<i>Cura latente Boas propriedades a temperatura elevadas Boas propriedades elétricas</i>	<i>Cura longa a temperaturas elevadas. Insolubilidade em resina.</i>	<i>Tintas em pó Laminados elétricos Adesivos de componentes</i>
<i>Anidridos</i>	<i>Boa resistência térmica Boa resistência química</i>	<i>Cura longa a temperatura elevadas Porcentagens críticas de mistura.</i>	<i>Tubulações de filamentos Contínuos, encapsulamento Elétrico e adesivos</i>

As aminas polifuncionais alifáticas são as mais utilizadas como agentes de cura, por apresentar fácil manuseio e proporcionar boas propriedades físicas à resina curada. A cura de resina epóxi com aminas polifuncionais alifáticas envolve pouca reordenação molecular na formação do reticulado e nenhuma produção de agentes voláteis, garantindo o mínimo de contração dos produtos curados e livres de tensões residuais. Neste contexto, comprova-se o interesse somente com as poliaminas alifáticas, e também por apresentarem características de cura rápida, baixa viscosidade inicial, excelente resistência química, ótimas propriedades mecânicas e cura à temperatura ambiente, entre outras. As aminas são derivadas da amônia (NH₃). Dependendo do número de átomos de hidrogênio, as aminas são definidas como primárias, secundárias e terciárias, e em função do número de grupos aminas na molécula, a amina é uma mono -, di -, tri - ou poliamina. As aminas são melhores classificadas como alifáticas, aromáticas ou acíclicas [Lee,1967]. As poliaminas alifáticas usadas como agente de cura para as resinas epoxi são mostradas na Tabela 4.3. As aminas polifuncionais mais usadas são a dietileno triamina (DETA, n=2, H₂N(CH₂)_nNH(CH₂)_nNH₂) e trietileno triamina (TETA, n=2, H₂N[(CH₂)₂NH]_n(CH₂)₂NH₂), principalmente pelos próprios atributos resultantes, tais como excelente adesão para uma variedade de substratos (especialmente metais e concretos), excelente resistência química, mínima contração na cura, alta resistência à tração, compressão e flexão, resistência à corrosão e capacidade de cura para várias temperaturas.

Tabela 4.3 - Propriedades das poliaminas alifáticas comerciais e a reatividade com DGEBA.

<i>Amina</i>	<i>Peso Mol.</i>	<i>Hidrogênio Ativos</i>	<i>Proporção (partes)</i>	<i>Estado</i>	<i>Pot life para 23°C 50g, minutos</i>	<i>Exotermia 100g, °C</i>
<i>Dietileno glicol bispropilamina</i>	210	4	28	<i>Líquido</i>	60	
<i>DETA</i>	103	5	11	<i>Líquido</i>	25	235
<i>Iminobispropilamina</i>	131	5	14	<i>Líquido</i>	35	220
<i>Bis(hexametileno) diamina</i>	215	5	23	<i>Sólido</i>	120	
<i>TETA</i>	146	6	13	<i>Líquido</i>	26	233
<i>Mentana diamina</i>	170	4	22	<i>Líquido</i>	480 (2.5 lb)	93 (2.5 lb)
<i>AEP</i>	128	3	23	<i>Líquido</i>	17	

4.2.2.1 - Processo de Cura do Sistema Epóxi/Amina

A funcionalidade de uma amina é determinada pelo número de hidrogênio amínicos (ativos) presentes na molécula. Uma amina primária que tem dois hidrogênios ligados a ela, reagirá com dois grupos epóxi. Uma amina secundária com apenas um hidrogênio ligado a ela, reagirá com um grupo epóxi. Uma amina terciária sem hidrogênios ligados a ela, não reagirá prontamente com um grupo epóxi, mas agirá como catalisador para acelerar a reação. A Figura 4.4 ilustra a reação entre uma amina RNH₂ e uma resina epóxi *DGEBA* (Diglicidil Éter Bisfenol A), envolvendo abertura do grupo epoxi com a adição da amina, resultando na seguinte estrutura:

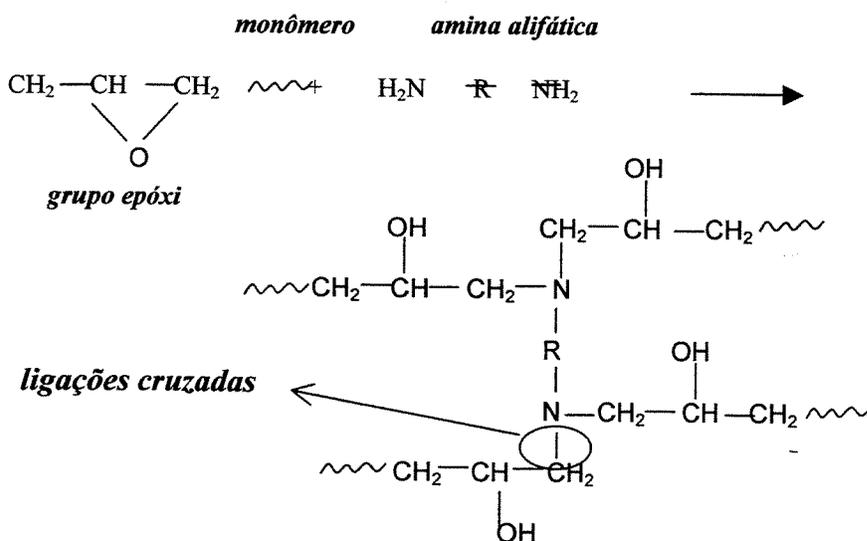


Figura 4.4 - Mecanismo de reação envolvendo abertura de grupo epoxi e adição de amina para formação do reticulado tridimensional de ligações cruzadas.

As reações no sistema epóxi/amina conduzem ligações entre os grupos epóxi e as aminas reativas, inicialmente formando o grau de conversão com a cadeia polimérica começando a constituir a estrutura de rede termofixa. Se uma mistura de amina com epóxi, em proporções estequiométricas, é agitada, a conversão ou grau de cura da mistura cresce constantemente à medida que vai aumentando a energia cinética das colisões moleculares. Com a continuidade da conversão, o peso molecular começa a aumentar rapidamente e eventualmente várias cadeias poliméricas tornam-se juntamente ligadas formando uma rede com alto peso molecular.

4.2.2.2 – Cálculo Básico de Taxas Estequiométricas para DGEBA/DETA

Para se obter propriedades ótimas com resinas epóxi reativas e agentes de cura polifuncionais (particularmente as aminas), deve-se reagir a resina epóxi e o agente de cura em quantidades aproximadamente estequiométricas. As relações estequiométricas podem ser calculadas empregando *DEH*20* (Dietileno triamina) e *DER 383* (resina epóxi) como exemplos.

1) Cálculo do peso equivalente em hidrogênio ativo (*PEHA*) do agente de cura, usando a seguinte equação:

$$PEHA = \frac{\text{Peso molecular da amina}}{N^{\circ} \text{ de hidrogênios ativos}} \quad (4.1)$$

Para calcular a massa molecular da amina (*DEH*20*), contar o número de átomos de cada elemento contido na molécula e multiplicar pela respectiva massa atômica de cada elemento, somando-os no final. O agente de cura *DEH*20* contém 4 átomos de carbono (massa atômica 12), 3 átomos de nitrogênio (massa atômica 14) e 13 átomos de hidrogênio (massa atômica 1), portanto, $(4 \times 12) + (3 \times 14) + (13 \times 1) = 103$ (peso molecular da amina). Os hidrogênios ativos na molécula de amina são aqueles diretamente ligados aos nitrogênios ou 5 no caso do *DEH*20* $n=2$, $H_2N(CH_2)_nNH(CH_2)_nNH_2$, portanto:

$$PEHA \text{ DEH} * 20 = \frac{103}{5} = 20,6 \quad (4.2)$$

2) Cálculo do *PPE* das aminas (partes em peso de endurecedor por 100 partes de resina), usando a equação:

Nota. O peso equivalente em epóxi da resina *DER 383* é 179

$$PPE \text{ da amina} = \frac{PEHA \times 100}{\text{peso eq em epóxi}} \quad (4.3)$$

$$PPE \text{ DEH} * 20 = \frac{20,6 \times 100}{179} = 11,5 \quad (4.4)$$

4.2.3 – Escolha da Carga: Sílica

As cargas são incorporadas em formulações de resinas poliméricas para acentuar ou para se obter propriedades específicas desejadas em um sistema. A seleção de cargas apropriadas requer análise conjunta das características inerentes ao material e as vantagens que podem conferir ao produto final. Uma vez que determinada carga tenha sido escolhida para diminuir o custo da formulação ou para alterar propriedades específicas, outros fatores devem também ser considerados como baixo peso específico, estabilidade ao calor, fácil disponibilidade e manuseio. Dentro de cada família de cargas, há produtos que proporcionam diferentes propriedades em virtude de variadas granulometria, níveis de impurezas e métodos de preparação. Pode-se também procurar a melhoria das propriedades do produto final, podendo-se obter combinações entre características tais como: resistência mecânica (especialmente tração e impacto), minimizar encolhimento, propriedades elétricas, resistência química, diminuição da exotermia. A carga escolhida para ser incorporada na composição da resina termossensível foi a sílica e, dependeu exclusivamente das características da mesma, bem como dos resultados que podem proporcionar na cura com radiação laser [Shah, 1984].

A sílica consiste em partículas esféricas que, possuem um diâmetro médio de 7 a 40 nm. À medida que o tamanho das partículas diminui, a superfície específica aumenta. As partículas de sílica possuem, com algumas exceções, uma superfície lisa, isenta de poros. A sílica é produzida pela hidrólise na fase de vapor do tetra cloreto de silício em uma chama de hidrogênio. O processo de combustão cria moléculas de dióxido de silício (SiO₂) que se condensam formando partículas. Devido à sua fabricação em processo de chama, denomina-se sílica “pirogênica”. Uma característica do processo por hidrólise de chama é o fato de as partículas produzidas, quanto à sua forma e ao seu tamanho, serem extremamente uniformes. A superfície das partículas de sílica contém grupos de siloxano e silanol. Em termos de números, predominam os grupos de siloxano responsáveis pelo caráter em geral inerte deste dióxido de silício. Os grupos silanol dão a sílica propriedades hidrofílicas.

A fabricação dos tipos sílica tratadas (hidrofóbicas) se realiza transformando os tipos de sílica não tratadas (hidrofilicas) com tratamentos adequados, por exemplo, durante a reação, a superfície da sílica, composta de grupos hidroxilas, é completamente revestida com polidimetil-siloxano, formando grupos siloxanos que proporcionam um caráter hidrofóbico à superfície [Catálogo CAB-O-SIL]. Como mostra a Figura 4.3, o grupo hidroxila isolado ligado à superfície de um átomo de Si tem caráter hidrofílico. Os grupos de hidroxilas com ligação por ponte de hidrogênio resultantes das presenças dos grupos hidroxilas ligados aos átomos de Si próximos da superfície, também são hidrofílicos. O grupo siloxano, que contém óleo, é não polar e é responsável pelas características hidrofóbicas da superfície da sílica.

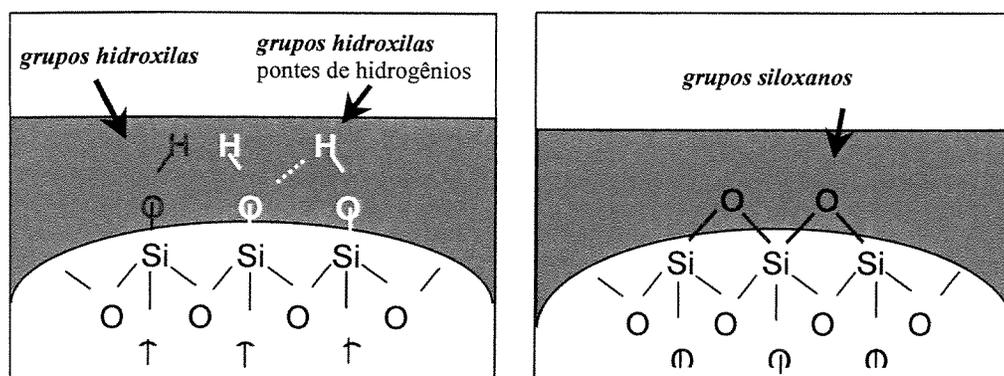


Figura 4.5 – a) Química de superfície do agregado de sílica não tratado (hidrofílica),
b) Grupo siloxano que ocorrem na superfície do agregado tratado (hidrofóbico).

Mediante a análise do efeito de algumas cargas nas propriedades da resina, a sílica em pó foi confirmada como a carga adequada no processo da cura localizada, para aplicação do laser de CO₂ na amostra. Uma das características encontradas na sílica foi, principalmente, o alto coeficiente de absorção na região espectral do infravermelho (10,6 μm), uma vez que a adição de sílica em pó tem um papel importante no processo da cura localizada com laser de CO₂. A sílica, por absorver fortemente na região espectral do infravermelho, bloqueia o calor, funcionando como uma “heat sink”, ou um absorvedor de calor, que pode avançar as dimensões do volume irradiado e afetar a cura localizada no material. Este fato nos motivou a estudar a influência da quantidade de sílica nos valores do coeficiente de absorção da amostra, que nos trouxe importantes resultados para conclusão deste trabalho.

4.3 – Definição de Cura Localizada

A principal vantagem em usar o laser para curar a resina está exatamente na obtenção da cura restrita e altamente localizada. Experimentalmente, foi possível observar que a aplicação do laser como fonte seletiva de calor produziu bons resultados em resinas termossensíveis, no que acreditamos ser um novo método seletivo espacial na cura de polímeros, na região espectral do infravermelho. O procedimento da cura localizada emprega um sistema de varredura com laser de CO₂ sobre a superfície da amostra fazendo um caminho idêntico à geometria criada em um banco de dados do programa CAD.

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. A incidência do feixe laser, operando na região espectral do infravermelho, quando controlada, gera uma variação de temperatura de modo quase instantânea, iniciando a cura da amostra. O controle dos parâmetros evita que o calor gerado pelo fluxo de energia depositado na superfície da resina se espalhe para regiões vizinhas do volume irradiado, produzindo assim a cura em uma região altamente localizada. Entretanto, somente o controle dos parâmetros não é suficiente para determinar a cura localizada, sendo importante que a composição da resina esteja na proporção adequada.

A cura localizada depende fortemente da quantidade de sílica na composição que atua como elemento moderador do fluxo de calor na amostra irradiada. Quando a quantidade de sílica é pouca ocorre uma formação de um grande número de ligações cruzadas provocam o aumento de geração de calor no interior do volume de absorção, devido à grande quantidade de resina distribuída entre os grãos de sílica. O aumento do calor gerado aliado à falta de sílica faz com que o calor armazenado no interior do volume (energia depositada pelo feixe-laser e do calor gerado pelas ligações cruzadas) seja conduzido a distâncias indesejadas sem que haja a cura localizada. Por outro lado, uma quantidade excessiva de sílica na composição produz a formação de pequena quantidade de ligações cruzadas no interior do volume de absorção devido à pouca quantidade de resina distribuída entre os grãos de sílica, tornando a cura incompleta.

4.4 – Composição Padrão da Resina Termossensível

A amostra, que tem como base a resina termossensível é um dos elementos importantes a ser explorado nesta nova técnica de estereolitografia quando se aplica o laser de CO₂, e estando a sua composição em condições estequiométricas adequadas, permite a cura localizada em um volume seletivo. Entretanto, para se chegar na composição apropriada da amostra para a cura (que chamamos aqui de padrão) foram estudadas primeiramente as disponibilidades das resinas termossensíveis no mercado nacional e, fundamentalmente, as características térmicas e ópticas das resina termossensíveis.

Em estudos recentes, foi formulada uma composição para a resina termossensível, mediante uma relação de cálculos estequiométricos, visando encontrar uma composição padrão da resina termossensível 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 [Scarpato,1994]. Os cálculos estequiométricos resultaram em uma proporção de 11,5 partes de agente de cura para 100 partes da resina epóxi DGEBA (DER 383), mas como melhor resultado, obteve-se 14 partes de dietileno triamina DETA (DEH*20) para 100 partes de resina epóxi, 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 sílica em pó (carga) foi o último elemento a ser adicionado, uma vez que nos cálculos de relações estequiométricas sua presença não é considerada. A quantidade de carga foi variada, mantendo sempre a composição dos reagentes fixas, até a determinação do padrão na composição do sistema DGEBA/DETA/sílica em pó.

Finalmente, o sistema epóxi/dietileno triamina/sílica se compõem nas seguintes proporções estequiométricas (em peso), respectivamente:

resina epóxi (DER 383) = 10 partes
 dietileno triamina (DEH*20) = 1,4 partes
 sílica em pó = 0,7 partes

4.5 – Análise e Resultados Ópticos da Amostra.

No estudo e construção de protótipos a laser com amostras compostas por resinas termossensíveis sempre há necessidade da avaliação das propriedades ópticas (coeficiente de absorção óptico) da amostra e dos componentes envolvidos (DGEBA/DETA/sílica). Estas análises serviram para o estudo da absorção de energia exercida pela sílica, uma vez que a sílica tem uma alta absorção da radiação emitida na região espectral do infravermelho, principalmente na linha de emissão do laser de CO₂ ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$). O método utilizado para se obter o coeficiente de absorção óptico α , foi o da medida da transmitância da amostra. O equipamento utilizado para avaliação e obtenção da transmitância, foi um analisador de espectro na região do infravermelho, como ilustrado na Figura 4.6, modelo IR-700 da Japan Spectrophotometer Versão 2.00.

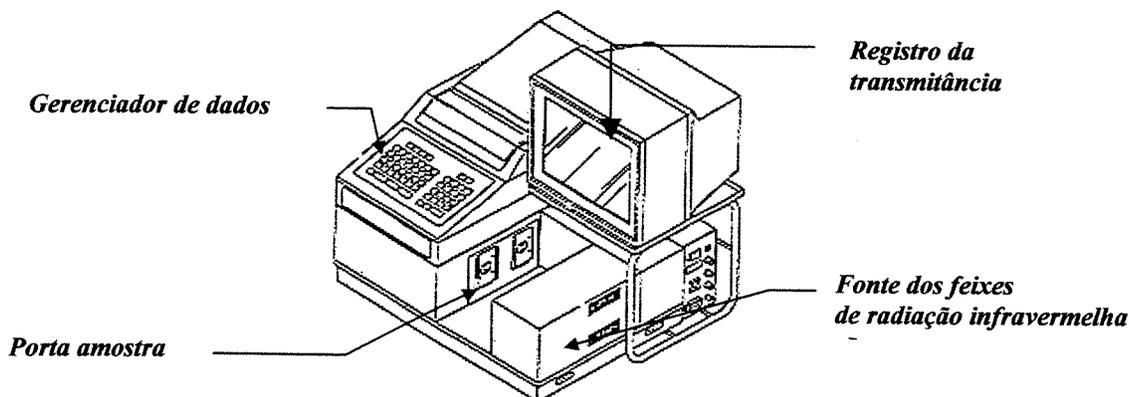


Figura 4.6 - Ilustração do espectrofotômetro utilizado nas análises da transmitância das amostras não curadas.

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, a região espectral de nosso interesse, 943 cm^{-1} . O sistema opto-eletrônico do equipamento, recebe os dois feixes de radiação, e então os compara, analisa e faz a conversão desta análise tanto na forma 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 $T = I_T / I_0 = e^{-\alpha \cdot x}$, sendo que esta propriedade óptica depende da espessura x e do coeficiente de absorção da amostra.

Foram realizadas 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 4.4.

Tabela 4.4 - Variação da quantidade de sílica nas amostras

<i>Porcentagem de sílica (%)</i>	<i>Composição da amostra (em partes) DGEBA (DER 383) > DETA (DEH*20) > sílica</i>
<i>sem sílica</i>	<i>10 > 1.4 > 0.00</i>
<i>-75</i>	<i>10 > 1.4 > 0.12</i>
<i>-50</i>	<i>10 > 1.4 > 0.35</i>
<i>-25</i>	<i>10 > 1.4 > 0.54</i>
<i>'ótima'</i>	<i>10 > 1.4 > 0.70</i>
<i>+25</i>	<i>10 > 1.4 > 0.90</i>
<i>+50</i>	<i>10 > 1.4 > 1.10</i>
<i>+75</i>	<i>10 > 1.4 > 1.25</i>
<i>+100</i>	<i>10 > 1.4 > 1.40</i>

Nesta etapa dos experimentos, foram determinadas primeiramente as transmitâncias das amostras semilíquidas (Figura 4.7) quando submetidas a uma variação na quantidade de sílica na composição das mesmas. Este experimento foi importante para se estudar o comportamento de absorção da sílica na linha de emissão do laser de CO₂, confirmando uma expectativa importante que era a de se considerar que a quantidade de sílica altera a profundidade de absorção do laser na amostra. A resposta entre os diversos espectros, com a composição 'ótima' situada na faixa intermediária (10:1,4:0,7), mostra a semelhança entre os mesmos, comprovando a resposta coerente da amostra utilizada para esta análise, mesmo com a pequena variação da quantidade de sílica (25%) 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 absorvente 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. O alto valor da transmitância com relação aos testes anteriores (Figura 4.7) se dá pelo fato do tamanho da sílica não ter sido o mesmo, as camadas não tão homogêneas e também pela espessura da amostra serem muito pequena.

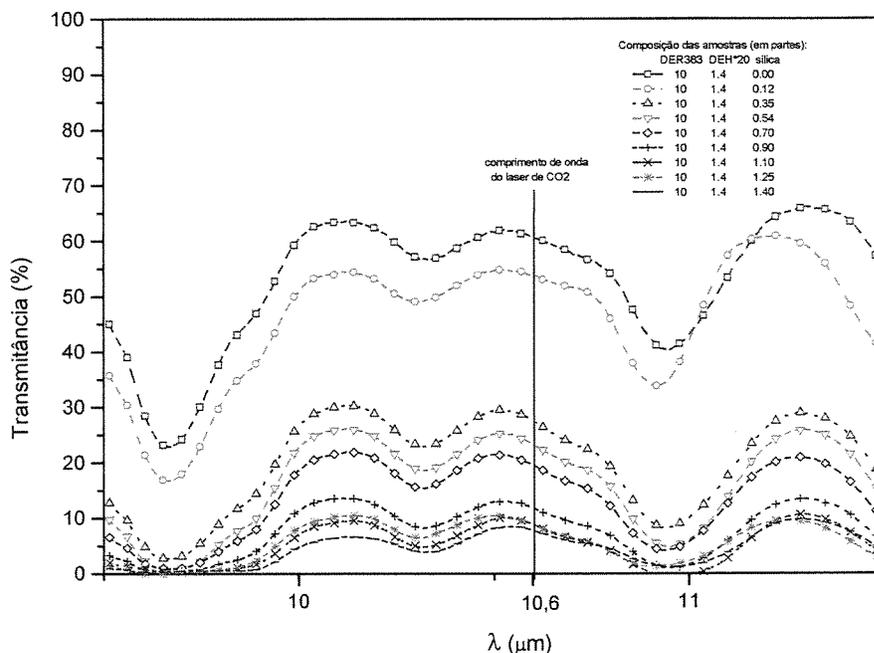
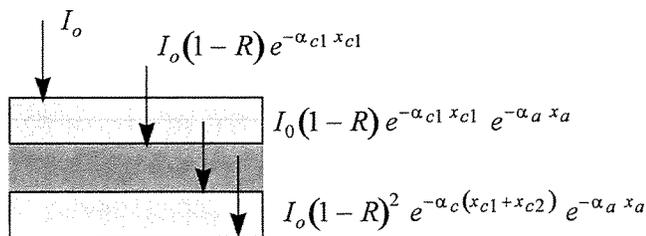


Figura 4.7 - Espectros da radiação infravermelha obtidos de amostras semilíquidas em função da variação de sílica na composição.

