

## AVALIAÇÃO DO POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) PARA FABRICAÇÃO POR SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER

Joffre Luis Brito Guaricela, jbritog@ups.edu.ec<sup>1</sup>  
Carlos Henrique Ahrens, carlos.ahrens@ufsc.br<sup>1</sup>  
Guilherme Mariz de Oliveira Barra, g.barra@ufsc.br<sup>1</sup>  
Claudia Merlini, claudia.merlini@ufsc.br<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário – Trindade, Florianópolis/ SC – 88040-900

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário – Blumenau / SC – 89065-300

**Resumo:** Um dos processos de manufatura aditiva, baseado na fusão em leito de pó, mais empregados para materiais poliméricos é a sinterização seletiva a laser (SLS). Embora diversas pesquisas apontem a poliamida 12 (PA12) como sendo um dos materiais poliméricos mais utilizados no processo de SLS, cresce o interesse por pesquisas que busquem avaliar novos materiais. Entre os diversos novos materiais de interesse destaca-se o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), por se tratar de um material com propriedades piezoelétricas, característica importante em diversas aplicações de peças de engenharia. Este trabalho procurou investigar a influência dos parâmetros de processamento (potência do laser, velocidade de varredura e espaçamento entre linhas) na qualidade de amostras fabricadas em um equipamento SLS desenvolvido em laboratório. O pó de PVDF foi obtido por um processo de moagem criogênica, com auxílio de nitrogênio líquido. O trabalho é embasado em duas etapas, a primeira etapa foi a caracterização do pó e a segunda a caracterização das amostras obtidas por SLS. As propriedades micro-estruturais das amostras obtidas foram avaliadas, correlacionando-as com as propriedades extrínsecas (morfologia e tamanho de partícula) e intrínsecas (térmicas) utilizando ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados evidenciaram a potencialidade de utilizar o PVDF como material polimérico no processo SLS.

**Palavras-chave:** manufatura aditiva, sinterização seletiva a laser, fluoreto de polivinilideno

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os processos chamados de Manufatura Aditiva (MA), tem recebido grande atenção de pesquisadores e da indústria, sendo considerada uma tecnologia revolucionária na fabricação de produtos (Gibson et al, 2014; Schmid et al, 2014). A tecnologia permite aos usuários a capacidade de criar e personalizar produtos de geometria complexa a baixos custos de fabricação e em tempos consideravelmente curtos, oferecendo uma resposta imediata às necessidades do mercado (Bandyopadhyay e Bose, 2015; Zhu et al, 2016).

Segundo o Comitê F2792-12a da ASTM (American Society for Testing and Materials), a MA é definida como um processo de fabricação baseado na união de materiais para a construção de objetos, a partir de dados de modelos 3D, geralmente, camada a camada em oposição aos processos tradicionais baseados em tecnologias de fabricação subtrativas. Em decorrência do surgimento constante de novas tecnologias de MA, a ASTM especificou outros sinônimos que são geralmente usados na MA como: fabricação aditiva, processos aditivos, técnicas aditivas e fabricação de forma livre (Srivatsan e Sudarshan, 2015; ASTM, 2016).

De acordo com Luo et al (2002) e Kruth et al (2007), um dos processos de MA que tem se destacado é a Sinterização Seletiva a Laser (SLS) que permite manufaturar peças a partir de materiais particulados (pó) poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos. Uma vantagem atribuída a SLS é a possibilidade de controlar a composição e a microestrutura de um componente em função das necessidades de sua aplicação (Tan et al, 2003).

Entre diversas possibilidades de materiais poliméricos que podem ser empregados na SLS, o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) mostra-se como um polímero apropriado, devido as suas características piezoelétricas, juntamente com as propriedades químicas e mecânicas superiores (Merlini, 2014; Düнки, 2010). Apesar destas características vantajosas, poucas são as pesquisas envolvendo o processamento do referido polímero pela técnica de SLS, evidenciando o pouco conhecimento existente em relação às possibilidades que esse material oferece em termos de aplicações.

### 2. FUNDAMENTAÇÃO

Segundo Zhu et al (2016), os polímeros mais utilizados na SLS são os termoplásticos, que podem ser classificados em amorfos e semicristalinos. Os amorfos são os que apresentam boa precisão dimensional, pela baixa consolidação e encolhimento e, além disso, apresentam uma alta viscosidade em sua temperatura de fusão, o que determina uma taxa de sinterização mais baixa. Desta forma, para a SLS polímeros amorfos como, Policarbonato (PC), Poliestireno (PS) e Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) são mais indicados para aplicações de peças porosas (Ho, Cheung e Gibson,

2003; Zhu et al, 2016). Já os polímeros semicristalinos, que apresentam uma taxa de sinterização mais alta devido a sua baixa viscosidade em sua temperatura de fusão são indicados quando se deseja a obtenção por SLS de peças com propriedades mecânicas semelhantes aos métodos tradicionais de moldagem de componentes plásticos (Chen et al, 2013; Yusheng et al, 2004).

De acordo com Schmid, Amado e Wegener (2014), um dos grandes problemas que limita a ampla utilização da SLS, para aplicações a nível industrial, é a pouca variedade de polímeros aplicáveis (Rietzel et al, 2011). Atualmente, materiais semicristalinos como a Poliamida 12 (PA 12) e blendas de PA 12 ainda são os mais utilizados no processo de SLS (Yan et al, 2011; Bassoli, Gatto e Iuliano, 2012). De acordo com Amado et al (2011) aproximadamente 90% das peças são fabricadas em PA 12, e, apenas 10% utilizam Poliamida 11 (PA11) e outros, como Poliuretano termoplástico (TPU), e poli (eter-eter-cetona) (PEEK).