Estando a amostra semilíquida, montamos um dispositivo onde a amostra pudesse ser colocada no equipamento de espectroscopia para execução das medidas. O dispositivo constou de dois cristais de KBr que apresentaram baixa absorção para a região do espectro de interesse. A intensidade da radiação inicial sofre uma pequena reflexão e absorção através dos cristais quando chega na parede dos cristais, o que foi levado em conta na solução analítica:



onde, R é a refletividade do cristal de KBr, o x_c é a espessuras dos cristais, o x_a é a espessura da amostra, o α_c é o coeficiente de absorção do cristal de KBr e o δ_a é a profundidade de absorção da amostra.

Em nosso caso, para se determinar a profundidade de absorção $\delta = 1/\alpha$ das amostras semilíquidas, foi estabelecida uma solução analítica simples aplicando a lei de Lambert-Beer:

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha_c(x_{c1} + x_{c2})} e^{-\frac{x_a}{\delta_a}} \quad (4.5)$$

Isolando o δ_a na equação (4.5), tem-se de forma simplificada:

$$\delta_a = -\frac{x_a}{\alpha_c(x_{c1} + x_{c2}) + \ln\left[\frac{T}{(1 - R)^2}\right]} \quad (4.6)$$

onde T é a transmitância da amostra para o espectro na região do infravermelho do laser de CO₂ ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$). Portanto, esta foi a solução analítica utilizada para encontrar a profundidade de absorção óptica das amostras (Figura 4.8) quando se tem duas janelas de KBr empregadas como substrato para a amostra semilíquida.

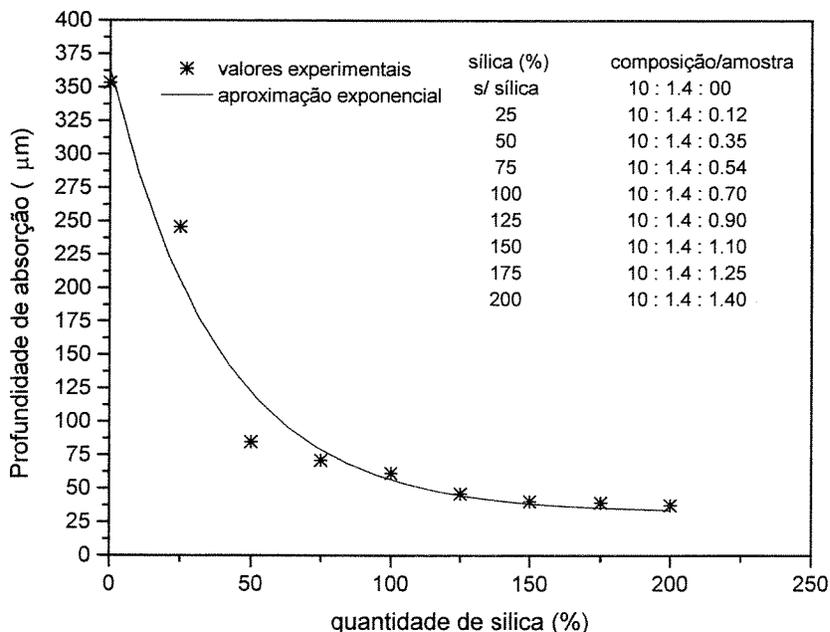


Figura 4.8 - Profundidade de absorção óptica em função da variação de sílica.

As análises das profundidades de absorção óptica das amostras mostraram a importância da sílica na avaliação do comportamento óptico 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, e, em cada composição da amostra, foram adicionadas as proporções em partes dos reagentes. Os resultados extraídos da equação (4.6), apresentado na Figura 4.8, mostram as pequenas profundidades em que ocorrem as absorções 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.

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 padrão (0,1 grama ou 0.7 partes), os valores experimentais se igualaram. Neste caso, pode-se considerar que, quando a quantidade de sílica ultrapassa à adicionada na composição padrão, os valores experimentais apresentam praticamente os mesmos resultados não alterando significativamente a absorção da radiação.

O interesse em se determinar a profundidade da absorção da amostra em função da variação de sílica, está associado à obtenção da cura localizada, uma vez que, a quantidade de sílica tem papel importante para determinar a profundidade em que a energia penetrará na amostra irradiada, e conseqüentemente, a espessura da parte curada. 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. Considerando a importância da sílica para formar a composição ótima da resina termosensível, é indispensável analisar o efeito do δ_a , 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. Os valores experimentais analisados na Figura 4.8, 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. Considerou-se que, somente no volume irradiado pelo laser, definido pelo nosso modelo físico teórico, 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_a em função da variação de sílica, uma vez que a cura ocorre em maior dimensão na direção normal ao feixe (axial) do que na lateral da amostra (radial).

Considerando a aplicação do laser visando a fabricação de protótipos através da sobreposição das camadas curadas, é fundamental o controle da espessura de cada camada curada sobreposta, para que não ocorra distorção da peça tridimensional. Conhecendo-se a profundidade que a cura ocorre, pode-se espalhar uma quantidade de amostra sobre a camada previamente curada, com espessura próxima da profundidade de absorção óptica, e assim, obter corretamente o controle na sobreposição das camadas tridimensionais. Cuidado tem que ser tomado para que a deposição da amostra com espessura bem superior ao valor do δ_a , após a cura localizada com o laser, permita que parte da amostra em excesso, entre a superfície e a parte previamente curada, prejudique a estabilidade dimensional do protótipo.

4.6 – Processo de Aplicação do Laser para Obtenção da Cura Localizada

Na obtenção da cura localizada na amostra foi empregado um laser de CO₂ ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) operando de modo contínuo com um feixe laser de 0,5 mm de diâmetro para produzir um aquecimento localizado. O feixe laser foi focalizado por uma lente de seleneto de zinco (ZnSe) com distância focal de 26 cm. O feixe laser foi direcionado através de uma lente excêntrica, criando um caminho circular. A amostra foi montada em um elevador (movimento em z). É necessário um controle cuidadoso na posição horizontal da superfície da amostra para obter o aquecimento preciso. A camada de resina, geralmente menor que 0,2 mm é produzida na trajetória do foco do feixe laser onde a resina é seletivamente curada. Para modelos tridimensionais, multicamadas podem ser sucessivamente depositadas (Figura. 4.9).

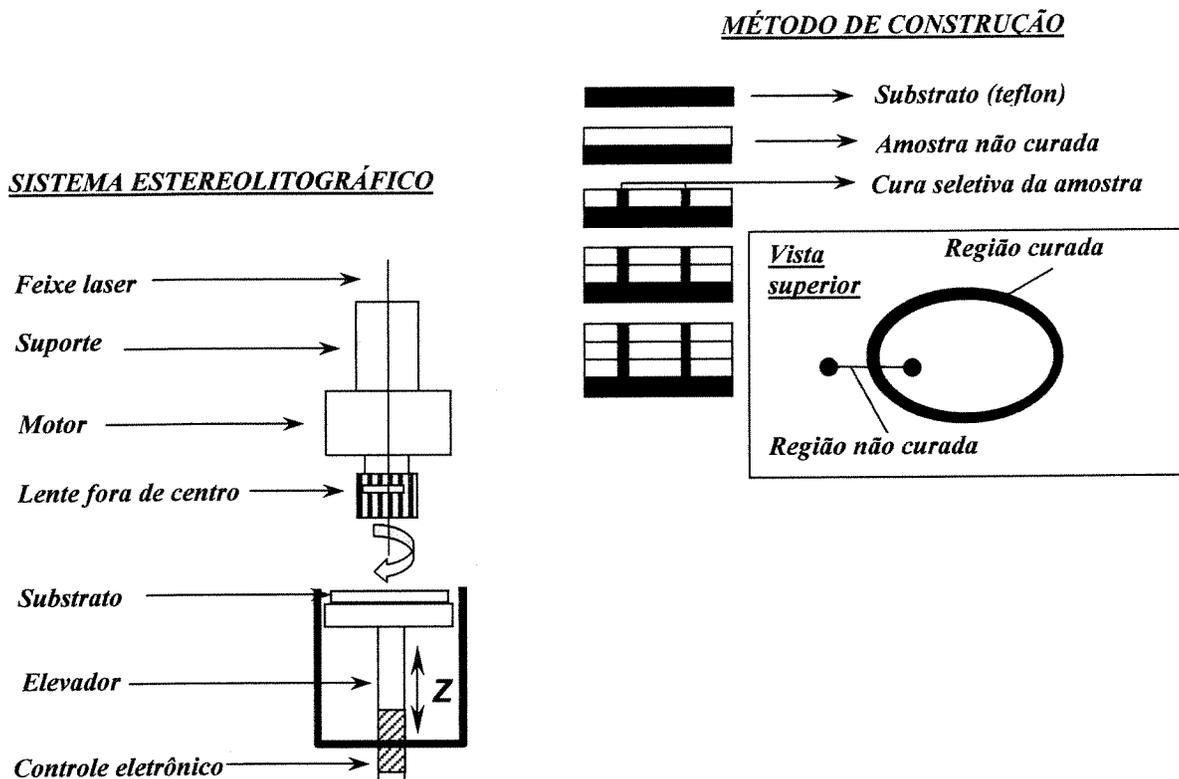


Figura 4.9 – Ilustração do primeiro sistema usado para a fabricação de anéis tridimensionais e do método empregado para a construção dos anéis.

A Figura 4.10 ilustra a fabricação intencional de anéis epóxi sob diferentes condições experimentais. No lado direito a amostra não tinha a composição apropriada de sílica em pó e agente de cura. O exemplo do meio ilustra a resina com cura parcialmente localizada onde o laser não foi bem focalizado, enquanto que no lado esquerdo é mostrado a camada produzida com os parâmetros do laser e a quantidade de sílica em pó e dietileno triamina apropriados. O tamanho final do anel curado é de aproximadamente 15 mm de diâmetro.

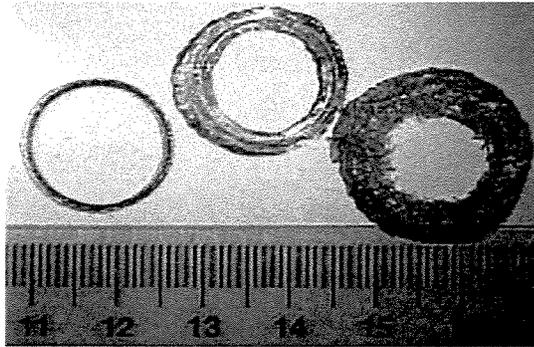


Figura 4.10 – Anéis curados com a evolução da cura localizada.

Na Figura 4.11 são mostrados dois exemplos de cilindros (1,5 cm de diâmetro e 0,75 cm de altura) produzidos por multicamadas. As observações mostraram resultados importantes comparados com os métodos tradicionais de estereolitografia na região espectral do ultravioleta. Os modelos não apresentaram contrações dimensionais uma vez que realizamos controle do laser de CO₂ aplicado e da cura na amostra. Este controle mostrou que as contrações dimensionais são pequenas, cerca de centésimos de mm e os produtos finais ficavam rígidos e estáveis.

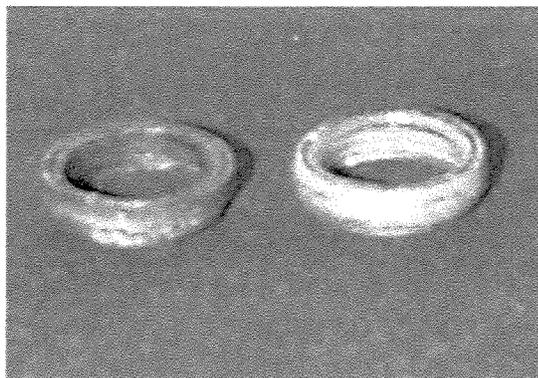


Figura 4.11 – Anéis curados com multicamadas.

Portanto, foi mostrada pela primeira vez a possibilidade de obtenção de peças tridimensionais plásticas através da estereolitografia, com aplicação do laser na região espectral do infravermelho (10,6 μm). Entretanto, os resultados mostraram e confirmaram a obtenção de peças, mas com características diferentes no que se refere a sua propriedade estrutural. O estudo comparativo entre as resinas epóxi e poliéster permitiram entender que seus processos de pós-cura são diferentes. A peça obtida com a resina epóxi, não necessitou da aplicação de nenhum processo pós-cura, o que não ocorreu com a resina poliéster, que requer um tratamento térmico posterior à cura para adquirir estabilidade dimensional, pois restam ainda cerca de 15 % da resina para ser curada. Em ambas as amostras, a sílica em pó foi empregada como carga e o produto final com a aplicação do laser mostrou não ter as mesmas propriedades estruturais, resultando a peça confeccionada com a resina epóxi com alta rigidez e a confeccionada com a resina poliéster com rigidez moderada.

Nota-se, portanto que há um comprometimento entre as vantagens e desvantagens da utilização das duas resinas estudadas, no que se refere à produção de peças tridimensionais. Por um lado a resina epóxi apresenta maior viscosidade que a poliéster, dificultando o manuseio para o processamento das camadas e deposição sobre a camada anterior no sistema adaptado para o laser. Por outro lado o “*pot-life*” ou tempo de processamento, para a resina epóxi é bem menor que para a resina poliéster. Este é um fator importante, no que se refere ao manuseio da amostra como também em futuras confecções de peças tridimensionais de maiores dimensões, a não ser que se obtenha um sistema eletro-mecânico de muito boa qualidade e velocidade de operação compatível, controle dos parâmetros do laser, sistema de deposição sobre camadas e descrição da geometria [Scarpato, 1994]. É importante considerarmos neste ponto que a melhoria substancial do processo da cura localizada para a obtenção dos protótipos e peças tridimensionais foi árdua e acabou sendo o grande objetivo do nosso trabalho, para que ele se tornasse viável e abrisse as portas para a utilização da estereolitografia na região espectral do infravermelho. Mostraremos em capítulos subsequentes, os resultados do nosso trabalho com relação ao controle dos parâmetros mencionados acima para a construção das peças tridimensionais.

Capítulo 5

Análises Experimentais

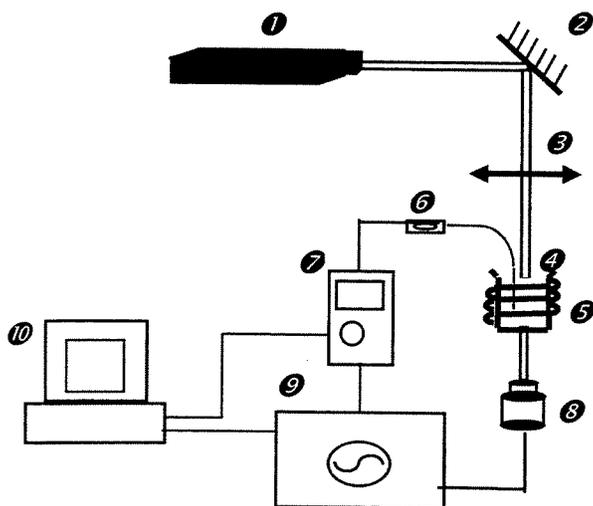
5.1 – Análise e Resultados Térmicos

O objetivo inicial foi explicar com detalhes os resultados experimentais da cura localizada com a radiação do laser, pois são fundamentais para o entendimento deste processo. Entretanto, para que as explicações fossem coerentes, decidiu-se inicialmente caracterizar o processo de cura que ocorre no volume da amostra, ainda não conhecido neste caso. Primeiramente, antes de começarmos a aplicação do laser na amostra para a obtenção da cura localizada, a análise do comportamento da amostra no processo de cura foi realizado através do aquecimento da amostra para diferentes temperaturas externas aplicadas, como esquematizado na Figura 5.1.

Para isto foram realizados experimentos objetivando a reação da amostra quando submetida a uma fonte externa de calor (não laser). Um pequeno volume de amostra semi-líquida foi aquecido em um “*becker*” envolvido por uma cinta de aquecimento (amianto), e com isto pôde-se monitorar os parâmetros que poderiam trazer informações a respeito do processo de cura. Inicialmente, foi monitorada, por meio de um termopar (tipo J), a temperatura no volume da amostra em função do tempo, aplicando diferentes temperaturas ambientes (externas). Simultaneamente, a transmitância da amostra para o laser de HeNe usado como transmissor óptico ($\lambda = 0,632 \mu m$), foi monitorada por meio de um detetor para o visível, notadamente para região espectral do laser. A transmitância é um método simples para identificar o início da reação de cura na amostra, desde que a resina semilíquida seja relativamente transmissível para a luz visível do laser de HeNe. O experimento tem o objetivo de se determinar a variação de temperatura da amostra em função do tempo de cura, utilizando o princípio da transmissividade do laser aplicado e escolhido propriamente, em função das fases de reação de cura da amostra.

O laser de HeNe ① foi focalizado através da lente ZnSe ③ sobre a amostra dentro do *becker* ④ que estava envolvido por uma cinta térmica de aquecimento ⑤. Dentro do *becker*, a temperatura interna da amostra foi monitorada por um termopar ⑥ (tipo J Cromel-Alumel) de características conhecidas. O laser de HeNe, atravessava a amostra e foi detectado por um detector visível ⑧, cujos sinais foram enviados para o osciloscópio ⑨ e para o módulo de aquisição de dados ⑩ que simultaneamente expôs os resultados. Um indicador indireto de temperatura ⑦ cobria o intervalo de temperatura do experimento.

Aparato Experimental



Descrição dos Equipamentos

- ① laser de hélio neônio (HeNe 632,8 nm)
- ② espelho 100% reflexivo
- ③ lente de focalização (ZnSe) de $f=26\text{cm}$
- ④ becker 10 cm diâmetro x 1,5 cm altura
- ⑤ cinta térmica de aquecimento
- ⑥ termopar (Tipo J)
- ⑦ indicador de temperatura Keitley 175 Autoranging Multimeter
- ⑧ detector para o visível Model 818 F-SL
- ⑨ osciloscópio 600 MHz
- ⑩ módulo de aquisição de dados

Figure 5.1 - Aparato experimental para monitorar as informações simultâneas da temperatura e da transmitância da amostra.

Pela correlação entre a evolução da temperatura interna da amostra e o registro da transmitância, pode-se determinar o instante da cura (denominado ‘início da cura’). As temperaturas externas de 44°C, 57°C, 65°C, 73°C e 80°C foram escolhidas para análise do comportamento da amostra durante o processo de cura. Para temperaturas superiores a 80°C a cura ocorria muito rapidamente, atingindo uma velocidade muito alta, num período de tempo quase que imensurável, por este processo colocando em risco, evidentemente a precisão e a confiabilidade do experimento.

Como sugere o experimento, a temperatura é um parâmetro importante, onde as velocidades de reação aumentam sensivelmente quando a temperatura é aumentada. Os resultados obtidos nos experimentos (Figura 5.2) indicam inicialmente um comportamento similar no processo de evolução da cura às diferentes temperaturas aplicadas; entretanto observa-se claramente uma resposta muito mais rápida à cura à medida que a temperatura cresce.

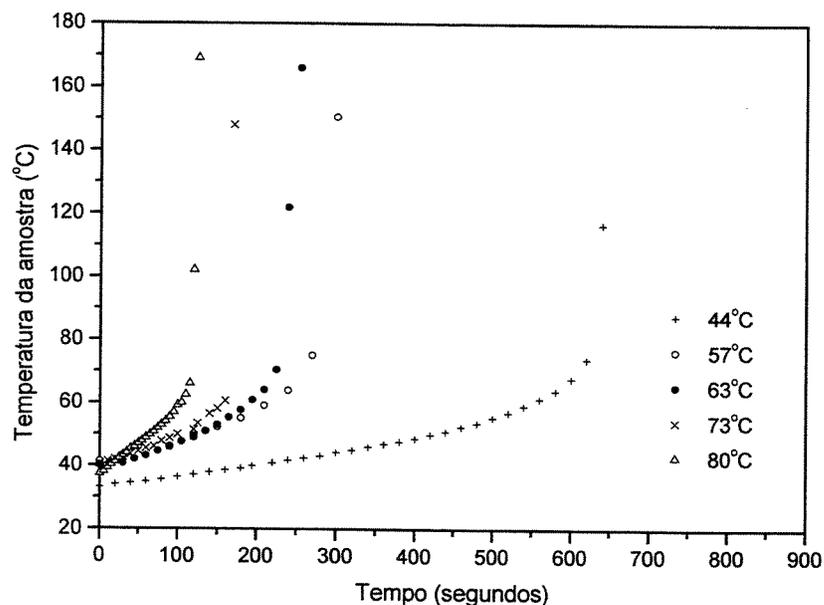


Figura 5.2 - Evolução da temperatura da amostra quando curada sobre várias temperaturas externas de aquecimento.

Observa-se também que o início do processo de cura ocorre numa faixa estreita de temperatura da amostra entre 60°C e 80°C, variação possivelmente decorrente da dificuldade com o controle da estequiometria no preparo da amostra. Os experimentos para monitorar o processo de cura no sistema epóxi/amina/sílica foram importantes porque, tradicionalmente, pode-se determinar a taxa de cura da reação envolvida no processo de cura com a obtenção da curva completa da temperatura em função do tempo, para a amostra. Com este resultado, matematicamente, pode-se estabelecer uma relação entre os parâmetros envolvidos na cura e obter a energia de ativação do sistema. Entretanto, as dificuldades experimentais são claras neste processo, não sendo possível obter a taxa de cura com precisão, uma vez que não se atingiu o ponto de temperatura máxima da reação. Pela mesma razão não se pode definir quantitativamente a energia de ativação.

Os experimentos anteriores envolvendo a evolução da temperatura da amostra com o tempo não foram suficientes para obter um valor preciso da energia de ativação da reação, nem foi possível definir quantitativamente a taxa na qual a cura estava ocorrendo. Desta maneira, para determinar a taxa de reação mais precisamente, em função da temperatura, foram realizadas medidas experimentais utilizando o “differential scanning calorimeter” ou calorimetria exploratória diferencial (DSC).

5.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O processo de DSC pode determinar graficamente o fluxo de calor de uma pequena quantidade de amostra tanto para uma temperatura fixa quanto para uma variação da temperatura. Em ambos os casos o fluxo de calor requerido para manter uma certa temperatura na amostra é comparado ao fluxo de calor de uma amostra não-reativa utilizada como referência. À medida que a reação ocorre, na amostra reativa, pode-se determinar quando a reação é endotérmica ou exotérmica, comparando-se os resultados. Pela comparação entre o fluxo de calor emitido pela amostra reativa e a amostra não-reativa, pode-se obter o calor liberado durante a reação. O estudo da amostra com o DSC visa à determinação da fração de conversão da amostra na cura, em função do tempo para diferentes temperaturas. O parâmetro de grande interesse na determinação de como a amostra cura quando sob as condições de irradiação é a energia de ativação que também pode ser obtida com o método DSC.

Para determinar a taxa de cura mais precisamente em função da temperatura, um criterioso procedimento de medidas foi empregado usando o Perkin-Elmer DSC-7. O processo DSC pode registrar o fluxo de calor na pequena amostra aplicando o aquecimento com uma temperatura fixa ou uma temperatura escalonada. O DSC tem sido usado extensivamente na investigação das transformações físicas e das reações químicas dos materiais. Em muitos casos, contudo, o conhecimento da taxa de cura e um entendimento de como que a taxa varia com a temperatura da reação é sempre muito importante. O estudo cinético dos resultados, como por exemplo, a taxa de cura $d\beta/dt$ e energia de ativação E_a foram extraídos dos dados fornecidos pelos programas de análise por computador.