Apesar do Polipropileno (PP) ser um termoplástico semicristalino, seu alto grau de cristalinidade (45-52%) resulta em peças com elevado encolhimento e deformação, quando comparadas à PA12 que apresenta grau de cristalinidade de 32% (Fendrich, 2016). Contudo, estudos realizados por Zhu et al (2016), com PP de baixa isotaticidade, cuja temperatura de fusão e grau de cristalinidade são inferiores, indicaram uma redução no encolhimento e deformação das peças, evidenciando a possibilidade de aplicações com esse polímero. Apesar disso, polímeros com alto grau de cristalinidade não são considerados apropriados para serem utilizados em processos de SLS.

Existem cinco fatores principais (formato e tamanho de partícula, comportamento óptico, térmico e reológico) a serem considerados no processamento do pó por SLS, sendo estes inter-relacionados (Schmid, Amado e Wegener, 2014), como mostrado na Fig. (1). Estas propriedades são divididas em extrínsecas (forma das partículas e distribuição de pó) e intrínsecas (térmicas, ópticas e reológicas). As propriedades extrínsecas são controladas pelo método ou processo de obtenção do polímero em pó, e as intrínsecas são controladas pela estrutura molecular do próprio polímero.

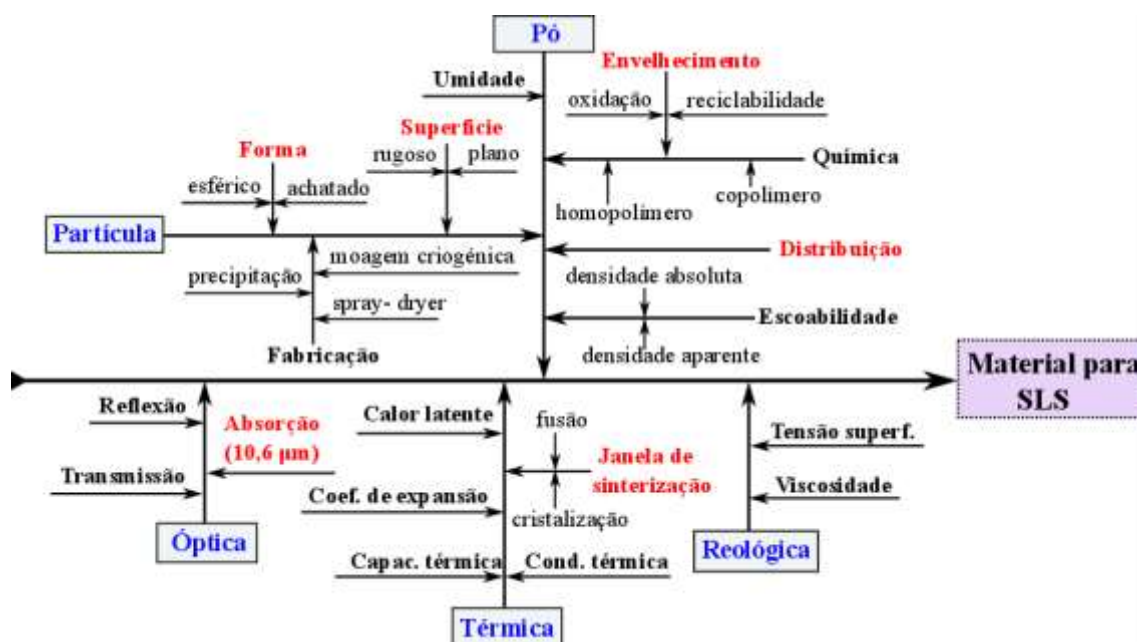


Figura 1. Principais propriedades no processamento de pó por SLS (Fendrich, 2016).

Atualmente a indústria anseia por novidades, no que se refere a materiais de grande consumo, a fim de abrir novos segmentos no mercado (Schmid, Amado e Wegener, 2014). Um dos aspectos de grande interesse diz respeito a compreender o processamento e comportamento de novos materiais que possam ser processados com estas tecnologias. Neste contexto se enquadra o PVDF que é um polímero termoplástico altamente inerte, com boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Possui propriedades como elevada resistência a produtos químicos e radiação UV e é auto extingüível, portanto, tem um campo de aplicação muito grande, podendo ser utilizado na tecnologia de medição, na indústria da construção e até mesmo em tecnologia médica como um material protético (Düñki, 2010; Ke, 2016 ).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos da pesquisa, o trabalho foi embasado em duas etapas, a primeira etapa foi a caracterização do pó e a segunda, a caracterização das amostras obtidas por SLS. Na primeira etapa o pó de PVDF foi obtido por um processo de moagem criogénica e na segunda etapa foi feita um estudo preliminar, visando obter os melhores resultados a serem analisados.

### 3.1. Material

Homopolímero de PVDF, com nome comercial (Solef® 6010 Polyvinylidene Fluoride) foi cedido pela SOLVAY, em forma de pellets, com uma densidade de 1.75 a 1.78 g/cm<sup>3</sup>. Este polímero apresenta temperatura de fusão entre 170 a 175 °C e temperatura de uso de -40 a 150 °C.

Os pellets de PVDF foram moídos com ajuda de nitrogênio líquido, num liquidificador industrial em Inox 2 Litros, de marca Tron. Para a moagem foi utilizada uma quantidade aproximada de 200 gramas de PVDF (pellets) e 400 ml de nitrogênio líquido. Para finalizar, para análise granulométrica, foi utilizada uma peneira (marca Bertel), com abertura de 150 µm, e um tamanho de malha de 100, segundo a norma ASTM.

### 3.2. Fabricação

Os experimentos de SLS foram realizados em uma máquina desenvolvida no Núcleo de Investigação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA, ex-CIMJECT) da Universidade Federal de Santa Catarina, no Brasil. As características da máquina são relatadas na dissertação de mestrado de Kulman (2006). Foi utilizada a densidade de energia (ED) para quantificar a quantidade de energia do laser no processo de sinterização, a qual foi determinada como mostrado na Eq. (1).

$$ED = \frac{P}{V \times S} \quad (1)$$

sendo ED a densidade de energia em J/mm<sup>2</sup>; P a potência do laser em W; V a velocidade de varredura em mm/s; e S o espaçamento entre linhas em mm (Zhu et al, 2016). Os diferentes parâmetros de fabricação selecionados no processo de sinterização são mostrados na Tab. (1). Outros parâmetros como espessura da camada (h) e temperatura do leito do pó (T<sub>b</sub>) foram definidos como valores constantes de 0,6mm e 130 °C, respectivamente.

**Tabela 1. Parâmetros de processamento escolhidos no processo de SLS.**

| Número de amostra | Potência (W) | Velocidade de varredura (mm/s) | Espaçamento entre linha (mm) | Densidade de Energia (J/mm <sup>2</sup> ) |
|-------------------|--------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|
| 1                 | 6,5          | 200                            | 0,1                          | 0,33                                      |
| 2                 | 6,5          | 300                            | 0,1                          | 0,22                                      |
| 3                 | 6,5          | 400                            | 0,1                          | 0,16                                      |
| 4                 | 6,5          | 300                            | 0,05                         | 0,43                                      |
| 5                 | 6,5          | 300                            | 0,2                          | 0,11                                      |
| 6                 | 8,5          | 300                            | 0,1                          | 0,28                                      |

Na Tab. (1) é apresentada uma seleção de seis amostras com diferentes parâmetros, que foram escolhidos com base em um estudo preliminar, seguindo metodologia descrita nos trabalhos de Leite (2007) e Paggi (2008) realizados no NIMMA, utilizando o mesmo equipamento, porém com outros materiais. Visando avaliar a possibilidade de união entre as partículas de PVDF, todas as amostras foram fabricadas com apenas uma camada. Estas seis amostras, com diferentes parâmetros de fabricação, serão utilizadas para a análise da microestrutura, com o objetivo de correlacionar com o cálculo da respectiva densidade de energia, visando obter os parâmetros mais apropriados para fabricar amostras, sem defeitos aparentes, com o equipamento disponível. O estudo preliminar tinha como objetivo uma avaliação completa dos parâmetros de fabricação conforme valores a seguir: potências (2,5 até 34W), velocidades de varredura (100 até 1000mm/s) e espaçamentos entre linha (0,05 até 0,5mm). Foram fabricadas 3 replicas para cada parâmetro, com dimensões de 10 x 20mm. Para avaliação destas amostras foram atribuídos critérios qualitativos, como mostrado na Fig. (2), correspondentes a: presença de pontos ou regiões de combustão, denominadas aqui de queimaduras (1), alteração na coloração (2), fragilidade no manuseio (3) e sem defeitos aparentes (4).

Na Figura (3) são apresentados tanto a geometria, como as dimensões que foram utilizadas para a fabricação das amostras que, posteriormente, foram utilizadas para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A trajetória percorrida pelo laser utilizada neste trabalho foi Zague, sendo que, este parâmetro foi baseado na dissertação de Paggi (2008).

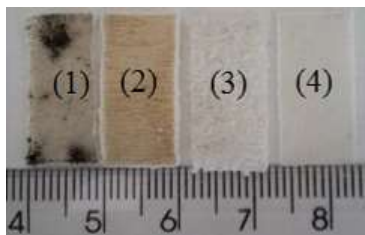


Figura 2. Critérios qualitativos: queimaduras (1), alteração de cor (2), fragilidade no manuseio (3) e sem defeitos aparentes (4).

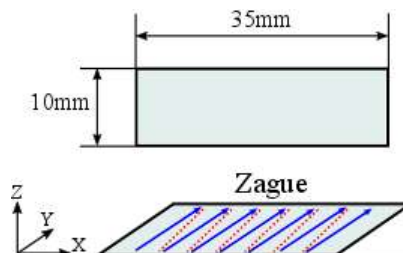


Figura 3. Geometria, dimensões e trajetória utilizadas na fabricação das amostras.

### 3.3. Caracterização

A distribuição granulométrica do pó de PVDF foi realizada por difração de laser, num analisador de tamanho de partícula Granulômetro Laser Mastersizer 300E (Malvern). As morfologias do pó e as amostras sinterizadas fraturadas criogenicamente (para observar a seção transversal) foram observadas num Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com filamento de tungstênio da marca JEOL JSM-6390LV, enquanto que a superfície das amostras sinterizadas foram observadas em MEV da marca HITACHI TM3030. Os parâmetros utilizados foram tensão de 10 kV e magnificações entre 100x a 200x. As curvas de Análise Térmica Diferencial (DSC) do pó foram obtidas utilizando-se um DSC Q10 - TA Instruments, em atmosfera de Nitrogênio, sendo que as amostras foram aquecidas e resfriadas a uma taxa de 10 °C, em uma faixa de temperatura de 30 até 220 °C.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização do pó

Na Figura (4) é mostrada a micrografia de MEV do pó de PVDF, com magnificações de 100 e 200 vezes, respectivamente.