O objetivo deste estudo é uma investigação mais detalhada da cinética de cura da resina termosensível por meio de técnicas analíticas como, por exemplo, a calorimetria exploratória diferencial (DSC). O uso desta técnica permite utilizar vários métodos de estudo da cinética de cura, divididos em: métodos dinâmicos e isotérmicos. O estudo tem como objetivo determinar a taxa de geração de calor, entalpia, durante a reação de cura do sistema polimérico termosensível empregando o método dinâmico de análise [Padma, 1995; Ennes, 1983].

5.2.1 – DSC de Compensação de Potência

No equipamento DSC de compensação de potência (desenvolvido pela Perkin Elmer Corporation, Patente US 3,263,484 – 1993), a amostra e a referência são aquecidas individualmente, em compartimentos separados. Isto torna possível manter ambas em condições rigorosamente isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alterações de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função da variação de temperatura a que é submetida, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a se anular esta diferença. Nisto consiste o “balanço nulo” de temperatura.

Um sinal proporcional à diferença de calor fornecida à amostra ou à referência, $\Delta H/dt$, é registrado em função da temperatura (ou do tempo em experimentos isotérmicos). A área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia, ΔH , sofrida pela amostra. Outra medida muito importante que pode ser feita por DSC é a da capacidade calorífica ($\text{cal.}^\circ\text{C}^{-1}$) ou do calor específico ($\text{cal.}^\circ\text{C}^{-1}.\text{g}^{-1}$). Quando um material é submetido a um aumento linear de temperatura, o fluxo de calor dentro da amostra é proporcional ao calor específico em cada instante. O calor específico pode, então, ser determinado em função da temperatura pela comparação entre o fluxo de calor na amostra e em uma substância padrão. Nas curvas DSC, a variação de calor específico se caracteriza por uma variação na linha base. A Figura 5.3 representa o esquema do DSC de compensação de potência.

Quando o par de sensores térmicos começa a detectar uma diferença térmica, um circuito de controle automático manda para a amostra mais fria uma quantidade de energia justamente suficiente para equilibrar a tendência do sistema e manter a igualdade das temperaturas das duas amostras. Um segundo circuito de controle eletrônico força a temperatura da amostra *A* ou da referência *R* (portanto, efetivamente das duas) a subir linearmente com o tempo. O registrador indica a energia elétrica que se deve fornecer para uma ou outra amostra a fim de manter as amostras em condições isotérmicas. Este fluxo diferencial de calor é registrado no termograma, em função da faixa de temperatura em que houve a mudança térmica na amostra.

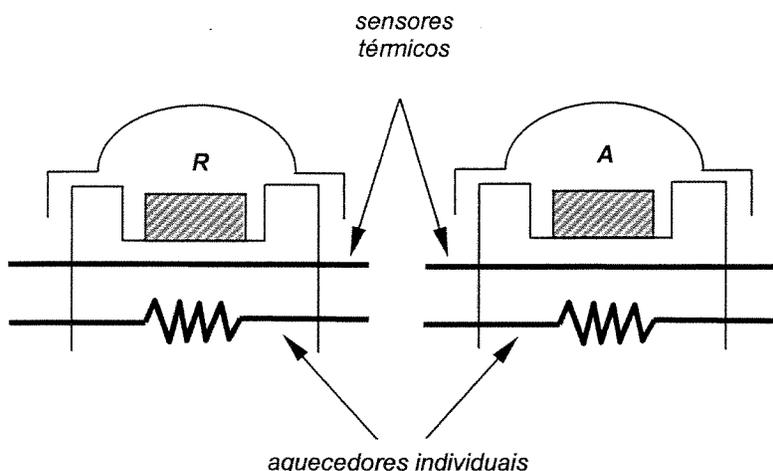


Figura 5.3 - Instrumento de análise térmica de compensação com cada suporte da amostra (analisada e referência) munido de seu próprio aquecedor.

5.2.2 – Fatores que Afetam as Curvas DSC

A confiabilidade dos dados das reações de calor e das transições medidas por DSC depende da eliminação de variáveis que não estão diretamente relacionada com o calor absorvido ou liberada pela amostra. Estas variáveis podem ser divididas em duas categorias: (1) fatores instrumentais e (2) características da amostra.

5.2.2.1. – Fatores Instrumentais

Alguns fatores instrumentais estão diretamente ligados a construção do equipamento e não podem ser alterados pelo operador. Entre eles estão: o material que compõem o disco suporte das cápsulas, a geometria do disco e do forno, o tamanho das soldas de junção dos termopares com o disco, a localização dos termopares, e outros. Entretanto, outros fatores também instrumentais são motivos de algumas considerações a seguir.

Taxa de aquecimento

Em geral, um aumento na taxa de aquecimento, por exemplo, de 2 para 20 °C/min, provoca um aumento nas temperaturas inicial e final dos eventos, bem como a temperatura do pico no seu ponto máximo. Os resultados apresentados ilustram este fato. O que justifica esta diferença é que o aumento na taxa de aquecimento aumenta a velocidade e o rendimento da reação ou transição provocando uma elevação da razão $\Delta H/ dt$ e dando origem a picos mais finos, com maior amplitude.

Tipo de cápsula (cadinho ou panela)

A maioria das amostras podem ser estudadas em cápsulas padrão alumínio não hermética, que podem ser: a) abertas (sem tampa), quando se faz um contato maior da amostra com a atmosfera do forno, b) prensadas, que aumentam o contato térmico entre a amostra, a cápsula e o disco da célula do DSC, reduzem o gradiente térmico na amostra ensaiada para estudos posteriores; e c) com tampa invertida, geralmente com um furo na tampa para evitar o aumento de pressão interna com aquecimento. Embora as cápsulas sejam as mais usadas, há aplicações que requerem o uso de outras cápsulas igualmente não herméticas. Assim, cápsulas de platina, ouro ou cobre é usado quando a amostra reage com o alumínio ou quando a amostra tem alguma transição entre 600 e 725 °C, uma vez que a temperatura máxima de uso das cápsulas de alumínio é de 600 °C. Cápsulas tem sido utilizadas em estudos estabilidade térmica oxidativa de polímeros usados em revestimentos de fios e cabos de cobre. Em caso de interações indesejáveis dos metais com a amostra, cápsulas de grafite podem ser usadas. As cápsulas herméticas, que podem ser de alumínio, ouro ou aço inoxidável, são utilizadas quando a amostra sofre uma indesejável perda de massa durante a corrida do DSC.

Um exemplo é a cura de resinas por reações de policondensation dando origem a um polímero termorrígido e a vários produtos voláteis, como água, por exemplo. Nestes casos, o calor consumido na volatilização destes compostos é, por vezes, maior que o calor gerado nas reações de cura, resultando no surgimento de um pico endotérmico onde seria esperado um pico exotérmico. Nestes casos, somente os empregos de cápsulas altamente resistentes à pressão interna podem tornar possível o acompanhamento das reações e a medida do grau de cura do polímero. É importante salientar, porém, que tais reações ocorrem sob pressão e, portanto, em temperatura diferente daquela observada sob pressão normal.

5.2.2.2 – Característica da Amostra

Massa da amostra

A área do pico das curvas DSC é proporcional ao calor da reação ou da transição representada e, portanto, diretamente relacionada à amostra empregada no experimento. Assim, quantidades maiores de amostra levam à obtenção de picos maiores, com possibilidade de deslocamento da temperatura do máximo do pico para valores ligeiramente mais altos. Com aumento da massa de amostra, os efeitos térmicos demoram mais já que quantidades maiores de calor devem ser transferidas. As temperaturas características também se alteram. Por outro lado, massa relativamente grande pode prejudicar a resolução de picos que representam eventos que ocorrem em temperaturas muito próximas. Massas pequenas permitem o emprego de taxas de aquecimento maiores.

5.2.3 – Mecanismos e Equações Cinéticas

O mecanismo de cura do polímero termosensível pode ser dividido em duas categorias: n-ordem ou autocatalizado. Isto indica que a cura não é necessariamente limitada por uma reação química, havendo outras reações químicas ocorrendo simultaneamente. Se o processo é uma reação unimolecular envolvendo a molécula de uma espécie simples isolada, a taxa é de primeira ordem [Bamford, 1975; Collins, 1973; Barral, 1995].

Caso o processo seja uma reação bimolecular que envolvem um par de moléculas que colidem e trocam de energia, a taxa é de segunda ordem. A ordem da reação é uma quantidade empírica, sendo a potência na qual a concentração dos componentes aumenta de acordo com as leis cinéticas. Para o nosso caso, é geralmente aceito que a reação do sistema epóxi/amina é bimolecular, e portanto, de segunda ordem.

Todo estudo cinético começa com uma equação básica da taxa que relaciona a fração de conversão $d\beta/dt$ para uma temperatura constante como função da concentração dos reagentes $f(\beta)$ dada a uma taxa constante Φ :

$$\frac{d\beta}{dt} = \Phi \cdot f(\beta) \quad (5.1)$$

Para polímeros que seguem cinéticas de n-ordem, a taxa de conversão é proporcional a concentração do material que tem ainda para reagir, por exemplo:

$$f(\beta) = (1 - \beta)^n \quad (5.2)$$

onde β é a fração da concentração dos reagentes consumidos após um tempo t (β é também a fração de conversão) e n é a ordem da reação.

A equação cinética geral para o caso de cinéticas de n-ordem é dada por:

$$\frac{d\beta}{dt} = \Phi \cdot (1 - \beta)^n \quad (5.3)$$

onde Φ é a taxa constante da reação e t é o tempo da reação.

Para determinar o valor de n , e portanto a ordem da reação pode-se aplicar:

$$\ln \frac{d\beta}{dt} = \ln \Phi + n \ln (1 - \beta) \quad (5.4)$$

onde n encontrado em trabalhos anteriores foi aproximadamente 2, sendo um resultado que indica que a reação de sistema epóxi/amina é de segunda ordem.

A técnica DSC tem sido empregada para medir o calor da reação termosensível, que, por medir o fluxo de calor, monitora quantitativamente ambos o calor e a taxa de cura. Nestes estudos é considerado que a taxa de cura $d\beta/dt$ é diretamente proporcional a taxa de liberação de calor, uma vez que a reação é um evento térmico. A taxa de cura da maioria das reações aumenta quando a temperatura é elevada. A dependência da temperatura da taxa de cura pode frequentemente ser adaptada empiricamente pela equação proposta por Arrhenius:

$$\frac{d\beta}{dt} = A \cdot \exp(-E_A/R.T) \quad (5.5)$$

enquanto R e T são a constante dos gases e a temperatura absoluta, respectivamente, os outros dois parâmetros, a constante pré-exponencial A (que é independente da temperatura) e a energia de ativação E_A podem ser determinados pelo registro de $\ln d\beta/dt$ contra $1/T$. De acordo com Arrhenius, a equação 5.5 indica que as moléculas devem atingir uma energia mínima E_A para poderem formar novas ligações durante a reação.

5.2.4 – Métodos da Avaliação da Cinética de Reações por DSC

A análise da cinética de reações contempla a determinação da equação cinética adequada (mecanismo de reação) para o sistema analisado e a medida de ordem de reação, de energia de ativação e de fatores de frequência da reação. O objetivo da análise cinética pode ser modelar o comportamento da reação ou transição para desenho e controle de processos, caracterização da reação ou comparação do comportamento de diferentes matrizes.

É recomendável que a caracterização completa e modelagem da reação ou transição seja feita por métodos isotérmicos. Estes são mais efetivos para distinguir diferentes tipos de reação, elucidando mecanismos complexos e detectando a transição de controle químico da reação para o controle por difusão. Os métodos isotérmicos geralmente dão a descrição mais precisa e confiável da reação. Os métodos de aquecimento a uma única taxa como, por exemplo, Borchardt-Daniels, não são capazes de reproduzir os parâmetros cinéticos determinados isotermicamente. Porém, são de rápida obtenção e úteis para estudos comparativos. Métodos a uma única taxa em conjunto com métodos isotérmicos podem ser utilizados para observar mudanças no mecanismo da reação em função da temperatura. Métodos de aquecimento com múltiplas taxas como, por exemplo, Ozawa ou ASTM E-698, dão uma estimativa muito boa da energia de ativação para a maioria das reações sem a necessidade de se conhecer o mecanismo da reação. Estes métodos são úteis na determinação de mudanças no mecanismo da reação em função de mudanças na energia de ativação. O estudo da cinética de cura de resinas epóxi pode ser realizado via métodos dinâmicos e isotérmicos. A Figura 5.4 mostra o diagrama dos dois métodos de análise térmica.

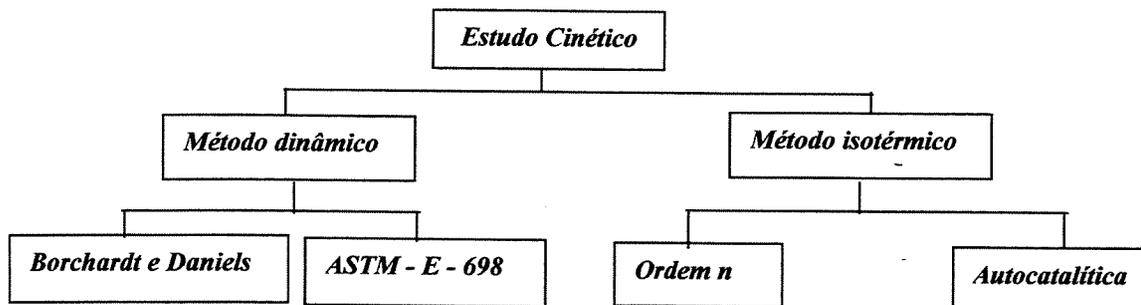


Figura 5.4 – Diagrama dos métodos utilizados no estudo cinético de cura.

A técnica conhecida como calorimetria exploratória diferencial (DSC), caracteriza-se por medir diretamente o efeito térmico (fluxo de calor) durante a cura de materiais contendo polímeros como base. Este método permite determinar diretamente a taxa de conversão medindo a quantidade de calor liberada da amostra durante a reação de cura. O objetivo em caracterizar a cura de polímeros é a de fornecer uma descrição detalhada do processo de cura, abrangendo a aplicação da análise térmica (DSC) para investigar o calor da reação, as transições térmicas ou reações químicas.

O DSC empregado na determinação da taxa de cura e da energia de ativação foi um *Perkin-Elmer DSC-7* fabricado pela *DuPont 990 Thermal Analyser*. Esta técnica fornece rapidamente cálculos automáticos da energia de ativação (E_A), fator pré-exponencial (A), e a taxa constante (Φ). Estes valores são então inseridos como dados nos programas de análise para fornecer uma série de curvas térmicas. Estas curvas são usadas para avaliar a conversão da amostra em termos de tempo e temperatura. No método Borchardt e Daniels aplicado, o programa cinético permite o cálculo da energia de ativação, E_A , do fator pré-exponencial, A , do calor da reação, ΔH , da taxa constante, Φ , de um simples experimento dinâmico DSC.

5.2.5 – Determinação Experimental da Taxa de Cura

Neste estudo empregaremos a técnica de análise térmica para medir a dependência da cura no tempo à uma temperatura constante. O sistema escolhido para este estudo foi a resina epóxi DGEBA (DER 383 – Dow Química), o dietileno triamina DETA (DEH * 20 – Dow Química) e a sílica em pó, na quantidade estequiométrica da composição ótima (10 partes de epóxi; 1,4 partes de dietileno triamina; e 0,7 partes de sílica em pó). Em alguns sistemas, o calor da reação é bem conhecido e pode ser utilizado como estudo dinâmico isotérmico para quantificar a fração na qual a reação ocorre. Na preparação da amostra, um cuidado especial deve ser exercido para prevenir que a reação não ocorra antes do início do experimento e que não ocorra degradação dos reagentes. Um procedimento é misturar a solução de reagentes à baixas temperaturas (por exemplo, 0°C), ou abaixo da temperatura na qual o agente de cura inicia a reação, no caso do dietileno triamina, abaixo da temperatura ambiente. As aminas tendem a serem instáveis e devem ser armazenadas em locais secos, escuros e frios.

A técnica DSC foi apropriada e suficiente para o nosso estudo para monitorar, simultaneamente, a taxa de cura $d\beta/dt$ e a fração de conversão β . O método empregado, no qual a taxa e a fração de cura são continuamente monitoradas no calorímetro, é aplicável para taxas mínimas de liberação de calor, dependente primeiramente da sensibilidade do calorímetro e da taxa máxima de liberação de calor, e dependente do tempo para que o calor e o instrumento estabeleçam um equilíbrio isotérmico.

A fração de conversão, então é dada por:

$$\beta = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \quad (5.6)$$

onde ΔH_t é o calor liberado em um dado instante de tempo t e ΔH_T é o calor total liberado quando um material não curado é levado a cura completa, e este valor é uma constante para uma resina termosensível específica.

5.2.6 – Determinação da Energia de Ativação

A energia de ativação é a energia necessária para formar o complexo ativado a partir dos reagentes e é um fator de maior importância na determinação da grandeza de uma velocidade de reação. Entre qualquer colisão que leva a uma reação, algumas ligações são rompidas e outras são formadas. Durante colisão reativa individual, a energia total das partículas em colisão pode ser convertida entre energia cinética e energia potencial dos átomos participantes. A energia de ativação é explicada mais facilmente se supusermos que entre o arranjo atômico que chamamos produtos e aqueles que chamamos reagentes existe um arranjo atômico que possui uma energia potência maior do que a de reagentes ou de produtos. Para passar de reagentes à produtos, um par de moléculas em colisão deve possuir uma energia total ao menos igual em grandeza à energia potencial de sua configuração atômica intermediária.

Observando a equação 5.5 nota-se que a taxa de cura diminui quando a energia de ativação E_a aumenta. Levando os termos de ambos os lados da equação 5.5 ao logaritmo natural, tem-se que:

$$\ln \Phi = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5.7)$$

A equação 6.8 tem a forma de uma reta, predizendo que o gráfico de $\ln \Phi$ vs $1/T$ será uma reta com um coeficiente angular igual a $-E_a / R$ e um coeficiente linear igual a $\ln A$.

Então, se conhecemos a taxa de reação para duas diferentes temperaturas, podemos utilizar a equação 5.7 para determinar a energia de ativação E_A da reação. Por exemplo, supondo que para duas diferentes temperaturas T_1 e T_2 , a reação tem uma taxa constante Φ_1 e Φ_2 . Então, para T_1 tem-se que:

$$\ln \Phi_1 = -\frac{E_A}{R T_1} + \ln A \quad (5.8)$$

e para T_2 ;

$$\ln \Phi_2 = -\frac{E_A}{R T_2} + \ln A \quad (5.9)$$

Subtraindo $\ln \Phi_1$ de $\ln \Phi_2$ tem-se que:

$$\ln \Phi_1 - \ln \Phi_2 = \left(-\frac{E_A}{R T_1} + \ln A \right) - \left(-\frac{E_A}{R T_2} + \ln A \right) \quad (5.10)$$

Simplificando esta equação e rearranjando, chega-se em:

$$\ln \frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.11)$$

A equação 5.11 fornece um caminho conveniente para calcular a energia de ativação quando se conhece a taxa constante Φ_1 para alguma temperatura T_1 e a taxa constante Φ_2 para alguma temperatura T_2 .

Capítulo 6

Modelo Teórico e Numérico do Processo da Cura Localizada

6.1 – Modelo Teórico do Processo da Cura Localizada

Inicialmente, foi elaborado um modelo teórico que prevê e introduz os parâmetros de controle e estudo da resina termosensível adequada a fabricação de peças plásticas, que acreditamos ser apropriado para explicar os fenômenos físicos envolvidos com a cura e a interação laser/resina. Com a definição dos parâmetros e das principais características da resina pode-se estabelecer um modelo teórico simples para descrever o fluxo de calor na cura localizada induzida por laser, e assim pode-se prever ambas, a localização e a taxa de cura em função dos parâmetros do laser. O modelo teórico está voltado para interpretação das principais causas relacionadas com a cura e a interação laser/resina, e sobre as principais características do sistema resina/agente de cura/carga, a saber:

- Elevado coeficiente de absorção óptica, que determina a potência associada ao laser, sua profundidade de ação e o tempo de interação do feixe laser sobre a camada de resina.
- Baixo coeficiente de difusividade térmica, que controla a profundidade e alcance lateral da condução do calor após a absorção da energia do laser.
- Baixo coeficiente de expansão dimensional, que controla a variação dimensional, durante e após a cura.
- Viscosidade adequada, que controla a capacidade de copiar detalhes e a facilidade experimental de deposição de cada camada.
- Espessura da camada a ser curada, que deve ser de décimos de mm (resolução vertical e repetibilidade)

- Controle do “*pot-life*” ou tempo de processamento da resina, que deve ser feito pela modificação do agente de cura ou por incorporação de cargas.
- Composição da amostra epóxi/agente de cura/carga que é crítica, no processo da cura localizada com laser.

Nos experimentos iniciais [Scarparo,1995] a cura localizada foi obtida com o laser de CO₂ operando no modo contínuo com trajetória circular repetidamente na superfície da amostra com velocidade de varredura v . Pela divisão do diâmetro do feixe 2ω pela velocidade de varredura v , pode-se obter o “dwell time” ou tempo de interação do feixe laser na superfície da amostra, dado por:

$$t_d = \frac{2\omega}{v} \quad (6.1)$$

que é o tempo médio onde qualquer ponto que sob a varredura do laser é irradiado.

Como o objetivo é prever o efeito que o laser tem na cura, é preciso determinar quanto de energia foi liberado na amostra e o volume no qual esta energia foi distribuída. Em observações anteriores, constatou-se que a amostra é altamente absorvente para o comprimento de onda do laser de CO₂ (10,6 μm), uma vez que toda a energia depositada pelo feixe laser durante o tempo de interação, é absorvida pela amostra dentro de uma distância da superfície, igual a profundidade de absorção δ . A profundidade de absorção óptica δ foi determinada pela medida da transmitância da amostra não curada com espessura da camada de 90 μm em um espectrofotômetro IR 700 para o comprimento de onda do laser de CO₂, e o valor foi aproximadamente de $\delta = 40 \mu\text{m}$. No modelo teórico, considera-se que um pequeno volume cilíndrico V absorve uma energia E durante o tempo de interação t_d , onde V é dado por:

$$V = \pi \cdot \omega^2 \cdot \delta \quad (6.2)$$

onde ω é o raio do feixe laser.

A energia depositada no volume V é o produto da potência contínua do laser e do tempo de interação ou “*dwell time*”:

$$E_p = P.t_d \quad (6.3)$$

A aproximação da equação (6.3) é válida para o período do t_d e é razoável para amostras experimentais em razão da absorção ser elevada (~95%). A taxa $d\beta/dt$ na qual o polímero cura (onde β é a fração de conversão da reação) é uma função da temperatura imposta. Para irradiações de curtas durações empregadas em experimentos prévios, a variação da temperatura é diretamente proporcional a energia depositada, ao calor específico c_p e a massa m do material contido no volume V de acordo com a expressão:

$$E_p = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (6.4)$$

A massa do volume aquecido pode ser calculada usando-se a densidade da amostra $\rho=1.16 \text{ g/m}^3$. Como o processo de cura é descrito em função da temperatura e do tempo, pode-se prever o comportamento de cura como função das condições de irradiação.

Assumindo que a cada instante que o laser passa em um ponto na superfície da amostra, o volume irradiado absorve a energia do pulso, o volume sofrerá um aumento médio da temperatura dado pela Eq. (6.4) reescrita por:

$$\Delta T = \frac{E_p}{m \cdot c} = \frac{P \cdot t_d}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta \cdot \rho \cdot c} \quad (6.5)$$

Na obtenção da cura em uma região de localização bem definida, deve-se ter um conhecimento quantitativo de onde a energia do feixe laser é depositada e como ela se espalha através do polímero. Intuitivamente espera-se que, se o laser for focalizado e varrer a amostra muito rapidamente, a cura não será obtida, pelo fato da amostra não absorver energia suficiente para iniciar a cura.

Quando a velocidade de varredura é muito lenta, a energia depositada pode se espalhar para fora da área irradiada e a cura ocorrer em uma área maior do que a desejada. Existe, portanto, um balanço entre o início do processo de cura e a restrição do espalhamento dentro das fronteiras espaciais desejadas.

6.2 – Análise Numérica

Antes do advento dos computadores, os modelos matemáticos eram baseados em técnicas analíticas e abordagens experimentais. Na década de 80, a informática iniciou seu movimento acelerado com a criação de microprocessadores mais velozes e possantes, juntamente com periféricos de armazenamento de dados de grande capacidade e de rápido acesso de leitura. A aplicação de modelos matemáticos baseados em técnicas numéricas aumentou desde então, utilizando como ferramenta de cálculo o computador e linguagens de programação. Dois dos métodos numéricos mais explorados por centros de pesquisa são o método de elementos finitos (M.E.F) e o método de diferenças finitas (M.D.F). Esses métodos podem basear-se, por exemplo, na divisão do sistema resina/ar em pequenos intervalos, de modo a se estabelecer uma malha, e na substituição das equações que descrevem a transferência de calor, por equações aproximadas de diferenças finitas. Estas equações são, então, resolvidas passo a passo para pequenos intervalos de tempo e temperatura neste ponto e pontos adjacentes no instante anterior.

6.2.1 – Lei da Conservação da Energia

Durante o processo de cura, a energia, na forma de calor, é transportada da resina para o meio ambiente. Além disso, o calor é gerado no material devido à transformação de fase. A lei da conservação da energia pode ser então aplicada em volumes de controle convenientemente estabelecidos para a análise da transferência de calor. Assim, uma vez estabelecido um volume de controle, pode-se dizer que em um intervalo de tempo (Δt) a diferença entre a quantidade de energia que entra e a quantidade que sai somada à energia gerada deve ser igual à energia armazenada no mesmo, ou seja:

As equações desenvolvidas para coordenadas cartesianas podem ser transpostas para coordenadas polares. No caso de coordenadas cilíndricas, elas são representadas por r , θ e z . Assim a posição de um ponto qualquer (P) é função dessas coordenadas, ou seja: $P = f(r, \theta, z)$. E a projeção desse ponto no plano x e y é representada por: $P' = f(r, \theta)$.

A Eq. (6.10) pode ser transformada em coordenadas cilíndricas por técnicas padrões de cálculo. O resultado é o seguinte:

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = k \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q \quad (6.13)$$

6.2.3 – Aplicação do Programa Genérico Ansys

O Ansys utiliza o método de elementos finitos na resolução de problemas das áreas estrutural, magnética, térmica e mecânica de fluidos. Este estudo explora sua aplicação na área térmica, mais especificamente, no processo de cura que ocorre nos materiais poliméricos. O programa é de grande utilidade na simulação da cura de peças com geometria mais complexas, possibilitando tratamentos bidimensionais e tridimensionais e também por apresentar facilidades de pré e pós-processamento dos dados. O Ansys também oferece a possibilidade de visualizar a evolução térmica durante a cura do material através de um desenho colorido e uma relação entre cores e intervalos de temperatura, de cada ponto, em cada instante de interesse. Utilizando essa ferramenta podemos identificar as isotérmicas que representam as regiões de cura. O programa de análise numérica pelo método de elementos finitos Ansys é um instrumento utilizado na engenharia na resolução de problemas variados como, por exemplo:

- Construir modelos ou transferir modelos de estruturas, produtos e componentes feitos em programas CAD;
- Aplicar outras condições de contorno e performance nos modelos;
- Estudar respostas físicas tais como níveis de tensão, distribuição de temperatura ou de impacto de campos magnéticos;

- Otimizar o processo de criação de um projeto no sentido de reduzir custos; simular testes mecânicos em protótipos quando não se deseja ou não é possível realizar testes experimentais (em aplicações biomédicas, por exemplo) [ANSYS Manual Guide, 1996]

Simulações térmicas têm um importante papel em um vasto campo de pesquisa na área de engenharia e em alguns casos, essa análise requer um conhecimento no campo de análise de tensões internas causadas por expansão térmica ou contrações. O Ansys também pode ser utilizado nesses casos. A análise térmica desenvolvida pelo Ansys calcula a distribuição de temperatura e quantidades térmicas relacionadas em um sistema ou componentes. As quantidades térmicas típicas de interesse são: perfil de temperatura, quantidade de calor ganha ou perdida, gradientes térmicos, fluxos de calor. A modelagem matemática do sistema laser/resina é uma poderosa ferramenta que proporciona o levantamento dos parâmetros ótimos de operação do laser. O efeito produzido pelo laser é influenciado por um conjunto de variáveis como perfil de intensidade do feixe laser, do tempo de interação da radiação com o material, assim como das propriedades físicas deste, tais como a profundidade de absorção, a condutividade térmica, entre outras. O conhecimento e o controle precisos deste conjunto de variáveis são necessários para uma formulação física real do processo.

6.2.3.1 – Estruturação do Modelo Numérico

Com o movimento do feixe laser sobre a superfície da amostra, a temperatura na região da superfície começa a aumentar e por condução do calor, a energia é transmitida para o interior da amostra. O tempo de interação do feixe laser no volume irradiado deve ser suficiente para se atingir temperaturas acima de 80°C que representa a temperatura de início da cura. Após este intervalo de tempo, ocorre um resfriamento rápido (>1000 °C/s) pela transferência de calor para regiões da amostra que não foram afetadas pelo calor e para o ar. Com a finalidade de descrever o fluxo de calor na cura induzida por laser, foi aplicada a equação geral da condução de calor dependente do tempo em coordenadas cilíndricas empregando o método de elementos finitos, o que nos permite prever o comportamento da cura da resina como função das condições de irradiação laser.

A base para a análise térmica no Ansys é a equação de balanço de calor obtida a partir do princípio da conservação de energia [Ansys Theory Reference, 1996]. A simulação pelo método de elementos finitos calcula as temperaturas nodais e a partir dessas obtém as outras quantidades térmicas. A equação geral da condução de calor em coordenadas cilíndricas para o sistema bidimensional é dada por:

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = K \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \overset{\circ}{q} \quad (6.14)$$

onde K = condutividade térmica da amostra [W/m.K],

c = calor específico [J/kg. K],

ρ = densidade [kg/m³],

$\overset{\circ}{q}$ = geração de calor [W/m³],

T = temperatura [K],

t = tempo [s],

r, z = coordenadas cilíndricas [m].

A equação geral de condução de calor descreve a distribuição da temperatura através de um corpo e consiste em se encontrar a temperatura a qualquer tempo e em qualquer ponto do corpo com uma temperatura inicial conhecida e sujeito às condições de contorno. O desenvolvimento do modelo numérico leva em consideração o caso em que a amostra condutora de calor possa também ter uma fonte interna de geração de calor.

Como aproximação utiliza-se no tratamento do modelo numérico, o termo $\overset{\circ}{q}$ descrevendo a potência depositada pelo feixe laser na amostra. Esta aproximação permite apenas estimar o calor gerado pela fonte laser no volume de absorção e despreza o calor gerado pela formação de ligações cruzadas no processo de cura.

Assume-se então que a energia é depositada pelo feixe laser com intensidade espacial uniforme, expressada por:

$$q^0 = \frac{P}{\pi \cdot \omega^2 \cdot \delta} \quad (6.15)$$

onde P = potência de saída do laser [W];

ω = raio do feixe [m];

δ = profundidade de absorção óptica [m];

6.2.3.2 – Pré-processamento

A construção do modelo em elementos finitos é a primeira e mais demorada parte do processo. O pré-processamento de dados engloba a escolha do tipo de análise, tipo do elemento a ser utilizado, as constantes reais do problema, as propriedades físicas dos materiais e a geometria do modelo. O Ansys possui mais de 100 tipos diferentes de elementos para serem escolhidos. O tipo de elemento determina o grau de liberdade do problema, a disciplina a que se refere (estrutural, térmica, magnética, mecânica dos fluidos, entre outras), definindo também se o modelo será bi ou tridimensional e o tipo de geometria que será considerada. O elemento utilizado nas simulações é o *Plane 77*, esse elemento possui apenas um grau de liberdade, a temperatura. É um elemento bidimensional que pode ser usado tanto para análises térmicas em regime transiente quanto em regime estacionário e pode gerar dois tipos de simetria: uma simetria “tipo espelho” a partir do eixo escolhido e outra rotacional em torno do eixo.

A maioria dos elementos requer as propriedades físicas dos materiais que eles estão representando dependendo da sua aplicação. Essas propriedades podem ser lineares ou não lineares, isotrópicas ou anisotrópicas, constantes ou dependentes da temperatura. Dentro de uma mesma análise pode-se ter vários conjuntos de propriedades que definem os múltiplos materiais que podem compor o modelo. As propriedades relevantes na análise térmica são a condutividade térmica, o calor específico, a densidade e a entalpia.

Durante o procedimento de definição dos materiais, os conjuntos de propriedades são numerados e vão ser relacionados, posteriormente, aos seus respectivos elementos dentro da geometria do modelo a ser construído. No caso de propriedades lineares dependentes da temperatura deve-se construir uma tabela das temperaturas e depois se relaciona a cada valor da temperatura o valor correspondente da propriedade relevante. Se o número de valores atribuído às propriedades for diferente do número de valores da temperatura, o programa desprezará um dos valores. Após definição destes valores pode-se visualizar o gráfico da propriedade versus a temperatura para verificação e retificação dos possíveis erros. Durante a resolução do problema o Ansy's leva em consideração as propriedades dependentes da temperatura, enquanto as matrizes são formuladas. Primeiro ele calcula a temperatura no centro de cada elemento e determina o valor da propriedade correspondente por interpolação linear da tabela da propriedade versus a temperatura, e então, usa este valor como elemento da matriz para o próximo cálculo; se a temperatura calculada está fora do intervalo estipulado, o programa considera um dos valores extremos atribuídos as propriedades de acordo com a simulação. Definidas as propriedades, o próximo passo é gerar um modelo de elementos finitos que se adequa à geometria do modelo a simular. Descreve-se a forma geométrica do seu modelo e instrui o Ansy's para automaticamente dividi-lo em elementos e nós controlando-se o tamanho e a forma desejada.

A especificação das condições de contorno e os intervalos de tempo são as próximas tarefas. Inicialmente, no caso da análise térmica, o tipo de análise é escolhido entre transiente e estacionário. Aplicam-se, então, as condições iniciais e de contorno do problema, que nesse caso englobam a temperatura inicial do material polimérico e do meio que envolve o sistema. Finalmente, se escolhe o intervalo de tempo utilizados nos cálculos e o tempo total de simulação e o programa está pronto para iniciar a solução do problema.

6.2.3.3 – Pós-processamento

Tendo sido calculada a solução, há dois tipos de pós-processadores de dados. No primeiro tipo, POST1, (*General Postprocessor*) os resultados são verificados em determinado momento sobre o sistema inteiro ou em uma parte escolhida. No caso da análise térmica, o modelo é

apresentado colorido e as cores são relacionadas a intervalos de temperaturas em um determinado momento. A outra opção de verificação de dados, POST26, (*Timehist Postprocessor*) retorna os resultados obtidos durante o intervalo de tempo da análise em pontos previamente escolhidos pelo usuário. Na análise térmica o resultado é uma curva da temperatura obtida durante a cura do material polimérica, em qualquer ponto do sistema analisado. Este resultado pode ser obtido em forma de gráficos ou tabelas que podem ser copiados e analisados em algum outro programa desejado. Ambas opções apresentam uma estimativa de erros e também possibilitam ao usuário realizar manipulações matemáticas dos dados.

6.2.3.4 – Condições de Contorno e Simplificações Adotadas

Todos os problemas analisados nesse estudo foram tratados, basicamente, da mesma maneira. Nesse item encontra-se a descrição dos passos seguidos, de acordo com o sistema de pré e pós processamento já apresentados, em cada um dos casos de interesse. Em todos os casos, como já citado, o mesmo tipo de elemento foi utilizado, *Plane 77*, e o mesmo tipo de simetria proposto. Outra semelhança entre os modelos, é que todos foram tratados tridimensionalmente e utilizaram a mesma adaptação descrita a seguir para que os resultados apresentados fossem os mais próximos possíveis aos experimentais.

A Eq. (6.14) deve ser resolvida sob condições iniciais e de contorno adequadas. No presente caso, deve-se satisfazer:

- *Condição inicial*

- Para $t=0$, $T(r,z,t)=T_{amb}$,

- *Condições de contorno adiabáticas*

- condição de simetria $\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \text{ para } r=0 \text{ e para } r=R; \\ \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \text{ para } z=0 \text{ e para } z=H \end{array} \right.$

- O calor gerado \dot{q} na fina camada da resina dada pelo raio ω (raio do feixe) e pela altura δ (profundidade de absorção da resina) representa a energia liberada pela radiação laser,
- O calor gerado é transferido para a parte restante por condução de calor.

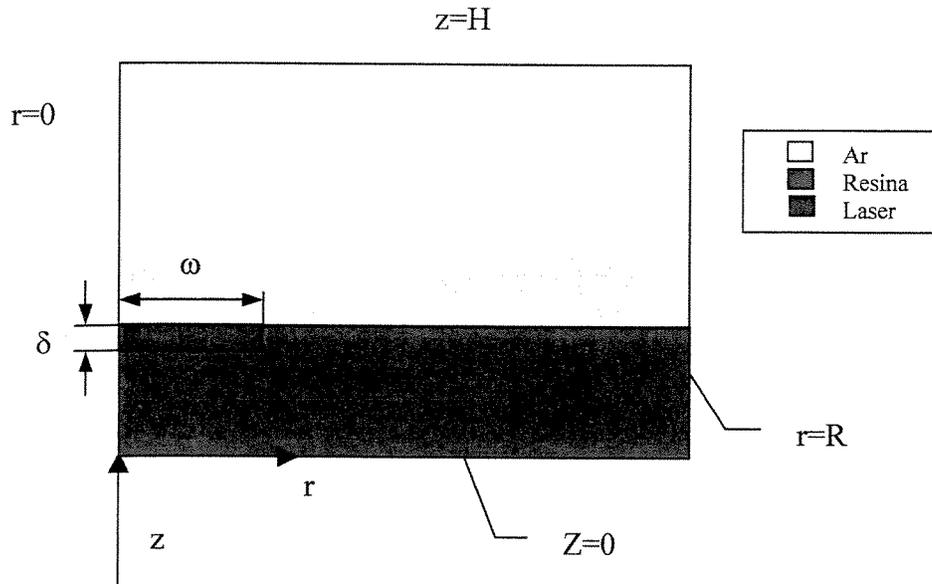


Figura 6.1 – Representação da Geometria Utilizada nas Simulações.

6.2.3.5 – O Método dos Elementos Finitos (M.E.F.)

O Método de Elementos Finitos é a técnica de análise numérica utilizada pelo Ansys para obtenção de soluções aproximadas para uma ampla variedade de problemas em engenharia. Com o Método de Diferenças Finitas pode-se tratar alguns problemas de difícil solução, mas, por exemplo, quando se trata de geometrias irregulares ou condições de contorno mais complexas este método torna-se pouco recomendado. O Método de Elementos Finitos utiliza basicamente uma malha de elementos discretos para modelar analiticamente uma região. Um exemplo de como o modelo de diferenças finitas e o de elementos finitos podem ser usados para representar uma forma geométrica complexa, pode ser visto na representação da turbina na Figura 6.2.

O modelo de elementos finitos (usando simplesmente elementos bidimensionais triangulares) mostra uma melhor aproximação no contorno da região e menor número de nós. Este exemplo mostra somente que para os casos de geometrias complexas o método de elementos finitos é particularmente bem apropriado.

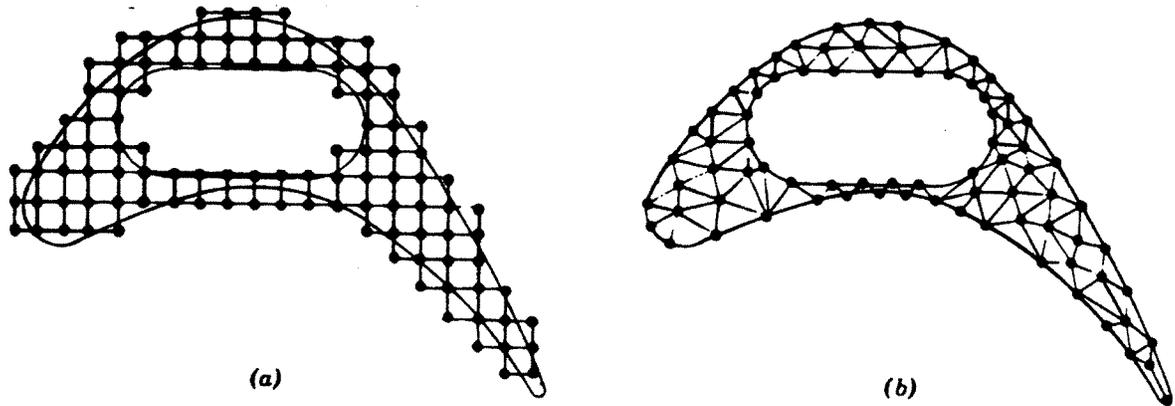


Figura 6.2 – (a) Método de Diferenças Finitas e (b) discretização pelo Método de Elementos Finitos do perfil de uma turbina

Em termos gerais o método de elementos finitos trabalha nas seguintes etapas que serão descritas a seguir:

1. *Discretizar a região tratada* – a primeira etapa consiste em dividir a região em elementos. Na Figura 6.1 a turbina foi dividida em elementos triangulares que podem ser usados para encontrar a distribuição da temperatura. Uma variedade de formas de elementos pode ser usada, e diferentes formas de elementos podem ser empregadas em uma mesma região.
2. *Função de interpolação* – a próxima etapa é atribuída aos nós para cada elemento e a escolha da função interpolação para representar as variáveis no elemento. Frequentemente, os polinomiais são selecionados como funções de interpolação devido a facilidade em integrar.
3. *Propriedades dos elementos* - desde que o modelo de elementos finitos tem sido estabelecido (isto é, os elementos e a função de interpolação selecionados) pode-se determinar a equação matricial que expressa as propriedades dos elementos individuais.

4. *Condição de contorno imposta* – antes que o sistema de equações esteja pronto ele deve ser modificado para as condições de contorno do problema. Neste estágio são impostos os valores nodais dependentes das variáveis.

5. *Resolver o sistema de equações* – A montagem do processo fornece uma seleção de equações simultâneas para se obter os valores dos nós no problema. Se o problema descreve um estado estacionário ou comportamento em equilíbrio então ele resolve equações algébricas lineares ou não-lineares. Se o problema é transiente, os nós são função do tempo e serão resolvidos com equações diferenciais.

Capítulo 7

Construção de Protótipos pelo Processo de Estereolitografia a Laser Infravermelho (ELI)

7.1 – Estereolitografia a Laser no Infravermelho (ELI)

Dando continuidade a esta pesquisa, o nosso desafio principal foi o desenvolvimento de uma máquina protótipo para estereolitografia laser na região espectral do infravermelho, para avaliar melhor o processo como um todo, desde a etapa de criação do modelo conceptual, com o uso de um sistema de modelamento de sólidos CAD, passando pela fase de processamentos dos dados, corte do sólido em planos (“fatiamento” do sólido), até a produção do modelo físico.

Em linhas gerais, a estereolitografia convencional é um processo que envolve o uso do feixe laser ultravioleta para desenhar camadas de um objeto sobre um polímero líquido fotocurável. Sucessivas camadas, onde cada qual adere a camada de baixo, são construídas uma camada no topo da outra para formar o modelo tridimensional. Como já mencionado, algumas dificuldades crônicas afetam o grande potencial desta tecnologia, uma vez que a estereolitografia ainda não é bem controlada. A contração e a necessidade de um tratamento adicional pós-cura continuam afetando a precisão e a qualidade do modelo, permanecendo como os maiores problemas. Com o objetivo de solucionar estas dificuldades e também de estudar melhor o comportamento da cura localizada, desenvolvemos uma máquina protótipo para a estereolitografia laser na região espectral do infravermelho, região espectral sob a qual ainda não se havia estudado a estereolitografia.

7.2 – Configuração dos Equipamentos da Máquina Protótipo ELI

Neste trabalho, a máquina estereolitográfica foi desenvolvida e utilizada para a cura específica de resinas termosensíveis. Esta máquina protótipo estereolitográfica foi construída basicamente com um laser de CO₂ apresentando potência nominal de 50 watt, um sistema optoeletrônico HPM10A (*High Performance Module*) de varredura laser de alta precisão, controlado por uma placa HC/2, que dirige e focaliza o feixe laser e uma mesa elevadora suporte, também projetado para a máquina estereolitográfica laser no infravermelho (ELI). A mesa elevadora possui uma base para fixação do substrato (teflon) e um dispositivo de dispersão da resina semilíquida (Figura 7.1). Um software complementar, desenvolvido especificamente para o projeto, controla o deslocamento da mesa elevadora e o movimento do dispositivo de dispersão da resina em sincronismo com o laser de CO₂ e com o sistema optoeletrônico HPM10A.

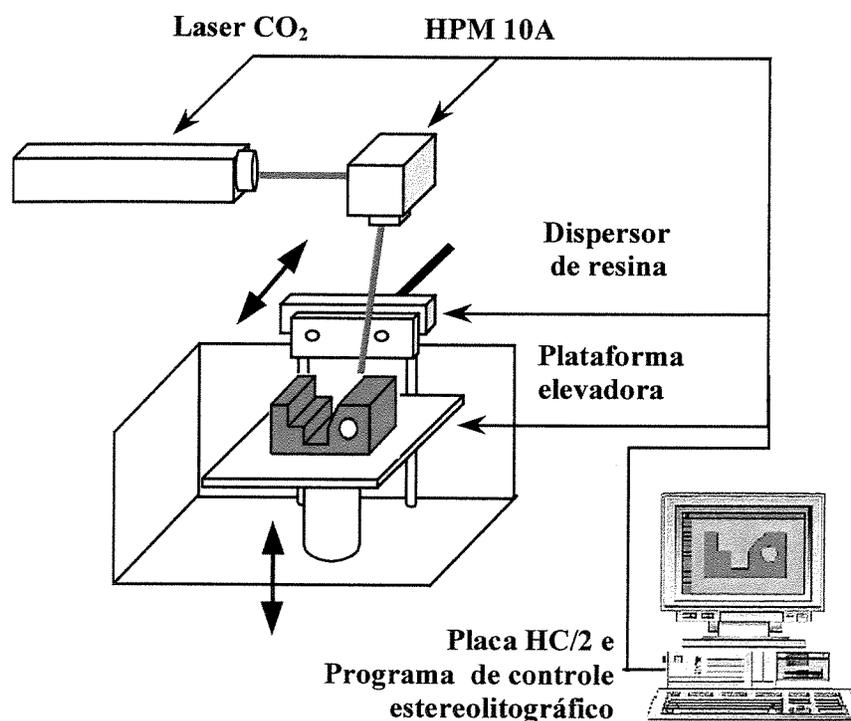


Figura 7.1 – Sistema de Estereolitografia a Laser Infravermelho (ELI) empregado na geração de sólidos tridimensionais.