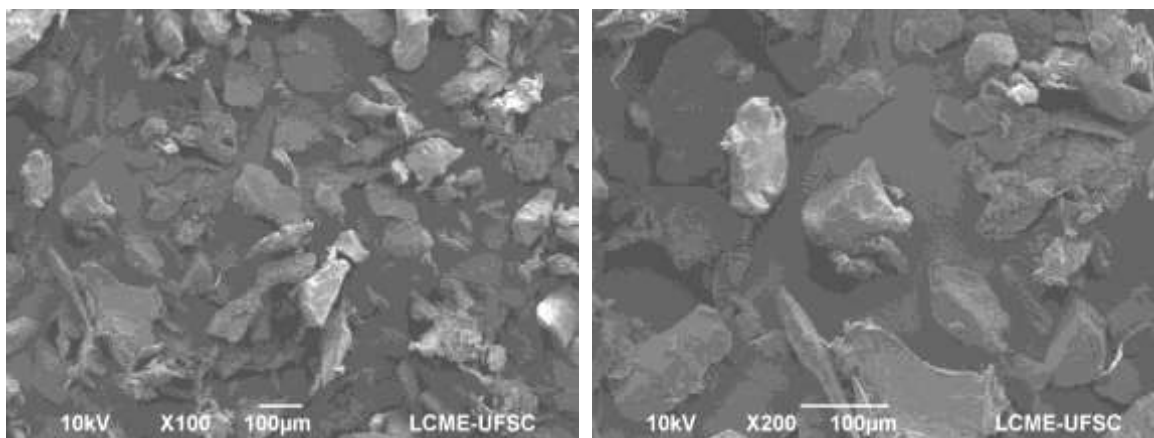


Figura 4. Micrografias de MEV do pó de PVDF com magnificações de X100 e X200.

Pode-se observar que as partículas de PVDF apresentam um formato irregular, com uma variedade de tamanhos devido ao processo de moagem criogênica que foi submetido. Em estudos realizados por Schmid, Amado e Wegener (2014), as partículas obtidas por métodos criogênicos são consideradas inadequadas, na maioria dos casos, para

processamento por SLS, devido a menor fluidez que o pó terá na câmara, resultando em peças fabricadas com baixa densidade e propriedades mecânicas baixas (peças de baixa resistência mecânica).

A distribuição de tamanho e partículas do pó de PVDF é mostrada na Tab. (2).

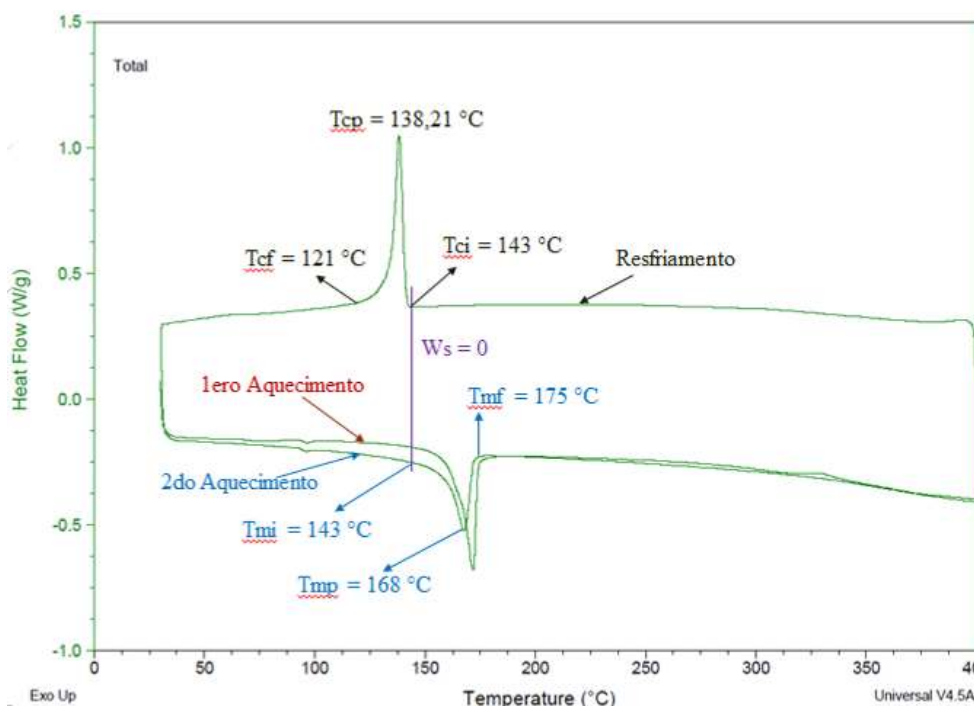
**Tabela 2. Distribuição e tamanho das partículas do pó de PVDF.**

| Tamanho e distribuição | Valor ( $\mu\text{m}$ ) |
|------------------------|-------------------------|
| D (10)                 | 17,7                    |
| D (50)                 | 82,3                    |
| D (90)                 | 171                     |

Os valores de D(10), D(50) e D(90) correspondem aos 10, 50, e 90%, respectivamente, em pontos das curvas acumulativas da distribuição de tamanho de partícula, (Lefebvre, 1988; Zhu et al, 2016). Geralmente, o valor utilizado como referência para designar o tamanho médio das partículas é o D (50) que, neste caso, corresponderia a 82,3  $\mu\text{m}$ . De acordo com Schmid, Amado e Wegener (2014), uma distribuição adequada em equipamentos comerciais corresponde a valores entre 20-80  $\mu\text{m}$ ; além do valor atribuído ao D (50) deve-se avaliar a presença de partículas muito finas na mistura do pó, especialmente quando este é oriundo da moagem criogênica. O resultado da análise evidenciou a presença de apenas 10% de partículas menores (em torno de 17,7  $\mu\text{m}$ ), indicando um pó adequado para o processo SLS.

#### 4.2. Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na SLS os materiais devem ter um pré-aquecimento principalmente para minimizar o gradiente térmico. Esta temperatura de pré-aquecimento é conhecida como temperatura de leito em pó ( $T_b$ ). Nos materiais semicristalinos a temperatura de leito em pó tem que ser mantida perto da temperatura de fusão inicial ( $T_{mi}$ ). Esta temperatura pode ser determinada pela análise de DSC. Para determinar o valor exato de  $T_b$ , tem que ser feito um estudo preliminar, ou seja, tentativa e erro. A janela de sinterização (WS) é conhecida como o intervalo de temperatura que se poderia utilizar para fabricação de peças com sucesso, a mesma é determinada pela diferença entre a temperatura de cristalização inicial ( $T_{ci}$ ) e temperatura de fusão inicial ( $T_{mi}$ ) na análise DSC (Yan et al, 2011; Zhu et al, 2016). Na Figura (5) é mostrada a curva de DSC do PVDF.



**Figura 5. Curva de DSC indicando a “janela de sinterização” do pó de PVDF.**

Na curva de DSC pode-se observar que foram feitos dois aquecimentos e um resfriamento. Entretanto, foi considerado apenas o segundo aquecimento, tendo os seguintes valores; temperatura de fusão inicial ( $T_{mi}$ ) = 143 °C, pico de temperatura de fusão ( $T_{mp}$ ) = 168 °C, temperatura de fusão final ( $T_{mf}$ ) = 175 °C; e no resfriamento têm-se;

temperatura de cristalização inicial ( $T_{ci}$ ) = 143 °C, pico de temperatura de cristalização ( $T_{cp}$ ) = 138,21 °C e temperatura de cristalização final ( $T_{fi}$ ) = 121 °C. Pode-se observar que a  $T_{ci}$  e  $T_{mi}$  do pó são de 143 °C respectivamente. Neste caso, a  $W_s$  do pó é 0 °C, sendo uma janela de sinterização nula, o que pode dificultar o processamento deste material. Para a fabricação das amostras, a  $T_b$  do pó foi determinada em 130 °C, baseando-se nas experiências experimentais de tentativa e erro, combinados com os dados de DSC e as capacidades da máquina de SLS disponível.

A partir dos resultados de DSC, também foi calculado o grau de cristalinidade, a qual foi determinada como mostrado na Eq. (2)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (2)$$

onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra em J/g e  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do PVDF 100% cristalino em J/g, que está em 104,7 J/g (Merlini, 2014). A entalpia de fusão e o grau de cristalinidade calculado e mostrado na Tab. (3):

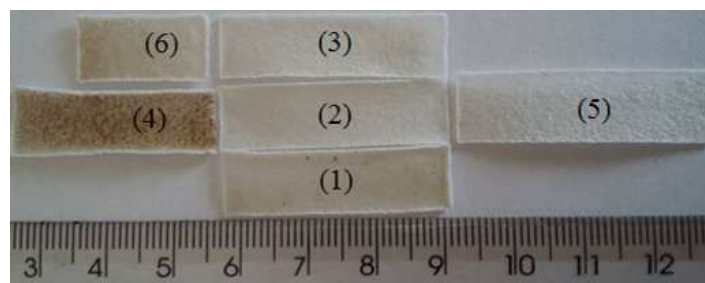
**Tabela 3. Grau de cristalinidade do pó de PVDF.**

| Material   | $\Delta H_m$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|------------|--------------------|-----------|
| Pó de PVDF | 31,63              | 30,2      |

Como observado na Tab.(3) o grau de cristalinidade está em 30,2 %. Fazendo uma comparação com a PA12, que tem um grau de cristalinidade de 32 %, pode-se concluir que o pó PVDF tem uma cristalinidade similar ao PA12, isto significa que pode apresentar características de encolhimento e deformação similares.

#### 4.3. Análise dos efeitos nas amostras sintetizadas com pó de PVDF

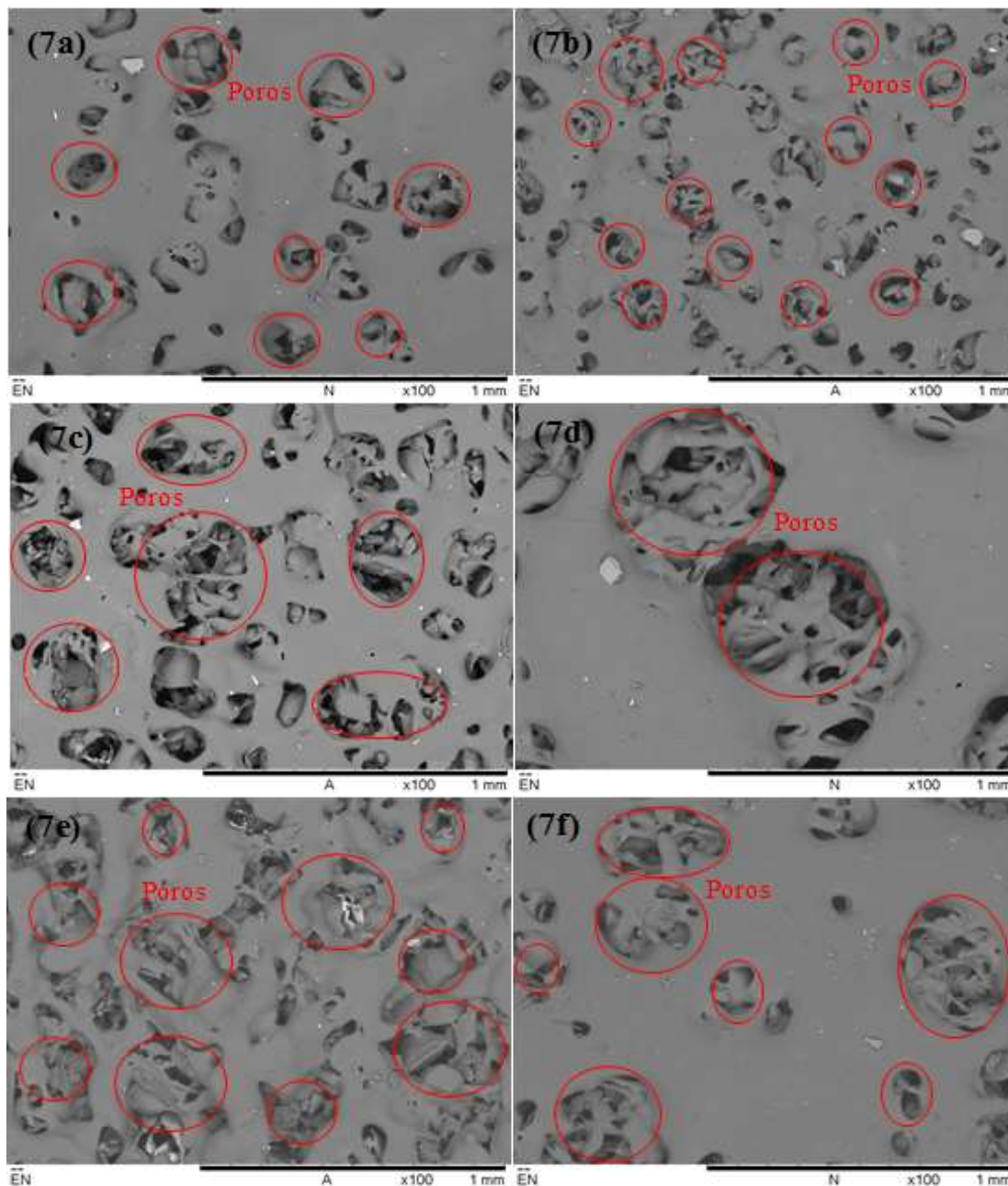
Na Figura (6) estão apresentadas as fotografias das amostras sinterizadas com parâmetros distintos empregando os parâmetros de fabricação para cada número das amostras mostrados na Tab.(1). Foram fabricadas cinco replicas com o objetivo de verificar repetitividade, com exceção da amostra (6) que possui dimensões menores, proveniente do estudo preliminar já mencionado anteriormente.