O diagrama em blocos (Figura 7.2), descreve o ciclo experimental adequado para o desenvolvimento e obtenção dos protótipos (modelos tridimensionais).

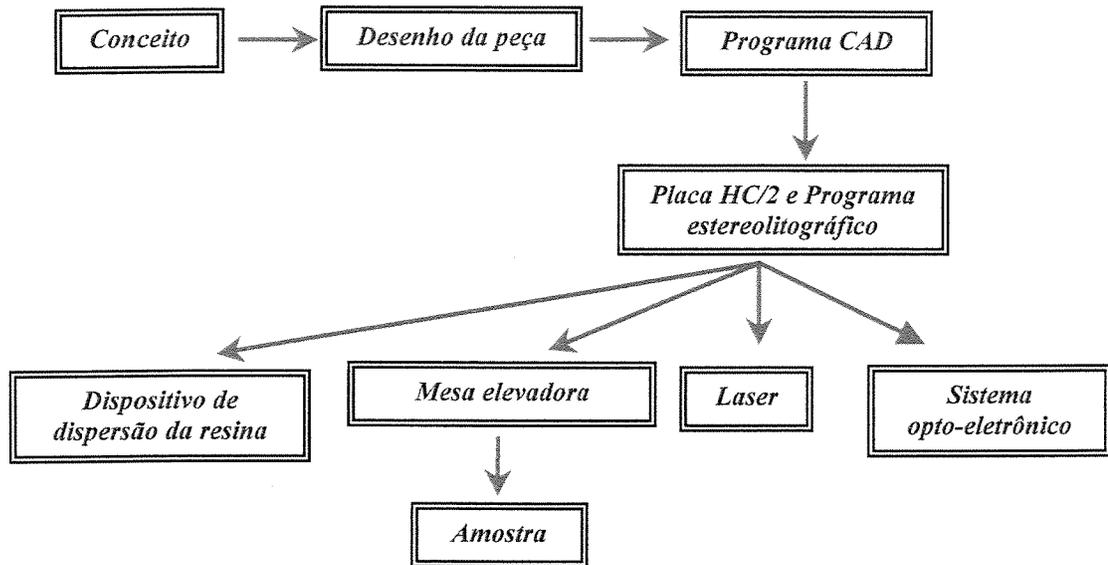


Figura 7.2 – Ciclo experimental de desenvolvimento das peças tridimensionais.

A Figura 7.3 mostra os componentes da máquina protótipo estereolitográfica desenvolvida e empregada na produção de modelos sólidos.

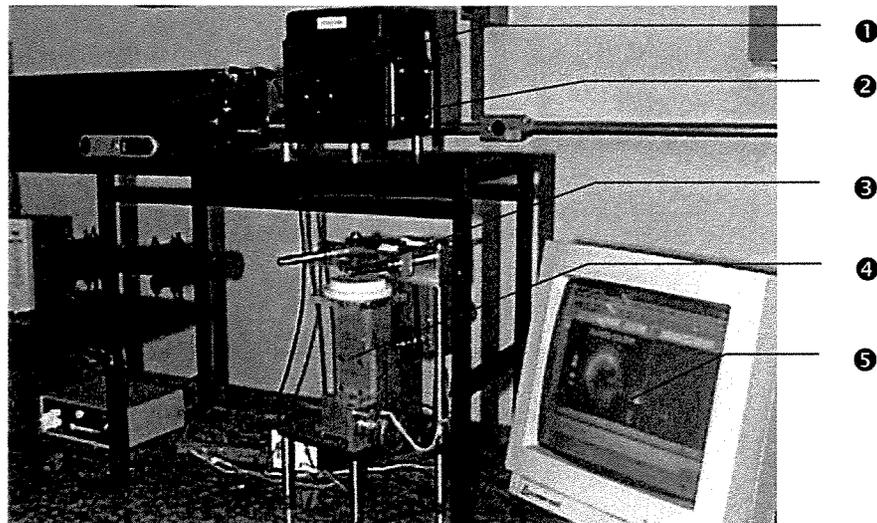


Figura 7.3 – Máquina protótipo para estereolitografia laser na região espectral do infravermelho desenvolvida no laboratório de estereolitografia a laser (Unicamp).

De acordo com a Figura 7.3, os componentes com as respectivas informações técnicas da máquina estereolitográfica são os seguintes:

❶ Laser de CO₂ série 48-5-28 modelo *Synrad* (Figura 7.4), para o comprimento de onda 10,6 μm , potência nominal de 50 W, diâmetro do feixe laser de 3,5 mm, operando no modo TEM₀₀, unidade UC 1000 que controle a potência de saída do feixe laser e um sistema de refrigeração que mantém a cavidade do laser entre 18 e 25°C de mínima e máxima temperatura.

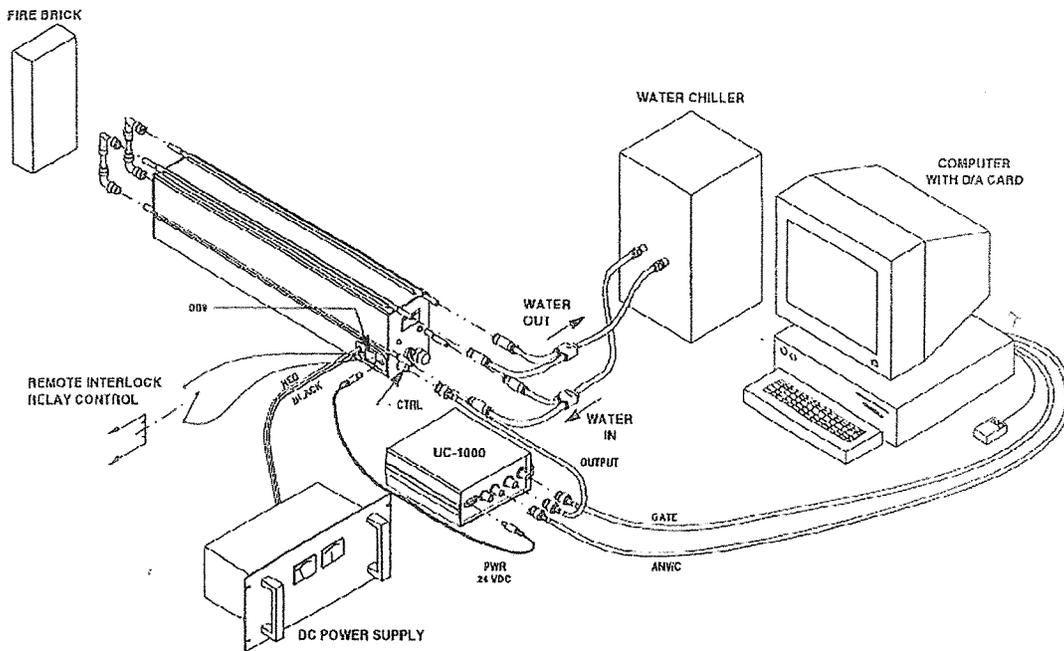


Figura 7.4 – Ilustração dos componentes do laser de CO₂.

❷ Módulo de controle HPM10A General Scanning INC com sistema opto-eletrônico de varredura laser de alta precisão. O sistema consiste de dois galvanômetros de varredura (X e Y), lentes de focalização e placas eletrônicas integradas de controle. O sistema possui uma lente de 200 mm, que focaliza o feixe laser com um diâmetro de 0,38 mm, e uma área de marcação de 120 x 120 mm. A ação sincronizada dos dois galvanômetros movimentam os espelhos que direcionam o feixe laser para localizações específicas na superfície do material de substrato em ambas direções X e Y. Um sofisticado programa *PC-Mark* de controle do laser, controla o movimento dos galvanômetros de acordo com o desenho selecionado pelo usuário.

As duas placas de controle dos galvanômetros localizadas no sistema opto-eletrônico HPM10A, mostrado na Figura 7.5, estão conectadas ao controle do computador através do HC/2 (*HelpCard*). A placa HC/2 controla os parâmetros do laser (Tabela 7.1) que especificam as características do laser e o movimento do feixe laser quando posicionado. Um objeto é feito em micro-vetores e o feixe laser se movimenta entre o ponto inicial e final do vetor.

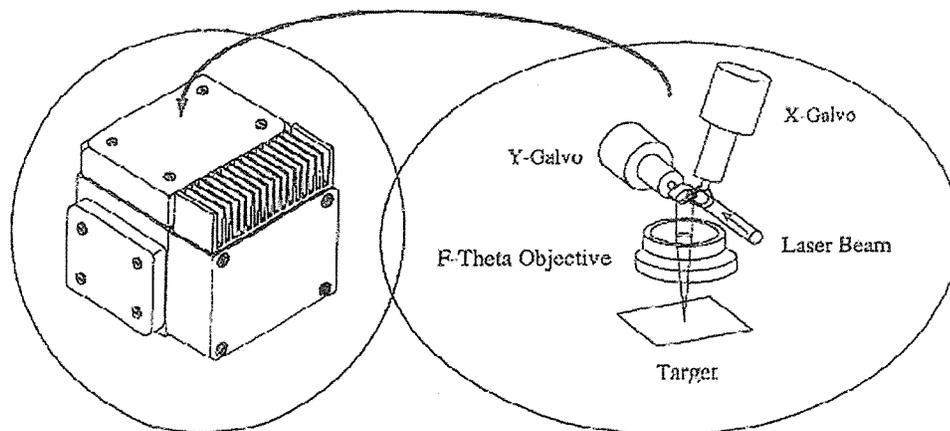
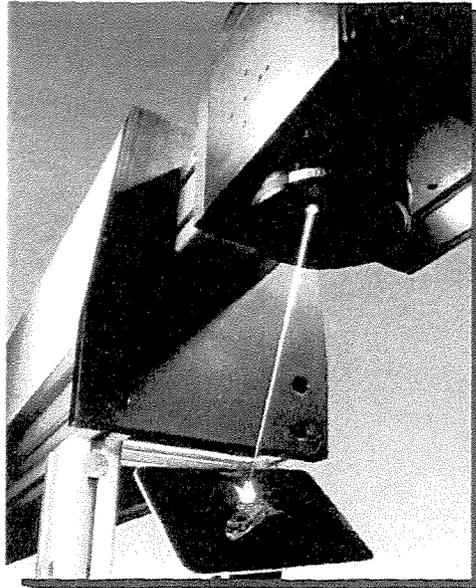


Figura 7.5 – Módulo HPM10A utilizado no sistema estereolitográfico.

Tabela 7.1 – Parâmetros escolhidos usados no HPM10A.

<i>Descrição</i>	<i>Função</i>
<i>step size (vetor)</i>	<i>Tamanho do micro-vetor para marcar.</i>
<i>jump size (vetor)</i>	<i>Tamanho do micro-vetor para não marcar</i>
<i>step period (μs)</i>	<i>Período de impressão do micro-vetor.</i>
<i>laser on (μs)</i>	<i>Intervalo entre a posição do feixe e o laser ligado</i>
<i>laser off (μs)</i>	<i>Intervalo entre a posição do feixe e o laser desligado</i>

O primeiro parâmetro, *step size*, e o segundo parâmetro *step period* determinam a velocidade de varredura do feixe laser, de acordo com a expressão contida no manual, dada por:

$$v = \frac{\textit{step size}}{\textit{step period}} \times \frac{\textit{field size}}{65535} \times 10^6 \quad (7.1)$$

onde *field size* é a área de marcação.

③ Dispositivo de dispersão da resina semilíquida para procurar o melhor material testado, que atenda as características de viscosidade e tempo de processamento da resina (*pot-life*). Como a viscosidade das resinas em teste é alta, foram avaliadas as necessidades de se desenvolver um dispositivo de espalhamento da resina, sobre a camada anterior já curada.

④ Mesa elevadora que determina a espessura da camada curada.

⑤ Programa CAD, placa HC/2 e programa de apoio estereolitográfico que controla o sincronismo entre o laser, o modulo HPM10A, a mesa elevadora com o dispositivo de dispersão da resina no substrato.

Com estes recursos em funcionamento, poder-se-á fazer testes mais refinados sobre todo o processo, avaliando de forma mais acurada as características, vantagens e desvantagens do uso do laser de CO₂ para a cura e produção de modelos tridimensionais gerados com o processo estereolitográfico.

Capítulo 8

Resultados e Discussões

8.1 – Resultados com o DSC

Um dos objetivos do presente trabalho é determinar a energia de ativação E_A da reação e a taxa de cura da nossa amostra. Como não pode ser feito pelo processo da evolução da temperatura da amostra em função da temperatura externa de aquecimento, foi utilizado um processo mais preciso e confiável para a obtenção dos parâmetros de nosso interesse. Os experimentos que caracterizam o processo de cura em um volume da amostra sob diferentes temperaturas de aquecimento, que é a medida feita com o *becker* e com as temperaturas externas (Figura 5.2), evidenciaram uma dificuldade com a acuidade na montagem do experimento, interferindo, conseqüentemente, na obtenção da taxa de cura e da energia de ativação do processo de cura. Dos dados obtidos com a conversão isotérmica não foi possível extrair diretamente a taxa de cura e a energia de ativação. A temperatura máxima final da conversão da amostra, bem como a curva completa, não foram registradas em função da rápida evolução temporal no qual o processo de cura se desencadeia. Várias tentativas foram realizadas, no sentido de aprimorar o equipamento em questão, entretanto, toda sofisticação não foi suficiente para a medida completa do processo de cura [Munhoz,1997]. Então, a solução foi buscar de um novo método experimental que pudesse prever a cura completa da nossa amostra, bem como as taxas de cura envolvidas no processo. Para prever mais precisamente a taxa que a cura ocorre em função da temperatura, foi empregado um criterioso procedimento de medidas utilizando o *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) descrito no capítulo anterior. O processo DSC pode registrar o fluxo de calor na pequena amostra para uma temperatura fixa ou para um aumento linear da temperatura. Neste caso, o fluxo de calor requerido para manter uma certa temperatura na amostra é comparado com o fluxo de calor na amostra de alumina não reativa.

8.1.1 – Resultados com o DSC: Método Dinâmico

Nestes experimentos foram estudados o fluxo de calor, como registrado na Figura 8.1, em função da faixa de temperatura em que houve a mudança térmica na amostra e para várias taxas de aquecimento. Nesta Figura, a área que resulta desta curva de conversão é diretamente proporcional à entalpia, que representa a quantidade de calor liberada por unidade de massa, da reação apresentada na amostra. Neste resultado com o DSC, registra-se o fluxo de calor para as reações endotérmicas (acompanhada por absorção de calor) e para as reações exotérmicas (acompanhada pela liberação de calor durante a reação). Os experimentos foram feitos empregando-se várias taxas de aquecimento. As massas das amostras foram compatíveis com as células do equipamento DSC. A faixa de temperatura varrida foi de 20 a 350°C. O eixo do fluxo de calor é dado em mW/mg para normalizar a curva com relação a massa da amostra. O valor médio obtido nos experimentos realizados para determinar a entalpia da reação, ΔH , sobre várias varreduras à temperaturas variáveis foi de:

$$\Delta H = - 395,5 \text{ J/g}$$

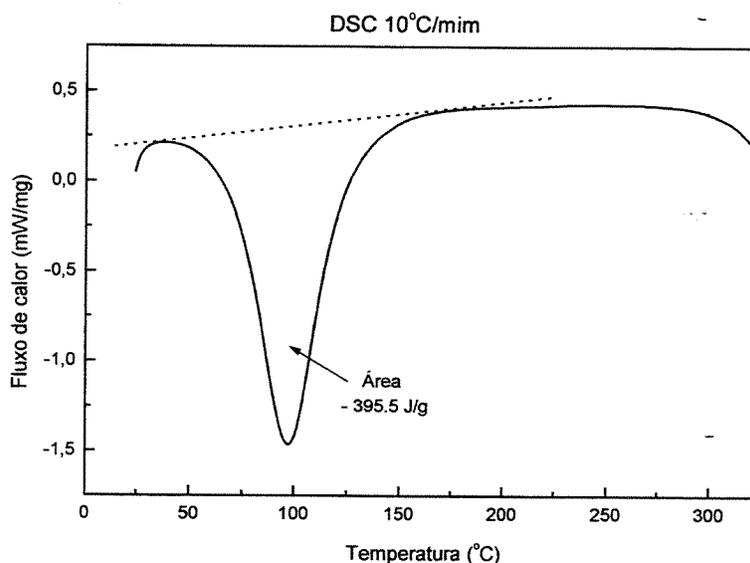


Figura 8.1 - Resultado do método DSC dinâmico à uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Na Figura 8.1, a curva da Amostra 1, que é composta de 10 partes de epóxi, 1,4 partes de dietileno triamina e 0,7 de sílica em pó, mostra o início da reação com o desvio da linha base entre 30 e 40°C, alcançando a temperatura de pico em 97°C, considerada como a temperatura máxima atingida durante a reação, e, retornando para a linha base para a reação completa entre 170 e 180°C. Segundo a análise de Barret [Willard,1972] assume-se que a reação não ocorre antes do afastamento da linha base e é completada pelo retorno à linha base. A área sob o pico representa o calor liberado da amostra, que é proporcional à quantidade de ligações cruzadas presentes na amostra. Enquanto tiver material curando, a curva vai descendo, quando a curva começar a subir é porque todo material curou. No mesmo experimento foi determinada a temperatura de degradação da amostra de 280°C utilizando o método de análise termogravimétrico.

8.1.2 – Resultados com o DSC: Método Isotérmico

Nesta série de experimentos, o método isotérmico foi empregado para a Amostra 1 também, onde foram monitorados o fluxo de calor nas amostras em função do tempo para seis temperaturas isotérmicas (80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C), mantidas constantes durante a reação. Pequenas quantidades de amostras foram parcialmente curadas em células do DSC. O DSC novamente monitora o fluxo de calor requerido para manter a amostra não reativa à mesma temperatura da amostra reativa dentro de uma variação de $\pm 0,5$ °C. Uma comparação típica é mostrada na Figura 8.2, onde o aumento inicial no fluxo de calor representa a energia requerida para aquecer as amostras até atingir a temperatura desejada. O fluxo de calor para amostra não reativa equilibra rapidamente, e na amostra reativa, contudo, o fluxo de calor mostra uma variação induzida pela liberação de calor no processo de cura. As Figuras 8.2 - 8.7 mostram a resposta do fluxo de calor isotérmico quando comparado nas amostras reativas e não reativa para as cinco diferentes temperaturas em função do tempo. Para as temperaturas isotérmicas escolhidas, as amostras absorvem energia, a reação se inicia e o processo de cura ocorre com a liberação de calor. Nota-se reações mais rápidas para temperaturas isotérmicas maiores.

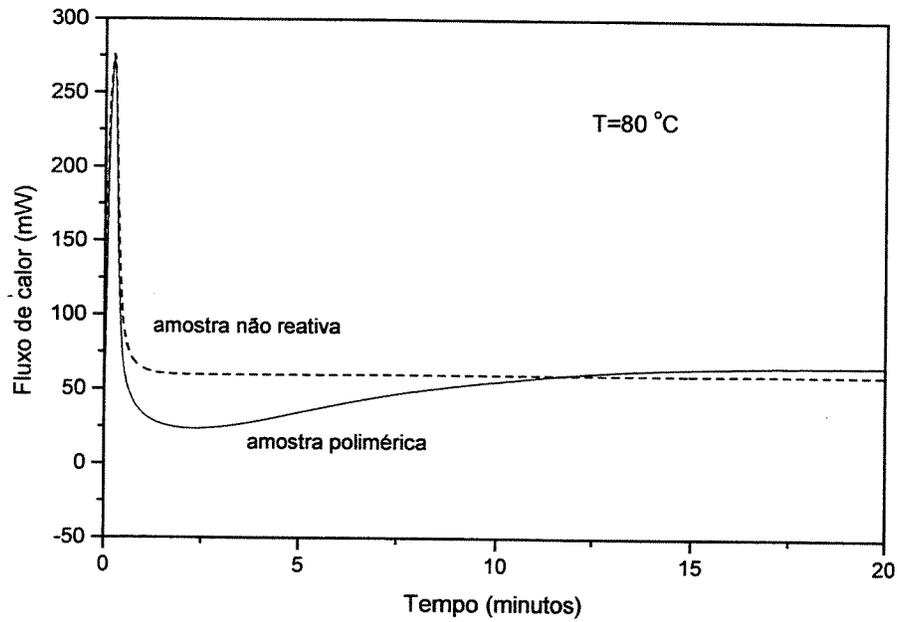


Figura 8.2 – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

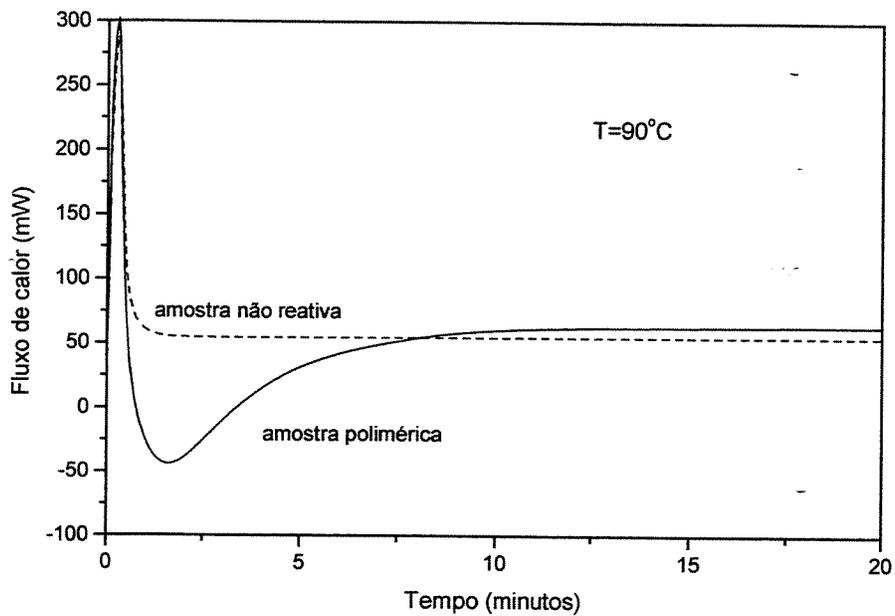


Figura 8.3 – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

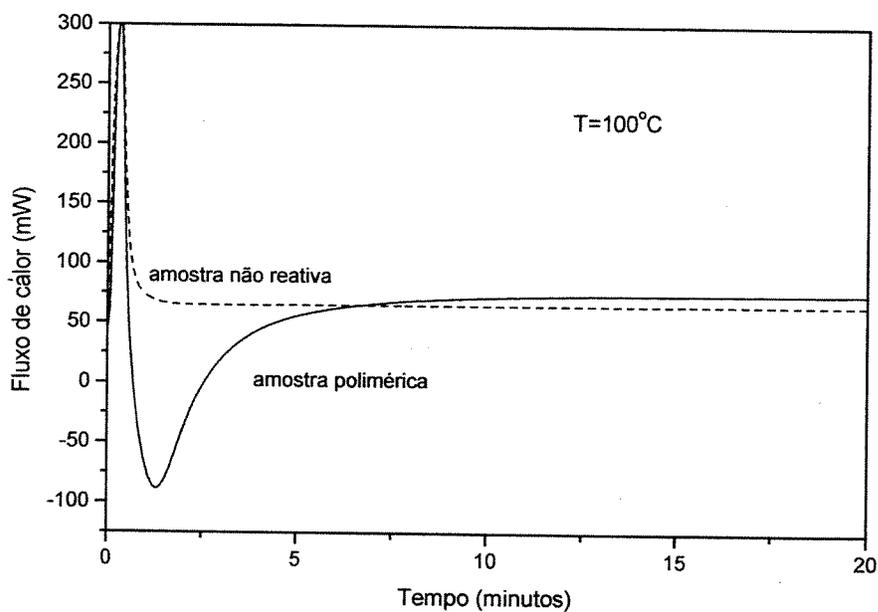


Figura 8.4 – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 100 °C.