**Figura 6. Amostras selecionadas para análise.**

Conforme Figura (6), na amostra (1) podemos observar a presença de degradação do material, com aparição de zonas de cor amarela clara, além de pontos evidenciando queimaduras, isto significa que, o valor de ED de 0,33 J/mm<sup>2</sup> é elevado para os parâmetros utilizados ( $P=6,5W$ ,  $V=200mm/s$  e  $S=0.1mm$ ), portanto faz-se necessária a modificação de algum parâmetro para evitar os defeitos mencionados. Já na amostra (2), com a velocidade de varredura aumentada para o valor de  $V=300 mm/s$  e resultando em uma ED de 0,22 J/mm<sup>2</sup>, não foi detectada degradação pela presença de pontos de queimaduras. Na amostra (3), também não foram detectadas degradação nem queimaduras, sendo que a velocidade de varredura foi aumentada para o valor  $V=400 mm/s$ , resultando em uma ED de 0,16 J/mm<sup>2</sup>. A amostra (4), apresentou uma elevada degradação do material, sendo que toda amostra apresentou uma coloração amarela escura. Isso ocorreu como consequência, da diminuição do espaçamento entre linhas, sendo  $S=0,05mm$ , resultado de uma ED de 0,43 J/mm<sup>2</sup>. Na amostra (5) nota-se que não houve degradação, nem queimaduras, no entanto, a amostra aparentou ser frágil (fraca), com muitos poros na superfície, pois o espaçamento entre linhas foi aumentado para  $S=0,2mm$ , resultado em uma ED de 0,11 J/mm<sup>2</sup>. Nestas cinco amostras pode-se constatar que o  $S=0,1mm$  e  $V=200 mm/s$  ou  $V=300mm/s$  foram os melhores parâmetros obtidos com o equipamento disponível. Finalmente, para a amostra (6), em que a potência do laser foi aumentada para  $P=8,5W$ , mantendo uma  $V=300 mm/s$  e  $S=0.1mm$ ; foi possível observar, a existência de degradação do material, apresentando uma cor amarela em determinadas partes da amostra, devido ao maior aporte de ED que foi de 0,28 J/mm<sup>2</sup>. Portanto, a partir desta análise visual, é possível concluir que os melhores resultados foram obtidos nas amostras (2) e (3).

Na Fig. (7) é apresentado o MEV das superfícies das amostras de PVDF com os diferentes parâmetros de fabricação.



**Figura 7. Imagens MEV das superfícies das amostras sinterizadas de PVDF: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3, (d) Amostra 4, (e) Amostra 5, (f) Amostra 6.**