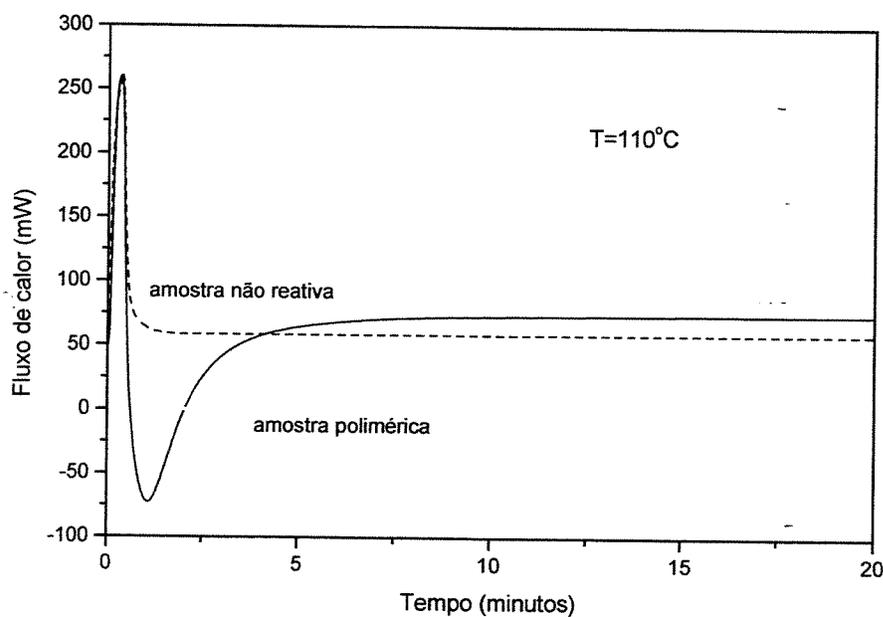


Figura 8.5 – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 110 °C.

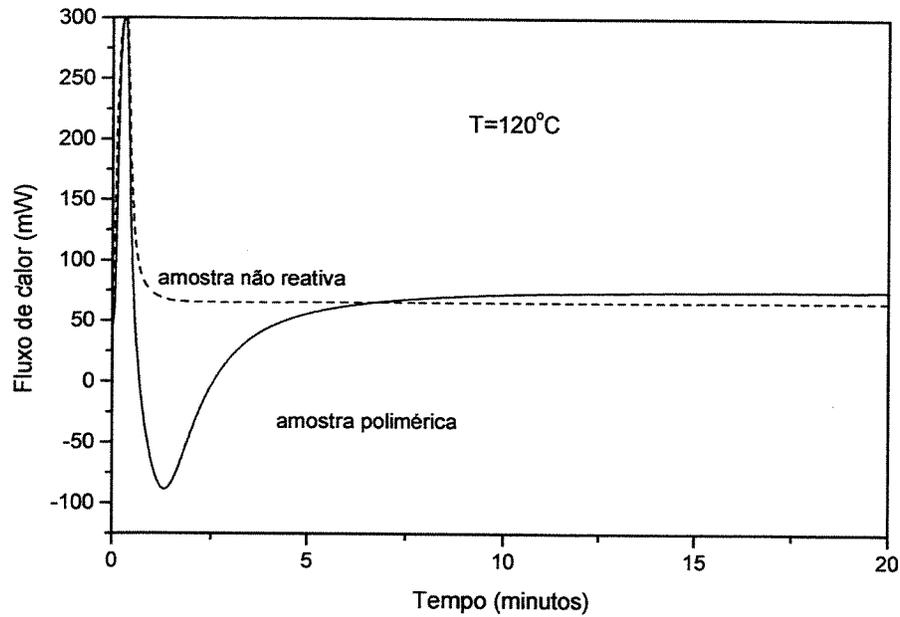


Figura 8.6 – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 120 °C.

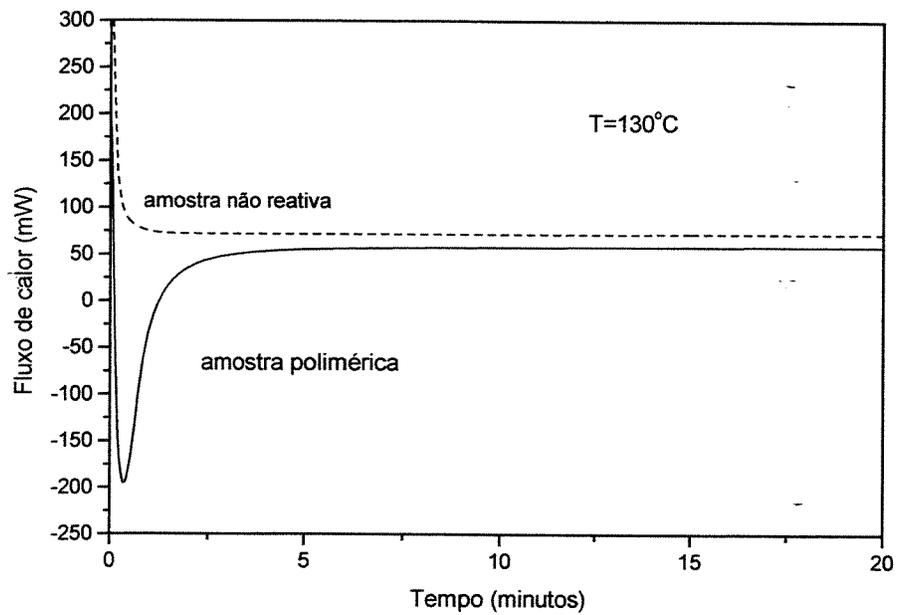


Figura 8.7 – Resultados do método DSC isotérmico do processo de cura do polímero e a comparação com o fluxo de calor para a amostra não reativa para temperatura de 130 °C.

Das curvas das Figuras 8.2 a 8.7, pode-se determinar a fração de conversão β na reação (Eq. 5.6) pela medida do calor de reação parcial no instante tempo t , integrando a diferença das duas curvas do instante de tempo $t = 0$ s até t . Eventualmente, quando $t \rightarrow \infty$, o calor liberado no experimento isotérmico é igual a entalpia. É assumido que a taxa de cura $d\beta/dt$ é diretamente proporcional a taxa de liberação de calor dH/dt . Pode-se então, associar a razão entre taxa de calor liberado até o instante de tempo t e a entalpia, com a fração de conversão β dos reagentes ocorrendo no instante de tempo t . A Figura 8.8 mostra as curvas da fração de conversão β vs tempo de cura para as cinco diferentes temperaturas aplicadas (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C). Os resultados para altas conversões ($\beta > 95\%$) não são registrados porque o calor residual torna-se muito pequeno para ser medido precisamente pelo DSC; a técnica do DSC é pouco sensível para monitorar altas conversões.

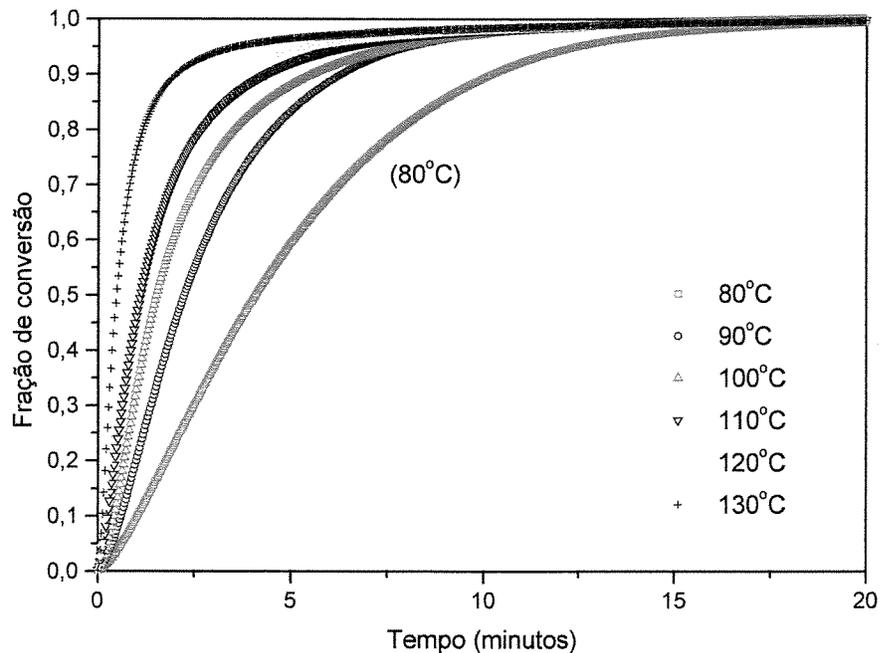


Figura 8.8 – Resultados do DSC. Fração de conversão vs tempo de cura para cinco diferentes temperaturas.

A Figura 8.9 são os mesmos dados da Figura 8.8 como fração de conversão vs $\ln(t)$; as curvas são então mudadas para corrigir o eixo do tempo. O $\ln(t)$ usado na superposição das cinco curvas pode então ser utilizado para determinar a taxa de cura e a energia de ativação da reação.

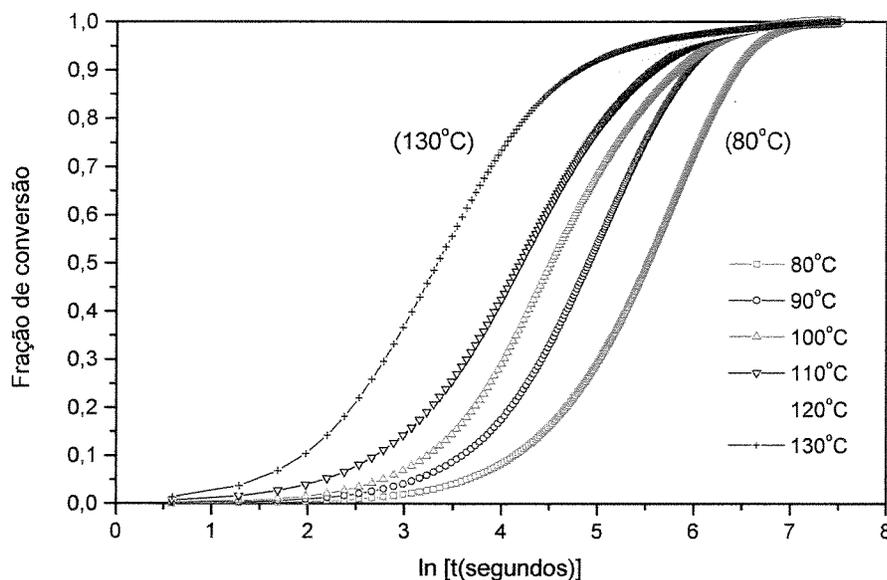


Figura 8.9- Fração de conversão vs $\ln(t)$ para várias temperaturas.

O parâmetro de grande interesse em determinar como a amostra cura quando irradiada pelo laser é a energia de ativação E_A da reação. Foi utilizado o procedimento do método DSC para obter a E_A . Os dados da fração de conversão β vs $\ln(t)$, para múltiplas varreduras isotérmicas, podem ser usados para calcular a energia de ativação para a reação. Da Figura 8.9 pode-se determinar a energia de ativação diretamente da expressão Eq. 5.12 dada por:

$$\ln(t_{1\beta}) - \ln(t_{2\beta}) = \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (8.1)$$

onde $t_{1\beta}$ e $t_{2\beta}$ são o tempo requerido para atingir uma dada fração de cura em duas diferentes temperaturas T_1 e T_2 , e R é a constante molar dos gases $8,314 \text{ kJ/mol}$.

A equação 8.1 mostra que a diferença entre o $\ln(t)$ para atingir a mesma conversão para duas temperaturas de cura diferentes é uma constante para todas as conversões, β . Pela curva de β vs $\ln(t)$, pode-se encontrar a diferença de tempo exigida para atingir uma dada conversão β para diferentes temperaturas, e a equação (8.1) pode então ser aplicada para registrar o gráfico de Arrhenius (Figura 8.10). O gráfico de Arrhenius mostra o $\ln(1/t)$ vs o inverso da temperatura, onde cada linha representa uma fração de conversão β .

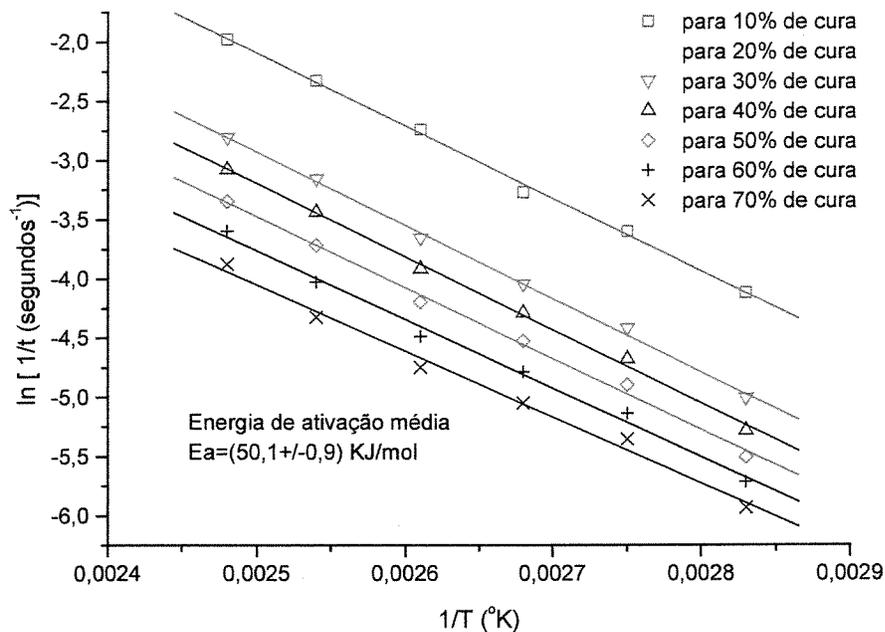


Figura 8.10 – Resultados da taxa de cura $\ln 1/t$ vs $1/T$ obtidos do gráfico 8.9.

Os resultados podem ser relacionados com uma reta, e o coeficiente angular da reta é igual a E_a/R (como na equação 8.1). A energia de ativação média para o processo de cura é:

$$E_A = (50,1 \pm 0,9) \text{ kJ/mol}$$

Nesta parte o maior objetivo foi determinar a energia de ativação, isto é, a quantidade de energia mínima que as moléculas devem possuir antes de reagirem. A energia de ativação foi obtida experimentalmente para a amostra na sua composição ótima. Depois de ter procedido a determinação da energia de ativação é que se pode iniciar o trabalho de construção dos primeiros protótipos com o uso do novo sistema estereolitográfico com laser infravermelho. Foi prudente determinar primeiramente a energia de ativação antes de iniciar a aplicação do laser na amostra e construção das primeiras peças plásticas tridimensionais possibilitando estabelecer a energia mínima do pulso laser para o processo de cura desencadear. Uma vez conhecido o valor da energia de ativação, o próximo objetivo é buscar o conhecimento do aumento da temperatura causado pela irradiação laser, e assim predizer a taxa de cura da amostra em função da energia depositada pelo feixe laser, uma vez que a amostra possui uma temperatura de degradação, que não deve ser atingida no processo de cura.

8.2 – Resultados da Cura Localizada na Construção de Peças 2D

O calor produzido pela energia do feixe laser é determinado pela potência do feixe laser e o tempo de interação do feixe na superfície do material. A combinação da absorção óptica no volume e a condução de calor que ocorre durante o tempo de interação do feixe laser determina, com precisão, o volume de material aquecido convenientemente para produzir a estrutura desejada, ou seja, no nosso caso, o volume curado da resina após a aplicação do feixe laser. As tentativas de se obter os melhores parâmetros, inicialmente construindo peças em 2D, foram repetidas em aproximadamente 200 experimentos. Para todos os experimentos a potência do feixe laser foi a mesma (20W), variando o tempo de interação e os números de passadas com o laser na amostra. A relação entre o tempo interação laser e a largura e profundidade curada para a amostra na composição padrão (10 partes de epóxi; 1,4 partes de dietileno triamina; e 0,7 partes de sílica em pó) foi utilizada para determinar os melhores parâmetros que levam a uma boa resolução espacial e nenhuma contração da camada curada.

Os testes, apresentados na Figura 8.11, serviram para fornecer uma comparação entre as diferentes condições de construção dos protótipos e auxílio para estabelecer os parâmetros de operação adequados. Os testes foram usados para comparar os parâmetros correntes usados na máquina (potência e diâmetro do feixe) e uma seleção nova de parâmetros recomendados de acordo com o nosso estudo (número de revoluções e tempo de interação).

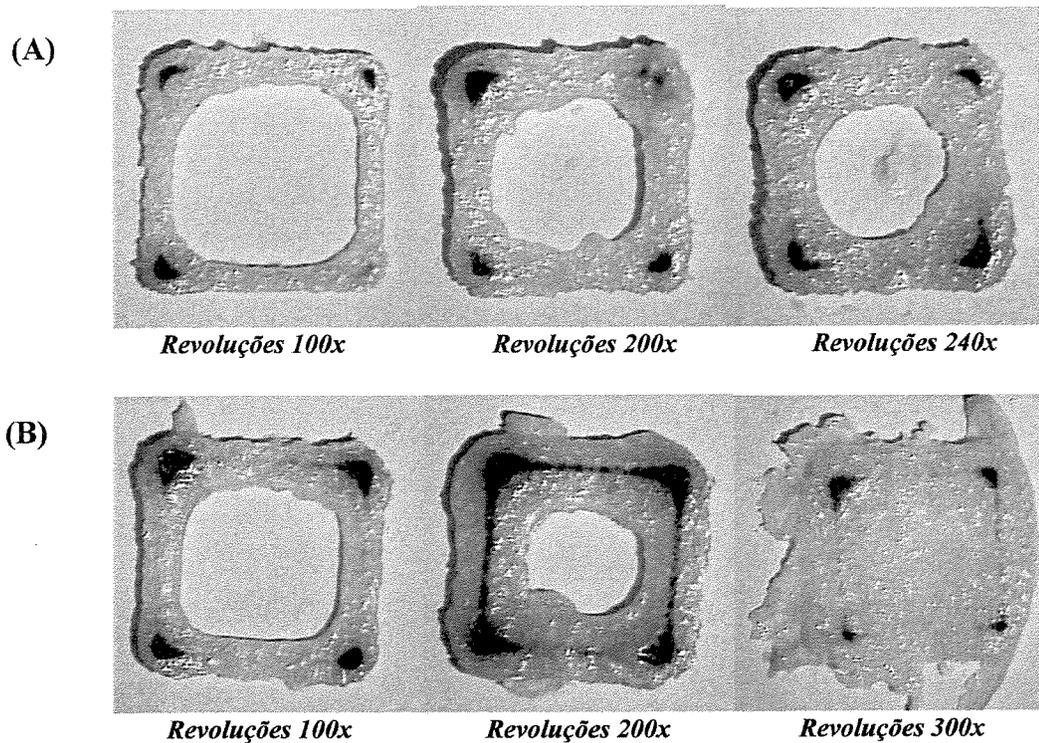


Figura 8.11 – Observação microscópica de uma camada curada individual da amostra.

Tempo de interação: (A) 76 μ s, (B) 87 μ s.

A evolução sequencial destes resultados considera o número de revoluções do feixe laser e o tempo de interação aplicado na amostra, sendo fixado a potência do feixe laser. O efeito produzido no material para a mesma potência utilizando diferentes tempos de interações e número de revoluções será diferente em cada caso. O calor é dissipado do local de absorção de radiação principalmente por difusão. A difusão térmica requer períodos de tempo definidos para o calor ser conduzido até certas distâncias. Nota-se nos experimentos acima que para se obter a cura em pequenas distâncias o tempo para a condução térmica deverá ser pequeno ou o número de revoluções deverá ser menor.

No teste, apresentado na Figura 8.12, a cura localizada no modelo confeccionado foi obtida com a potência de 20 W, o tempo de interação de 628 μ s e o número de revolução de 12 passadas. Neste caso de aplicação, foi observado se o modelo confeccionado apresentou um padrão de identificação próximo ao modelo previsto, o que concordou com a geometria preestabelecida. Observou-se também o fenômeno da retração da amostra quando aplicamos o laser, que não ocorreu, portanto comprovando suas vantagens em relação ao problema apresentado no método estereolitográfico convencional.

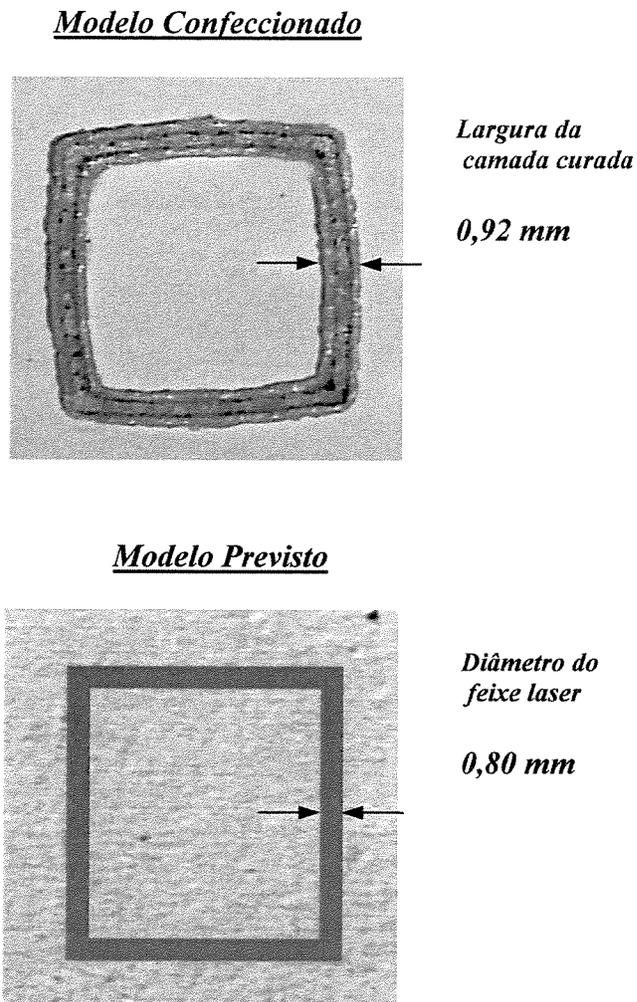


Figura 8.12 – Comparação entre o modelo confeccionado e o modelo previsto.

8.3 – Resultados na Construção de Protótipos 3D

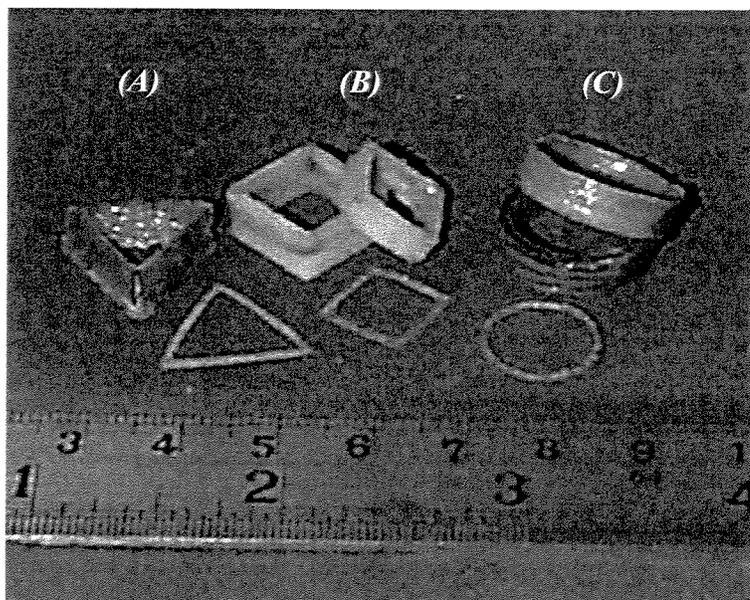
A análise dos resultados, na construção de peças bidimensionais, trouxe inicialmente a obtenção dos melhores parâmetros operacionais a serem utilizados para a produção de protótipos tridimensionais. Com o conhecimento da faixa de números de revoluções e tempo de interação do feixe laser na superfície do material e da potência do feixe laser, determinou-se um intervalo de valores para estes três parâmetros para a obtenção da cura localizada na amostra. Para comprovarmos a eficiência da máquina estereolitográfica para a construção de protótipos com boa resolução espacial, foram produzidas peças tridimensionais com geometrias variadas, assim, pode-se observar se ocorre variação dimensional significativa nos modelos confeccionados quando comparados com os modelos previstos.

A Figura 8.13 mostra peças bidimensionais e tridimensionais em três formas geométricas diferentes produzidas preliminarmente, sem que houvesse um cuidado especial com a deposição e dispersão da resina, uma vez que estes são os primeiros protótipos tridimensionais confeccionados com a nova máquina estereolitográfica. Nota-se pelo aspecto da superfície do protótipo que a montagem do sistema ainda requer melhores elaborações quanto ao método de deposição da camada da amostra e o movimento do conjunto mesa – módulo HPM10A, que ainda não se mostraram em condições ideais para o uso da amostra de alta viscosidade.

As peças tridimensionais também mostradas na Figura 8.13, em diversas geometrias, mostram os protótipos confeccionados com mais detalhes e com melhor utilização da nova máquina estereolitográfica (ELI). Nota-se que a evolução foi evidente, graças ao controle e ajuste dos parâmetros envolvidos no processo, que estão caracterizados na Tabela 8.1. As peças demonstradas são comparadas com uma régua milimétrica comum. A escolha das dimensões é facultativa, entretanto as dimensões abaixo foram mais apropriadas para a realização do experimento em função do dimensionamento da nova máquina construída.

Tabela 8.1 – Testes para construção de protótipos para diferentes geometrias.

<i>Variáveis</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Geometria</i>		
		<i>Protótipo A</i>	<i>Protótipo B</i>	<i>Protótipo C</i>
CO ₂ Laser ($\lambda=10.6\mu\text{m}$)	<i>energia</i> $E_p = P \cdot t_d$ [m J]	7,60	8,66	10,06
	<i>potência</i> P [W]	20	20	20
	<i>Diâmetro do feixe laser</i> 2ω [mm]	0,8	0,80	0,80
Sistema <i>opto-eletrônico</i>	<i>Velocidade de varredura</i> v [mm/s]	1254,0	1755,0	1595,0
	<i>Tempo de interação</i> t_i [μ s]	606	456	503
	<i>Número de passadas laser</i> [x passes]	15	15	12
Composição da amostra	DER 383 (<i>diglicidil eter of bisfenol A</i>) [partes]	10	10	10
	DEH*20 (<i>dietileno triamina</i>) [partes]	1,4	1,4	1,4
	<i>Sílica em pó</i> [partes]	0,54	0,54	0,7
Resolução espacial (produto final)	<i>Espessura da camada</i> [μ m]	140	140	140
	<i>Largura da camada</i> [mm]	0,90	1,20	0,90
	<i>Altura da peça</i> [mm]	4,7	5,8	5,5
	<i>Comprimento da peça</i> [mm]	16,0	13,5	16,0

**Figura 8.13** – Produto final com multicamadas epóxi. As dimensões das geometrias curadas são aproximadamente de 15 mm.

8.4 – Estudo dos Parâmetros Laser e o Material

Outro fator importante a ser considerado é o tipo de sílica usada na amostra. Por exemplo, a resolução espacial dos protótipos apresenta uma considerável diferença no processo de cura quando testadas no Protótipo A (L90) e o Protótipo B (TS-720), como mostrado na Tabela 8.2. A sílica tratada é uma sílica de alta pureza que é revestida no tratamento com fluido de silicone. Ambas agem diferentemente no processo de construção do protótipo, provavelmente devido a interferência do fluido de silicone na absorção da energia do laser na amostra. A construção do protótipo camada por camada resultou em diferentes resoluções espaciais no produto final como mostrado na Figura 8.14. Outros parâmetros como mencionados na Tabela 8.2 também atuam como importante chave na resolução espacial do protótipo obtido.

Durante a fabricação, a superfície da sílica não tratada é revestida com o fluido silicone. A sílica tratada é a TS-720. O fluido silicone reage com ambos os grupos hidroxilas isolados e adjacentes na superfície da sílica não tratada. Isto muda a natureza da superfície da sílica de hidrofílica (L90) para extremamente hidrofóbica (TS-720). Parece que o fluido silicone dificulta a reação dos componentes da amostra e restringe a adesão entre as camadas, razão pela qual considera-se a sílica não tratada L90 (hidrofílica) melhor que a tratada TS-720 (hidrofóbica). Como mostrado na Figura 8.14, o protótipo A e o protótipo B foram construídos com a utilização dos mesmos parâmetros, mas com valores diferentes, por exemplo, a velocidade de varredura, o número de passadas e a composição estequiométrica. O protótipo A mostrou melhor resolução espacial que o protótipo B. No protótipo A o confinamento da cura na dimensão lateral é de 18% (0,90 mm) maior que o diâmetro do laser (0,80 mm), apresentando grande diferença para o protótipo B que é 58% (1,20 mm) maior que o diâmetro do feixe laser. A resolução da profundidade de cura é determinada pela espessura da camada da amostra semilíquida. Testes com a sílica tratada e não tratada mostraram considerável diferença no produto final obtido.

Tabela 8.2 – Testes para diferentes composições estequiométricas, parâmetros do laser e tipo de sílica em pó.

Variáveis	Parâmetros	Geometria	
		Protótipo A	Protótipo B
CO ₂ Laser (λ=10,6μm)	energia $E_p = P \cdot t_d$ [m J]	10,06	8,66
	potência P [W]	20	20
	Diâmetro do feixe laser 2ω [mm]	0,80	0,80
Sistema <i>opto-eletrônico</i>	Velocidade de varredura v [mm/s]	1595,0	1755,0
	Tempo de interação t_i [μ s]	503	456
	Número de passadas laser [x passes]	12	15
Composição da amostra	DER 383 (diglicidil eter of bisfenol A) [partes]	10	10
	DEH*20 (dietileno triamina) [partes]	1,4	1,4
	Sílica em pó [partes]	0,7	0,54
	Tipo de sílica	L90 Hidrofílica	TS-720 Hidrofóbica
Resolução espacial (produto final)	Espeçura da camada [μ m]	140	140
	Largura da camada [m m]	0,9	1,20
	Altura da peça [m m]	5,5	5,8
	Comprimento da peça [m m]	16,0	13,5

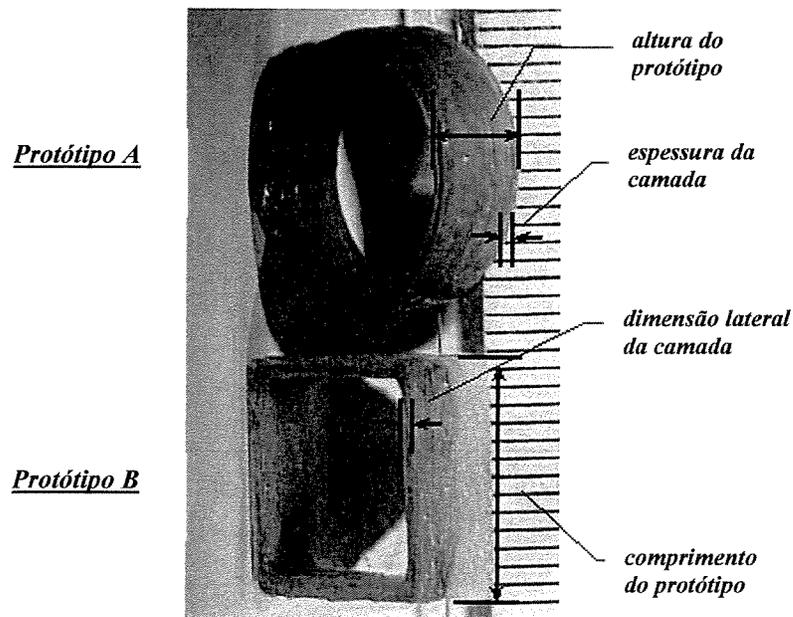


Figura 8.14 – Construção camada a camada: protótipo A (sílica hidrofílica) e protótipo B (sílica hidrofóbica).

O desenvolvimento e a construção da máquina protótipo do sistema estereolitográfico mostraram que o método prevê um processo evolutivo na obtenção dos objetos e peças formadas (protótipos), a medida que os parâmetros físico-químicos do modelo apresentado, sejam ajustados. A construção da máquina de Estereolitografia a Laser Infravermelho (ELI) permitiu inicialmente a produção de peças 2D e modelos 3D. Neles foram observados que o modelo confeccionado apresentou um padrão de identificação próximo ao modelo previsto, o que comprovou que o fenômeno de contração na amostra e o processo de pós-cura não ocorreram quando aplicamos o laser, sendo analisado, portanto, suas vantagens em relação ao problema convencional. Na cura localizada na amostra, o feixe laser foi focalizado e dirigido sobre a superfície da amostra com uma trajetória circular com uma certa velocidade. Para adaptar o processo de cura com laser infravermelho para outras geometrias, foram investigados os efeitos de vários parâmetros experimentais, incluindo a potência, o tempo de interação, e a mistura dos reagentes. Variações em qualquer um dos parâmetros acima afetaram ambas as geometrias da amostra curada, e conseqüentemente a qualidade do material.

8.5 – Resultados da Simulação Numérica com o Ansys

A aplicação da simulação numérica tem o objetivo de auxiliar o controle e ajuste dos parâmetros operacionais da máquina estereolitográfica e da cura localizada da amostra com o propósito de tornar esta nova técnica viável ao mercado industrial. Na busca pela qualidade do protótipo final, a simulação do processo de aplicação do laser na amostra mostra-se como uma ferramenta promissora para melhorar as condições de operação. Na simulação numérica pode-se obter a distribuição da temperatura da amostra no processo da cura localizada, uma vez que os instrumentos de medida da temperatura são insuficientes neste caso. As respostas dos termopares ou de pirômetros térmicos não alcançam a velocidade de varredura do feixe laser no processo da cura localizada. A avaliação dos parâmetros experimentais, incluindo a potência do feixe laser, o tempo de interação ou duração do pulso, a frequência e velocidade de varredura, o diâmetro do feixe laser e a condutividade térmica da amostra, é uma condição importante para otimizar o processo da cura localizada com o laser de CO₂.

Com estes parâmetros definidos podemos estabelecer o modelo teórico que prevê ambas a taxa e a localização da cura interpretando as principais características da amostra, a saber:

- Coeficiente de absorção óptico;
- Coeficiente de difusividade térmica;
- Coeficiente de expansão dimensional;
- Quantidade de reagentes para a cura;
- Volume no qual a energia do laser é depositada;
- Temperatura e tempo de interação do feixe laser;

A absorção óptica determina a potência associada ao laser, sua profundidade de ação e o tempo de interação do feixe laser sobre a camada de resina. O calor produzido pela absorção da radiação infravermelha durante a passagem do laser aumenta a temperatura da amostra semilíquida, produzindo no local, a cura controlada. Para ocorrer a cura localizada em uma região desejada, é requerido que a energia do laser seja depositada em um volume bem definido e que o calor não seja conduzido na amostra para regiões adjacentes que não se deseja curar. Portanto a escolha de um material com uma difusividade térmica relativamente baixa e alta absorção da irradiação do laser de CO₂, favorece para que a cura fique restrita à região desejada.

O controle no tempo de interação deve estar associado a um valor baixo da difusividade térmica, para que o calor gerado pontualmente não sensibilize as vizinhanças da região irradiada, evitando deste modo, que essas regiões se curem também, o que resultaria na perda de precisão mecânica. A formulação da resina termosensível é bastante crítica quanto à proporção de cada constituinte a ser adicionado. Isto se deve ao fato de que a variação da formulação de uma amostra altera significativamente seu comportamento quanto à interação com a radiação do laser. Isto pode ser observado nos resultados da análise da transmitância, que verifica o quanto da radiação infravermelha, dentro da faixa de interesse, a amostra absorve. Quanto maior o valor da absorção, menor a quantidade de radiação que está se perdendo por reflexão e refração, o que orienta a respeito da potência do feixe laser a ser irradiada e do tempo de interação do feixe em um determinado ponto.

Em experimentos anteriores na obtenção da cura localizada, o laser foi focalizado na amostra percorrendo um caminho circular e a irradiação em qualquer ponto foi periódica. As tentativas de se obter os melhores parâmetros, inicialmente construindo peças em 2D, foram repetidas sistematicamente. Para todos os experimentos a potência do feixe laser foi a mesma (20W) avaliando o tempo de interação e os números de passadas com o laser na amostra.

Na simulação do fluxo de calor na cura da amostra foram utilizados os mesmos parâmetros experimentais com que foi obtida a cura localizada com o laser. A Tabela 8.3 mostra os parâmetros de operação do laser e as propriedades térmicas utilizados para prever teoricamente o campo de temperatura na aplicação do laser. Assume-se que as propriedades térmicas, condutividade e calor específico, e as propriedades ópticas, coeficiente de absorção e refletividade, são independentes da temperatura.

Tabela 8.3 – Dados de entrada dos modelos numéricos.

<i>Potência do laser [W]</i>	20
<i>Raio do feixe laser [μm]</i>	400
<i>Profundidade de absorção [μm]</i>	40
<i>Velocidade de varredura do feixe laser [mm/s]</i>	1595
<i>Tempo de interação [μs]</i>	503
<i>Período de revolução [ms]</i>	35
<i>Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)</i>	20
<i>Intervalo de tempo Δt [μs]</i>	10
<i>Intervalo no espaço Δx [μm]</i>	40

<i>Propriedades Físicas</i>	<i>Epóxi</i>	<i>Sílica</i>	<i>Ar</i>
<i>Condutividade térmica (W/cm.K)</i>	0,000359	0,0014	0,00024
<i>Densidade (g/cm^3)</i>	1,155	26,3	0,001184
<i>Calor específico (J/g.K)</i>	1,410	1,005	1,004
<i>Difusividade térmica (cm^2/s)</i>	0,00022	0,000053	0,2019

Para definir o sistema simulado, adotou-se as seguintes características:

- Propriedades relevantes do material: condutividade térmica independente da temperatura, densidade e calor específico, conforme a Tabela 8.1.

Amostra 1 – média ponderada das propriedades térmicas da composição de epóxi e sílica, nas respectivas proporções, 100 e 7 partes:

$$D=1,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}; K=0,000427 \text{ W/cm.K}; C_p= 1,37 \text{ KJ/Kg.K}; \rho=2,799 \text{ g/cm}^3.$$

Amostra 2 – propriedades térmicas somente da resina epóxi.

- Condições iniciais: Temperatura inicial da amostra igual à temperatura ambiente (20 °C). A geração interna de calor na área simulada como irradiação do laser é de 995000 W/cm^3 , que foi calculada pela densidade volumétrica de potência. A entalpia de reação na amostra ($\Delta H = 395,5 \text{ J/g}$) foi desconsiderada em função da alta energia depositada pelo feixe laser.
- Condições de contorno: Paredes laterais superior e inferior do sistema isoladas.
- Intervalos de tempo definidos: fonte de geração de calor ligada durante o tempo de interação (“dwell time”) e fonte desligada a cada período de revolução.
- Geometria do modelo simulado: adotou-se simetria de rotação ao redor de um eixo (Figura 8.15), sendo que a geometria criada para a amostra era cilíndrica de raio igual a 1,5 mm e altura igual a 0,4 mm. A região do ar foi simulada através de uma geometria cilíndrica de raio idêntico a da amostra e altura duas vezes maior. A fonte de calor gerada pela aplicação do laser foi simulada em uma área do tamanho do raio do feixe laser (0,4 mm) e de espessura igual a profundidade de absorção da amostra (0,04 mm).

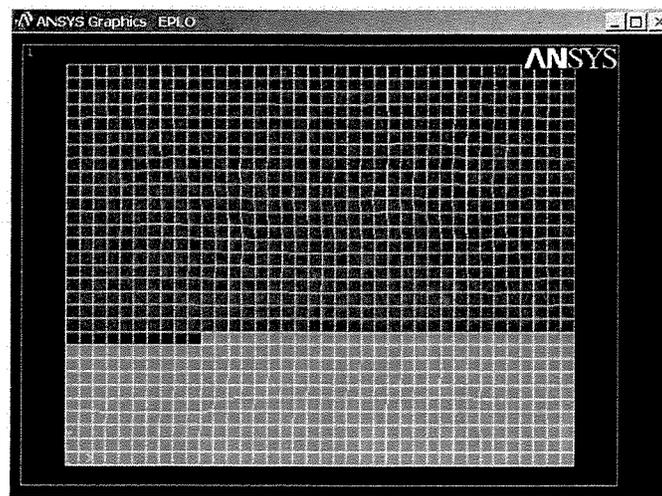


Figura 8.15 – Geometria e malha adotada na simulação.

8.5.1 – Cálculo da Temperatura na Superfície da Amostra

As simulações foram aplicadas a dois estudos fundamentalmente, o primeiro na correta interpretação do programa genérico Ansys aplicado no processo da cura localizada com laser e o segundo na análise da condução de calor para uma variação da composição da amostra. Os resultados apresentam o registro da temperatura ao longo do tempo e do espaço para duas composições diferentes das amostras: Amostra 1 e Amostra 2.

Usando estes parâmetros na simulação, o método de elementos finitos revela a evolução da temperatura no centro da Amostra 2 para uma sequência de 10 pulsos, como mostra a Figura 8.16. O comportamento temporal da temperatura de um volume irradiado apresenta-se como uma série de picos da temperatura variando em 35 ms para cada ciclo de aquecimento de 503 μ s. Em virtude da simplificação, assumindo as propriedades térmicas independentes da temperatura, cada pico de aquecimento é o mesmo.

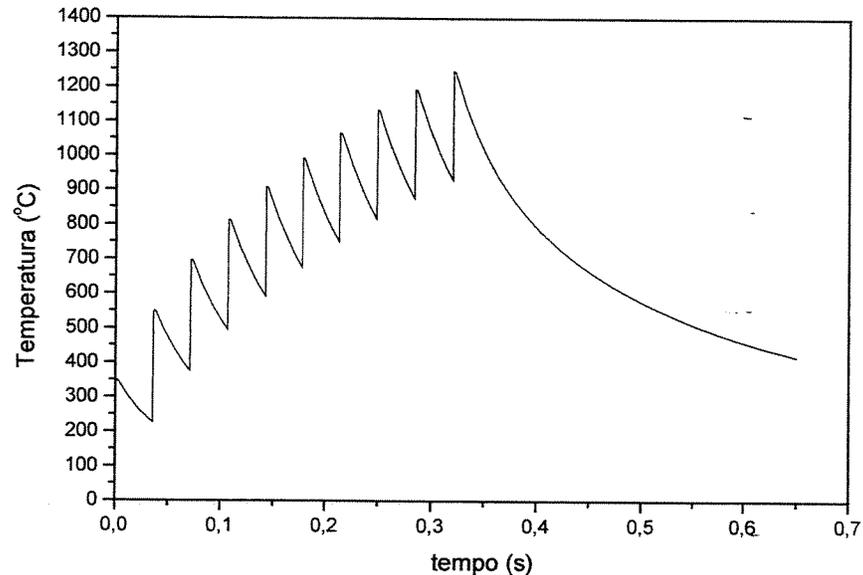


Figura 8.16—Evolução da temperatura no centro da amostra 2 para uma sequência de 10 pulsos.

Nota-se que o aumento da temperatura na superfície da amostra, é suficientemente alto para assegurar que a cura ocorre completa e rapidamente para um pequeno número de pulsos. O desafio é manter a temperatura da amostra na temperatura que resulta em uma rápida cura, por um curto período de tempo sem atingir a degradação da amostra. Uma análise termogravimétrica da amostra revelou que a amostra torna-se rapidamente degradada em aproximadamente 280 °C. As temperaturas neste gráfico estão muito altas, 1200°C para o 9º pulso, o que provocaria uma rápida degradação da amostra. Para solucionar este infortúnio, e comprovar a eficiência da sílica na cura localizada a Figura 8.17 representa a simulação com a Amostra 1 onde a presença da sílica na composição faz com que o aumento da temperatura seja menor. Para a condição adiabática, o $\Delta T = 111^{\circ} K$ deveria ser maior do que o obtido da Eq. (6.4) ($\Delta T = 127^{\circ} K$) por elementos finitos em cada pulso.

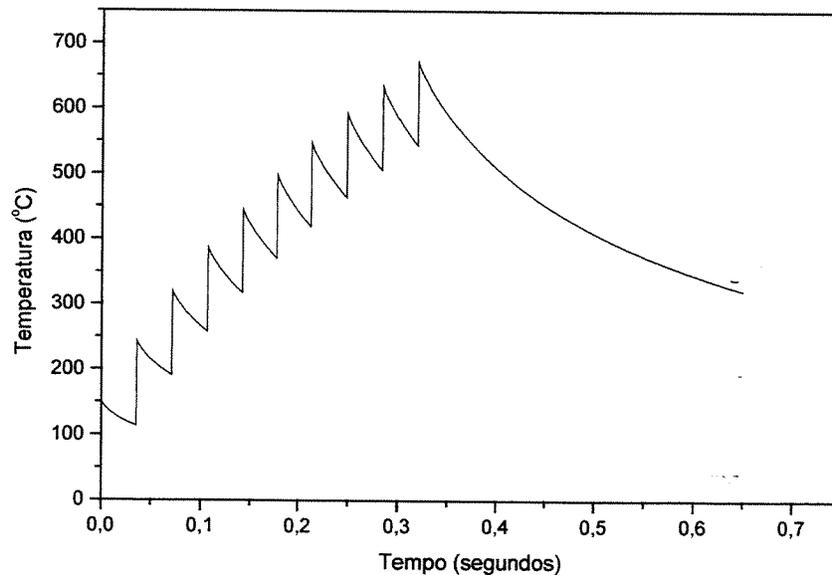


Figura 8.17—Evolução da temperatura no centro da amostra 1 para uma sequência de 10 pulsos.

Em trabalhos futuros, será imperativo operar o laser de tal forma que a amostra não atinja esta temperatura. Assim, pode-se prevenir a degradação da amostra fazendo com que a potência do laser seja reduzida ou aumentando os pulsos, isto é, o ciclo de passadas do laser. O curto tempo de interação do laser na amostra produz um aumento da temperatura suficiente para causar uma cura fracionada e o controle da difusão de calor para regiões indesejadas.