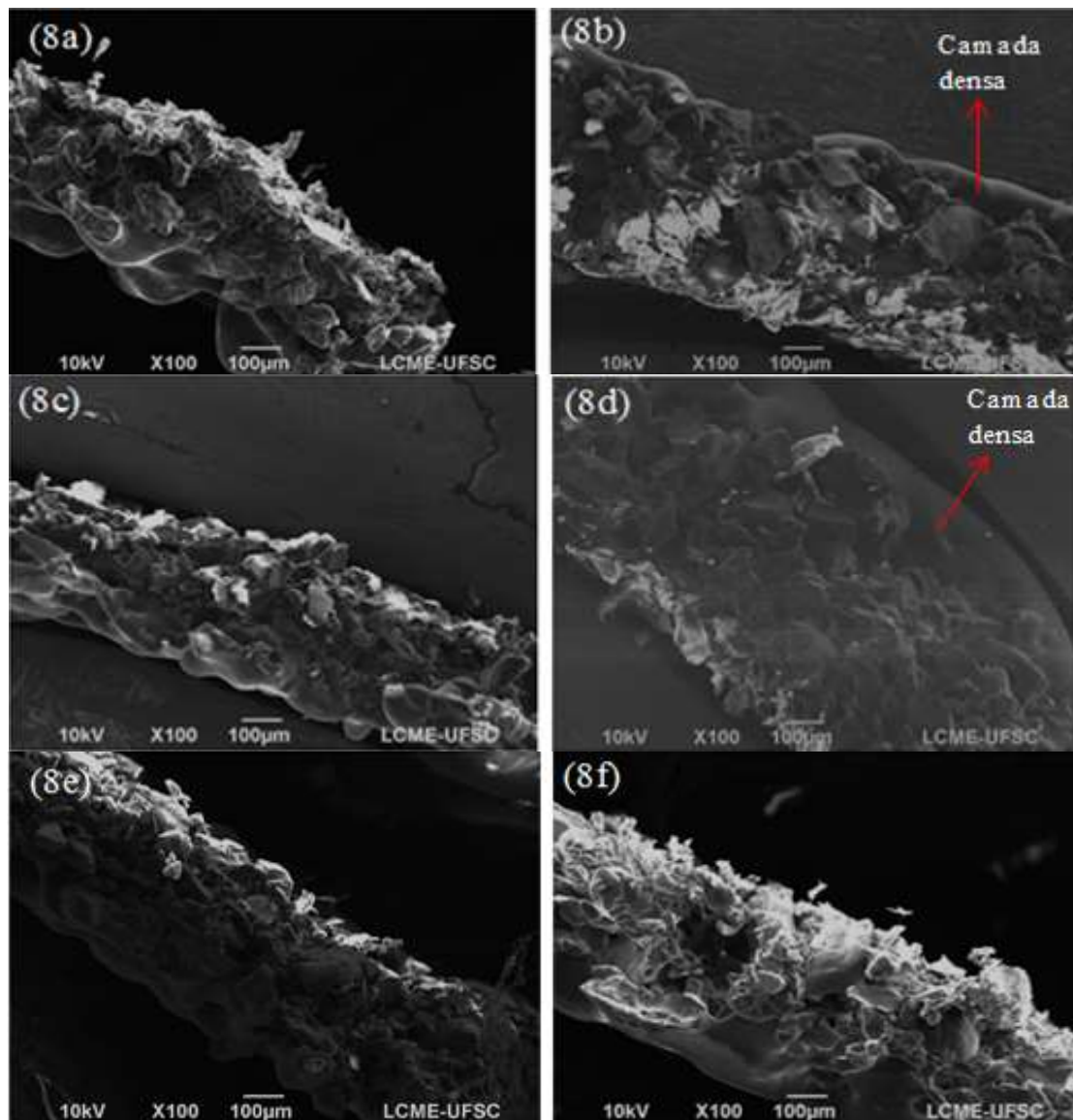
As Fig. (7a), (7b), (7c), (7d), (7e) e (7f) correspondem amostras (1), (2), (3), (4), (5) e (6) respectivamente, mostradas na Fig. (6). Conforme as micrografias apresentadas na Fig. (7), todas as amostras existem poros de tamanhos distintos, portanto, todas as amostras são porosas, sendo que há amostras mais porosas que outras. Na Fig. (7a), nota-se que as partículas foram ligadas, mas existe uma quantidade de poros considerável. Na Fig. (7b), existe uma quantidade maior de poros, porém de menor tamanho em relação à Fig. (7a), além disso, as partículas também foram ligadas ligeiramente. Na Fig. (7c), observa-se que existe uma maior quantidade de partículas que não foram ligadas, resultado em maior quantidade de poros de diferentes tamanhos em relação à Fig. (7a), assim como a Fig. (7b), isto é consequência, sobretudo, do aumento na velocidade de varredura do laser. Na Fig. (7d), existe uma maior quantidade de ligações das partículas, mas o tamanho dos poros aumentam em relação à Fig. (7a), Fig. (7b) e Fig. (7c), isto é resultado da diminuição do espaçamento entre linhas. Na Fig. (7e) podemos observar que existe uma deficiência total na ligação das partículas, além disso, a quantidade de poros aumenta, sendo esta, a amostra com maior número de poros, o

que também é consequência do aumento de espaçamento entre linhas. Na Fig. (7f) há uma considerável ligação das partículas, mas também há poros maiores tamanhos, se comparado as Fig. (7a) e (7b), isto se dá por causa do aumento da potência do laser.

Inferese a partir desses resultados que, com o aumento da ED temos amostras mais densas ou com melhores ligações entre os pós e, com a diminuição da ED temos amostras mais porosas. Agora se correlacionamos com a análise visual das amostras da Fig.(6) pode-se dizer que com o aumento da ED obtêm-se amostras com degradação do material e, a diminuição da ED obtêm-se amostras porosas e fracas.

Considerando as duas análises, a amostra (2), com os parâmetros de ( $P=6,5W$ ,  $V=300mm/s$  e  $S=0.1mm$ ) representa a melhor escolha, pois tem uma ligação de partículas e quantidade de poros aceitáveis, e não apresenta uma degradação do material.

Na Figura (8) há imagens das topografias das secções transversais das amostras sinterizadas de PVDF que foram fraturadas criogenicamente.



**Figura 8. Imagens MEV da seção transversal das amostras sinterizadas de PVDF: : (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3, (d) Amostra 4, (e) Amostra 5, (f) Amostra 6 .**

Na mesma ordem anterior a Fig. (8a), (8b), (8c), (8d), (8e), (8f) corresponde ao número da amostra 1, 2, 3, 4, 5, 6 respectivamente, mostrada na Fig. (6). Com as imagens das seções transversais, pode-se concluir, definitivamente, que são amostras porosas, com diferentes tamanhos de pó, com forma irregular, formando ligações com outros pós, sendo este comportamento repetido em todas as amostras. Também nota-se uma pequena camada densa sobre todas as amostras, esta camada foi formada na superfície por onde o laser percorreu, podemos observá-las nas Fig.(8b) e Fig. (8d) com mais clareza.

## 5. CONCLUSÃO

Apesar do pó de PVDF utilizado apresentar uma forma irregular, o DSC mostrar a inexistência de uma janela de sinterização bem definida, as amostras fabricadas com os parâmetros otimizados apresentaram características consideradas satisfatórias, evidenciando a potencialidade de utilizar o PVDF como material polimérico no processo SLS. Acredita-se que isto se deve em parte pelo fato do grau de cristalinidade apresentado pelas amostras de PVDF estar próximo do valor normalmente encontrado para a PA12.