8.5.2 – Apresentação das Isotermas

A Figura 8.18 mostra a distribuição da temperatura no sistema Amostra 1/ar depois de 10 pulsos, onde as várias curvas são superfícies de temperatura constante e são proveitosas na determinação da taxa na qual o processo de cura ocorre em qualquer ponto. Uma das propriedades que define a condução de calor é a difusividade térmica. De acordo com a Tabela 8.3 a difusividade da Amostra 1 (média ponderada da epóxi e sílica) é $D=1,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ e a do ar $0,202 \text{ cm}^2/\text{s}$, ou seja, a difusividade térmica da amostra é aproximadamente 1800 vezes menor do que a do ar. Observa-se que o calor se propaga pouco na amostra em função da sua baixa difusividade térmica e do curto tempo de interação do pulso laser. Este fato mostra como é pequena a condução de calor no interior da amostra, comprovando a possibilidade de se obter a cura localizada na região irradiada. Esta simulação considerando a quantidade de sílica na amostra comprova, juntamente com os experimentos anteriores, que a quantidade de sílica relativa à quantidade de epóxi e dietileno triamina é crítica no confinamento da cura em um volume localizado.

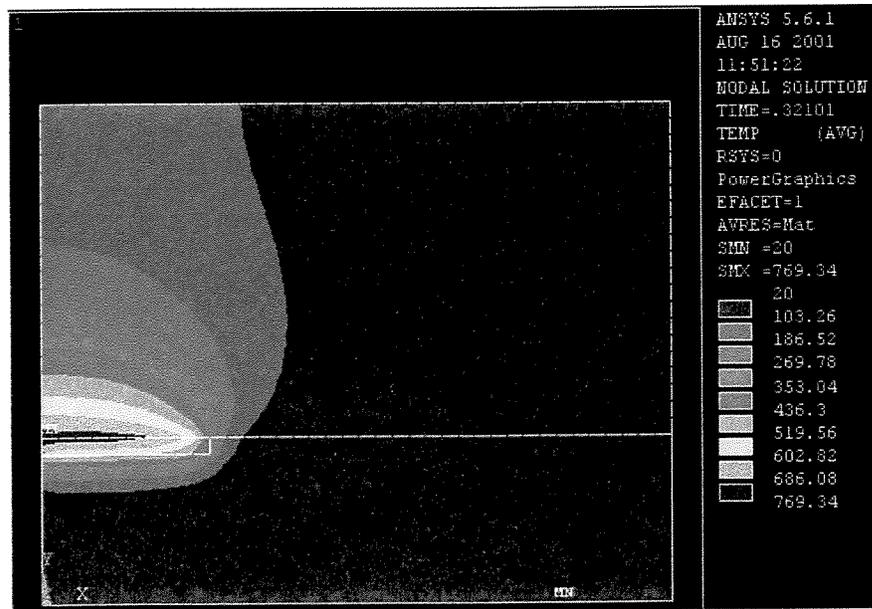


Figura 8.18 – Simulação do processo de cura da amostra 1 após 0,35 segundos.

Para a Amostra 1, que leva em consideração a sílica, a reação é controlada e a cura não se espalha muito além do volume irradiado. Se, contudo, não houver sílica na amostra (Amostra 2) então haverá dificuldade no confinamento (ou localização) da cura devido ao fato da reação ocorrer rapidamente com o aumento da temperatura em áreas maiores do que a região irradiada.

Para associar os valores de temperatura obtidos numericamente com a extensão da região curada, podemos usar o resultado experimental do DSC dinâmico apresentado na Figura 8.1. Para validar este critério, considera-se que as taxas de aquecimento sejam iguais. Na Figura 8.1, a curva da Amostra 1, mostra que a conversão se inicia em aproximadamente 40°C, e que a temperatura de pico atinge 97°C, considerada como o temperatura máxima atingida durante a reação, e a conversão se completa para 180°C. Podemos, então associar a isoterma de 103°C dos resultados numéricos, apresentados na Figura 8.18, com a temperatura de pico de 97°C e supor que ocorreu uma boa parte de conversão do material para esta faixa de temperatura. Utilizando o mesmo critério adotado, podemos obter o limite da região curada através da comparação do campo de temperatura abaixo da isoterma de 103°C com a temperatura de 40°C representativa do início da cura e considerar que toda esta região aquecida atingiu uma temperatura insuficiente para iniciar a reação do material.

Empregando o mesmo critério, podemos associar outros experimentos realizados, como por exemplo, o aquecimento da amostra para diferentes temperaturas (Figura 5.2) que mostra que a resina cura rapidamente, quando aquecida, a uma faixa de temperatura entre 60 a 100 °C. Estes resultados que monitoram a evolução do processo de cura em função da temperatura são importantes, ao mostrar claramente uma velocidade de cura mais rápida à medida que a temperatura aumenta. Portanto, podemos associar estes dois resultados (Figura 5.2 e Figura 8.1) com a fronteira da região simulada de 103 °C e mostrar que podemos efetivamente confinar o aquecimento do material e obter a cura somente para regiões próximas ao tamanho do feixe laser evitando que regiões maiores atinjam a faixa de temperatura crítica de início da cura.

É interessante comparar a extensão da região de cura simulada, com a largura e a profundidade da cura experimental do protótipo A (Figura 8.14). Pode-se observar qualitativamente da Figura 8.19 que as regiões curadas são próximas, o que é um resultado satisfatório considerando que estes foram os primeiros protótipos construídos. O fato da região de cura estar confinada dentro de um raio de $0,45\text{ mm}$, isto é, próximo ao raio do feixe laser de $0,40\text{ mm}$, é atribuído a uma exposição relativamente curta do laser e a baixa difusividade térmica da amostra.

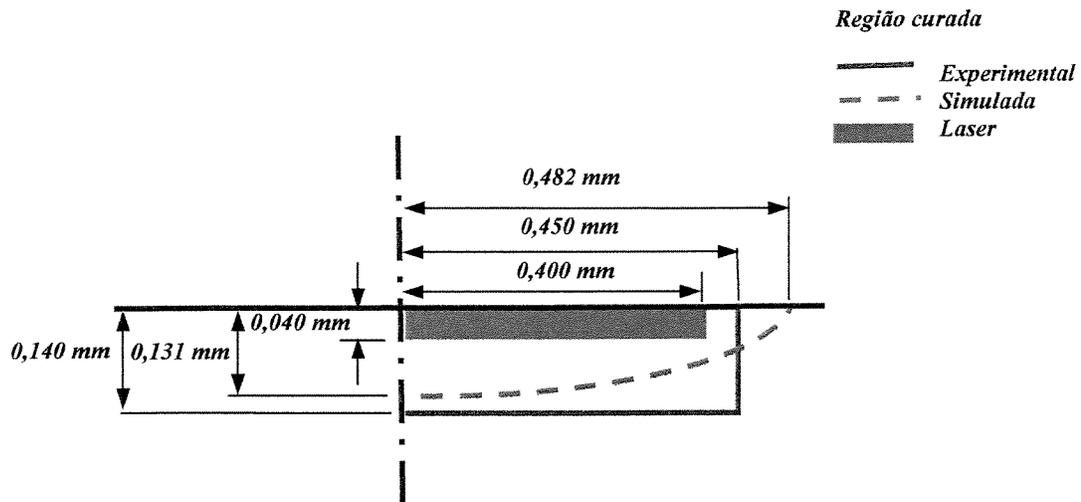


Figura 8.19 – Comparação entre as dimensões do feixe laser, a região de cura simulada e a largura e profundidade de cura experimental.

Os resultados gerados pela simulação numérica comprovam que se pode confinar a cura em uma mesma dimensão próxima do feixe laser, apresentando concordância com os resultados experimentais, onde peças 3D foram construídas por sobreposição de camadas com espessuras individuais da ordem de $0,1$ a $0,2\text{ mm}$. Os resultados obtidos são inéditos, e há muito ainda a ser explorado e aperfeiçoado, mas comprovam a real viabilidade de um novo método de estereolitografia utilizando-se de uma máquina e resina à custos bem menores, e numa região espectral diferente da utilizada até o presente momento. A grande contribuição deste trabalho, além do citado é o de se definir uma nova técnica de estereolitografia a laser na região espectral do infravermelho, até então considerada proibida para se realizar a cura localizada, uma vez que os métodos convencionais, apresentam encolhimento da amostra, alto custo, resinas especiais e tratamento de cura adicional. Este novo método demonstrou que essas dificuldades podem ser minimizadas em grande escala.

Capítulo 9

Conclusão e Propostas para Trabalhos Futuros

9.1 - Conclusões

A Estereolitografia é uma técnica bastante recente e avançada de elaboração de protótipos para diferentes finalidades. A técnica de Estereolitografia, até o momento, faz uso de lasers que operam na faixa do ultravioleta e com resinas fotosensíveis. Neste trabalho, foi desenvolvido um novo sistema de Estereolitografia com o uso do laser de CO₂, portanto em outra região espectral (infravermelho), aplicado em resinas termosensíveis. Até o momento não se verificou qualquer atividade semelhante no Brasil. Esta nova técnica não é concorrente com os meios convencionais de produção, é sim, uma técnica que se complementa, criando um conjunto de ferramentas eficazes que dinamizam os processos de produção. Este processo tende a evoluir de modo a responder com rapidez aos desafios do mercado.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

- 1) O desenvolvimento de um novo sistema estereolitográfico aplicando o laser de CO₂ é inédito no caráter nacional.
- 2) O estudo teórico apropriado da nossa amostra (termosensível, alto/baixo peso molecular, termofixa, entre outros), conduziu a resultados positivos dos parâmetros de atuação das resinas com laser; coeficiente de absorção óptico, coeficiente de difusividade térmica, que são fundamentais uma vez que podem controlar a resolução espacial (volume curado pelo laser), a variação dimensional e o manuseio adequado do sistema estereolitográfico.

- 3) A caracterização óptica com o estudo das transmitâncias das amostras em função da quantidade de sílica na composição permitiu determinar o coeficiente de absorção óptico e a profundidade de absorção óptica e, além de verificar o comportamento das amostras durante a absorção para a faixa infravermelha de emissão do laser de CO₂ (10,6μm).
- 4) A caracterização térmica trouxe resultados importantes no estudo do início da cura e do tempo de cura em função de várias temperaturas externas aplicadas.
- 5) A determinação da taxa de cura e da energia de ativação da reação forneceu informações de como o processo de cura ocorre em função da temperatura e do tempo. Com estes resultados podemos determinar como a amostra cura sob as condições de irradiação.
- 6) O desenvolvimento da máquina piloto estereolitográfica com a construção dos protótipos 3D mostrou que o método é promissor e prevê um processo evolutivo na obtenção de novos protótipos.
- 7) A obtenção de protótipos 3D inicial apresentou um padrão de identificação próximo entre o modelo previsto e o confeccionado.
- 8) A utilização do programa computacional Ansys mostrou-se confiável no estudo da cura localizada em função das condições de irradiação.

Ao nosso ver, a grande contribuição deste trabalho, além do citado é o de se definir uma nova técnica de estereolitografia na região espectral do infravermelho, até então considerada proibida para se realizar a cura localizada, uma vez que os métodos convencionais apresentam encolhimento da amostra, alto custo, resinas especiais e tempo de cura adicional. Nosso método demonstrou que estas dificuldades podem ser minimizadas.

9.2 – Propostas para Trabalhos Futuros

- Estudo a amostra padrão, bem como as variações estequiométricas da mesma, em termos quantitativos de reagentes, para que se chegue a um ótimo de padronização, uma vez que os limites das quantidades de reagentes empregados ainda não são bem conhecidos.
- Implementação da simulação numérica, onde os valores obtidos com as propriedades térmicas e ópticas da mistura da amostra poderão ser variados e conseqüentemente simulados para o mapeamento da temperatura gerada na amostra.
- Encontrar as melhores aplicações do mercado para este processo. Dos diversos métodos de prototipagem rápidas disponíveis no mercado, não se pode dizer que há uns melhores e outros piores. Todos eles têm a sua razão de existir e poderão ser mais adequados para uma ou outra aplicação. Não há tecnologias vencedoras, já que os diferentes processos segundo os quais são concebidas torna-as distintas na sua aplicação. Na verdade, cada uma delas têm o seu nicho de mercado e diversidade nas aplicações. Apesar de produzir os protótipos de modo diferente com um material diferente, possui uma característica comum que a distingue dos outros processos de produção, por exemplo, o fato de não existir encolhimento e tratamento pós-cura da amostra.

Bibliografia

- ASHLEY, S., "Rapid Prototyping is Coming of Age", *Mechanical Engineering*, 63, July, 1995.
- BABAYEVSK, P.G., and Gillham, J.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, v.17, pp. 2067, 1973.
- BAMFORD, C.H., and Tipper, C.F.H., eds. "Comprehensive Chemical Kinetics", Elsevier Scientific Publishing Co., Inc., New York, v. 14, 1975.
- BARROS, M.L., Scarparo, M.A.F., E Gerck, "Estereolitografia a Laser: Uma Nova Técnica", *Anais do V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações*, 1992.
- BARROS, M.L., Scarparo, M.A.F., Gerck E., "Estereolitografia Usando Laser de CO₂ em Resinas Termosensíveis", 2^o. *Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 51-54, São Paulo-SP, 1993.
- BARROS, M.L. "Estereolitografia Usando o Laser de CO₂ em Resina Termosensível", *Tese De Mestrado, Unicamp/ Faculdade de Engenharia Mecânica/Departamento de Engenharia de Materiais*, 1994.
- BARRAL, L., Cano J., López AJ., Nogueira P., e Ramirez C., "Isothermal Cure Kinetics of a Diglicidil Ether Bisfenol A/ (DGEBA/1,3-BAC) Epoxy Resin System", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 56, 1995.
- BEJAN, A.; "Heat Transfer". New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993.
- BELFORTE, D.A "Argon Ion Laser Speed Prototype Modeling", *Machine Design*, June 21,1990.
- BELFORTE, D.A "Solid Prototypes Produced Without Postcure", *Machine Design*, January 21,1991.
- BELFORTE, D. A "Rapid Prototyping Speeds Product Development", *Laser Focus World*, June 126, 1993.
- BILLMEYER, F.W. "Textbook of Polymer Science", 3^a ed. , New York, John Wiley & Sons, 1984.
- BOHM, G.G., Tveekrem, J., *Rubber Chemical Technological*, v. 55, 575, 1982.
- BOLT, R. and Carroll, J.G., "Radiation Effects on Organic Materials", Academic Press, Inc., New York, 1963.
- BURNS, M., "Automated Fabrication - Improving Productivity in Manufacturing", (PTR Prentice-Hall, New Jersey), 1993.

- CAESAR, H.M., "*Engineering Thermoplastics: an assessment*", Shell Polymers, London, pp. 76-79, 1980.
- CARSLAW, H.S. and Jaeger, J.C., "*Conduction of Heat in Solids*", 2nd ed. 10 (Oxford University), New York, 1959.
- CHAN, L.C., Naé, H.N., and Gillham, J.K., "Time-Temperature-Transformation (TTT) Diagrams of High T_g Epoxy Systems: Competition Between Cure and Thermal Degradation", *J. Appl. Polym. Sci.*, v.29, 3307, 1984.
- CHARSCHAN, S.S., "Lasers in Industry", *Western Electric Company*, 1972.
- COLLINS, E.A., & Bares, Billmeyer J., "*Experiments in Polymer Science*", New York, John Wiley & Sons, 530p, 1973.
- DEITZ, D., "Stereolithography Automates Prototyping", *Mechanical Engineering*, fevereiro, 1990.
- DICKENS, P. M. "Research Developments in Rapid Prototyping", *Journal of Engineering Manufacture*, vol. 209, 1995
- ENNES, J.B., Gillham, J.K., "Effect of the Extent of Cure on the Modulus, Glass Transition, Water Absorption, and Density of an Amine-Cured Epoxy", *J. Appl. Polym. Sci.*, v.28, 2831, 1983.
- FLORY, P.J., "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, New York, pp. 356-361, 1953.
- FUH, J.Y.H., Choo, Y.S., Nee, A.Y.C., Lu, L. and Lee K.C., "Improvement of the UV Curing Process for the Laser Lithography Technique", *Materials Design*, vol.16, n.1, 1995.
- FUH, J.Y.H., Choo, Y.S., Nee, A.Y.C., Wong, W.L., Wang, W.L., Miyazawa, Ho, S., "Post-cure Shrinkage of Photo-sensitive Material Used in Laser Lithography Process", *Journal of Materials Processing Technology*, vol.63, 1997.
- GAULT, R.S., Phan, D.T., "Solid Ideas", *Manufacturing Engineer*, October, 1996.
- GILLHAM, J.K., Dawkins, J.V., ed., "Developments in Polymer Characterization", v.3, *Applied Science Publishers, Ltd.*, London, Chapt. 5, pp. 159-227, 1982.
- GILLHAM, J.K., *Soc. Plast. Eng. [Proc. Techn. Conf]*, 38, 268-271, 1980.
- GILLHAM, J.K., Glandt, C.A., and McPherson, C.A., "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", (S.S. Labana, ed), pp. 419-520. *Academic Press*, New York, 1977.

- GILLHAM, J.K., in Seferis, J.C., and Nicolais, L., eds., "The Role of Polymer Matrix in Processing and Structural Properties of Composites", *Plenum Press*, pp. 127-145, 1983.
- HALLIDAY, D., Resnick, R., "Fundamentos de Física – Óptica e Física Moderna", *Livros Técnicos e Científicos Editora*, 1995.
- HARRY, J.E., "Industrial Lasers and Their Applications, *Mc Graw Hill*, 1974.
- HILIBRAND, j., Chern, B., "Design Quality and Reliability Through Technology Readiness", NSF Workshop on Design Methodologies for Solid Freeform Fabrication, June 5-6, pp 31-37, 1995.
- IBBS, K. and Iverson, J. N. "Rapid Prototyping: New Laser Make Better Parts, Faster", *Photonics Spectra*, June, 1997.
- JACOBS, P. F., "Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography", 1992 (SME, Dearborn, Michigan).
- KAPLAN, R "Stereolithography: A Marriage of Technologies", *Photonics Spectra*, June, 1990.
- KAPLAN, R "Rapid Prototyping", *Cadense*, february, 1993.
- KAPLAN, R. "Speedy 3-D Laser Modeling", *Photonics Spectra*, August, 1994.
- KARRER, P., Cobrel, S., André J.C, and Lougnot, D.J., "Shrinkage Effects in Photopolymerizable Resins Containing Filling Agents: application to stereolithography", *Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol.30, 2715-2723, 1992.
- KHAN, F., "O Livro da Natureza", *Edições Melhoramentos*, 1950.
- KRICHELDORF, H R. "Handbook of Polymer Synthesis", Part A-Edited-1992.
- LAN, P.T., Chou, S.Y., Chen, L.L., Gemmil D., "Determining Fabrication Orientations for Rapid Prototyping with Stereolithography Apparatus", *Computer-Aided Design*, vol.29, n.1, 1997.
- LEE, H., Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins", New York, St. Louis, 1967.
- LU L., FUH, Y.S., Nee, A.Y.C., Kang, E.T., Miyazawa, T., and "Origin of Shrinkage, Distortion and Fracture of Photopolymerized Material", *Materials Research Bulletin*, vol. 30, n. 12, 1995.
- MAILLET, H.; "O Laser - Princípios e Técnicas de Aplicação", *Ed. Manole* , 1987.

- MANO, E.B., "Novos Materiais Poliméricos no Brasil", Brasília, MCT (Série Brasil Ciência 6), 78p, 1988.
- MANO, E.B., "Introdução a Polímeros", São Paulo, ed. Edgard Blucher Ltda, 111p, 1985.
- MAY, C. A. "Epoxy Resins - Chemistry and Technology", Second Edition 1988.
- McGINNISS, V.D. in Grayson, M., ed., "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", v.19, Wiley-Interscience, New York, pp. 607-624, 1982.
- MILES, D.C., and Briston, J.H., "*Polymer Technology*", Chemical Publishing Co., Inc., New York, pp. 282-312, 1965.
- MUNHOZ, A.L.J., Wagner P.R.S., Ierardi M.C.F., Kiel A. E., Scarparo M.A F., "Optical and Thermal Parameters Characterization in CO₂ Laser Application in Thermosensitive Resins Using Stereolithography Processes", *Journal of Braz. Society of Mechanical Sciences*, vol. XX (2), pp. 146-154, 1998.
- MUNHOZ, A.L.J., Wagner P.R.S., Ierardi M.C.F., Kiel A. E., Scarparo M.A F., "New Technique of Stereolithography to Local Curing in Thermosensitive Resins Using CO₂ Laser", *Revista de Metalurgia*, vol. 34 (2), pp. 197-201, 1998.
- MUNHOZ, A.L.J., "Cura localizada de resina termosensível utilizando o laser de CO₂ como fonte seletiva de calor", Tese de Mestrado, Unicamp/ Faculdade de Engenharia Mecânica/Departamento de Engenharia de Materiais, 1997.
- ODIAN, G., "*Principles of Polymerization*", Jonh Wiley & Sons, pp. 431-465, 1970.
- PADMA, A., Rao, R.M.V.G.K., Subramaniam, C., and Nagendrappa G. "Cure Characterization of Triglycidyl Epoxy/Aromact Amine Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 57, 401-411, 1995.
- PRIME, B., "*Thermal Characterization of Polymer Materials*", Academic Press, Inc, ed. A. Turi, Chapter 5, pp. 435-569, 1981.
- RABEK, J.F., Fouassier, J., "Lasers in Polymer Science and Technology: Applications", *CRC Press*, vol.3, 1998.
- RAMALHO, F., Nicolau, G.F., Toledo, P.A.S., "Os Fundamentos da Física", *Editora Moderna*, 6ª Edição, 1999.
- READY, J.F., "Industrial Application of Lasers", *Academic Press*, 1978.
- ROSEN, S.L., "*Fundamental Principles of Polymeric Materials*", Wiley Interscience Publication, New York, pp. 346, 1982.

- 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., Barros, M.L., 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].
- SCARPARO, M.A.F., Barros, M.L., 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].
- SHAH, V., "*Handbook of Plastics Testing Technology*", New York, Jonh Wiley & Sons, 493p, 1984.
- SILVA, J.V.L., Yamanaka, M.C., Bregerman, M., Saura, C.E., "Rapid Prototyping: Concepts, Aplications, and Potential Utilization in Brazil", *15th ISPE/IEE International Conference on CAD/CAM, Robotics, and Factories of the Future*, Águas de Lindóia, SP, Brazil, 1999.
- SMITH, G.D.; "*Numerical Solutions of Partial Differential Equations*", 3^a Ed., Clarendon Press – Oxford, 1985
- SOUZA, M.A.B., "Os Laseres", *Enciclopédia Diagramas*, 1999.
- SRINIVASAN, R., "*Interaction of Laser Radiation with Organic Polymers*", Laser Ablation , Springer Series in Materials Science, v. 28, 1994.
- THOMAS, S.W., "Stereolithography simplifies tooling for reinforced rubber parts", *Mechanical Engineering*, July, 1992.
- TURRO, J.N., "*Molecular Photochemistry*", Columbia University, W.A. Benjamin, Inc., Chapter 1, pp. 1-9, 1965.
- WANG, W.L., Cheah, C. M., FUH, J.Y.H., Lu, L., "Influence of parameters on stereolithography part shrinkage", *Materials Design*, vol. 17, n.4, 1996.
- WEISS, L.E., Gursoz, E.L., Prinz, F.B., Fussell, P.S., Mahalingam, S., and Patrick, E.P., "A Rapid Tool Manufacturing System Based on Stereolithography and Thermal Spraying", *Manufacturing Review*, vol.3,n.1, March, 1990.
- WILLARD, P.E., "Determination of Cure of Diallyl Phthalate Using Differential Scanning Calorimetry", *Polymer Engineering and Science*, March, vol.12, n2, 1972.
- WOHLERS, T.T., "Make friction", *Manufacturing Enginerring*, March, 1998.

WILLIAMS,R.E., Komaragiri, S.N., Melton, V.L., Bishu, R.R., "Investigations of the effect of various build methods on the performance of rapid prototyping (Sterolithography)", *J. of Materials Processing Technology*, vol.61, 1996.