A velocidade de varredura do laser foi o parâmetro mais importante na equação de densidade de energia. Os melhores parâmetros para a fabricação foram  $P=6,5W$ ,  $V=300mm/s$  e  $S=0.1mm$  considerando o equipamento disponível e outros fatores que foram mantidos constantes. Este conjunto de parâmetros, resultou em uma amostra com ligação de partículas e quantidade de poros aceitáveis, não apresentando uma degradação do material.

Por fim, estudos mais aprofundados precisam ser realizados para comprovar os resultados obtidos com a fabricação de tão somente uma camada de material. Espera-se na fabricação de amostras com mais camadas, seja possível verificar se existe uma ligação suficientemente resistente das partículas entre as diferentes camadas. Além desse, estudos referentes a qualidade do produto final como, contração, qualidade dimensional, bem como a relação entre empenamento e a espessura da camada e ensaios mecânicos que permitam a avaliação deste produto final em prol à alguma aplicação na engenharia, deverão confirmar ou não a potencialidade do PVDF na manufatura aditiva por SLS.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFSC por oferecer a estrutura necessária para a realização da pesquisa, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fornecimento de bolsa de pesquisa, e aos colaboradores do Laboratório de Polímeros e Compósitos da UFSC pela parceria na realização deste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS

- Amado, A., Schmid, M., Levy, G. and Wegener, K., 2011 “Advances in SLS powder characterization”, Vol. 7, Iss. 10, 12 p.
- ASTM, 2016 “Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies”, Designation F2792-12a, pp. 1–6.
- Bandyopadhyay, A. and Bose, S., 2015 “Additive Manufacturing”, CRC Press.
- Bassoli, E., Gatto, A. and Iuliano, L., 2012 “Joining mechanisms and mechanical properties of PA composites obtained by selective laser sintering”, Rapid Prototyping Journal. Emerald Group Publishing Limited, Vol. 18, Iss. 2, pp. 100–108.
- Chen, J., Dai, J., Yang, J., Huang, T., Zhang, N. and Wang, Y., 2013 “Annealing-induced crystalline structure and mechanical property changes of polypropylene random copolymer”, Journal of Materials Research, Cambridge University, Press, Vol. 28, Iss. 22, pp. 3100–3108.
- Dünki, U., 2010 “PVDF and PA-plastic triumphs”, Customer magazine, Uptodate SERTO, [Online]. Disponível em: <[http://www.serto.com/fileadmin/serto/PDF\\_Dateien/UpToDate/UTD\\_28\\_en.pdf](http://www.serto.com/fileadmin/serto/PDF_Dateien/UpToDate/UTD_28_en.pdf)>
- Fendrich, M.A., 2016 “Influência da densidade de energia sobre as propriedades mecânicas de peças fabricadas em diferentes PA12 por sinterização seletiva a laser”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Gibson, I., Rosen, D. and Stucker, B., 2014 “Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing”, Springer.
- Ho, H.C.H., Cheung, W.L. and Gibson, I., 2003 “Morphology and properties of selective laser sintered bisphenol a polycarbonate”, Industrial & engineering chemistry research, ACS Publications, Vol. 42, Iss. 9, pp. 1850–1862.
- Ke, K., 2016 “Piezoresistive Behavior of Carbon Nanotube based Poly (vinylidene fluoride) Nanocomposites towards Strain Sensing Applications” Dissertation akademischen grades doktor rerum naturalium, Technischen Universität Dresden, Leibniz-institut für Polymerforschung Dresden e. V. angefertigt, Deutschland.
- Kruth, J.P., Levy, G., Klocke, F. and Childs, T.H.C., 2007 “Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing”, CIRP Annals - Manufacturing Technology, Vol. 56, Iss. 2, pp. 730–759.
- Kulman, C., 2006 “Desenvolvimento de sistema protótipo de sinterização seletiva a laser, visando a obtenção de componentes com gradientes funcionais”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Lefebvre, A., 1988 “Atomization and sprays”, CRC press, Vol. 1040, Iss. 2756.
- Leite, J.L., 2007 “Sinterização Seletiva a Laser de Blendas de PA 12/PEAD, PA6/PA12 e PMMA/PS com Gradientes Funcionais Aplicáveis em Componentes Anti-fricção”, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Luo, R.C., Tzou, J.H., Hsieh, C.Y. and Chou, H.H., 2002 “The development of a thermal extrusion based rapid

prototyping mechatronics system”, 28th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society IECON 02 , Vol. 3, pp. 2237–2242.

Merlini, C., 2014 “Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão”, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Paggi, R.A., 2008 “Sinterização seletiva a laser de compósitos com gradiente funcional entre poliamida 12 e nanotubos de carbono aplicáveis no setor aeroespacial”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Rietzel, D., Aquite, W., Drummer, D. and Osswald, T., 2011 “Polymer powders for selective laser sintering production and characterization”, Proceedings of the 44th CIRP conference on Manufacturing Systems, Madison.

Schmid, M., Amado, A. and Wegener, K., 2014 “Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS)”, Proceedings of the 30th International Conference of the Polymer Processing Society, Cleveland, Ohio.

Srivatsan, T.S. and Sudarshan, T.S., 2015 “Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications”, CRC Press.

Tan, K.H., Chua, C.K., Leong, K.F., Cheah, C.M., Cheang, P., Bakar, M.S.A. and Cha, S.W., 2003 “Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends”, Biomaterials. Elsevier, Vol. 24, Iss. (18), pp. 3115-3123.

Yan, C., Hao, L., Xu, L. and Shi, Y., 2011 “Preparation, characterisation and processing of carbon fibre/polyamide-12 composites for selective laser sintering”, Composites Science and Technology, Elsevier Ltd, Vol. 71, Iss. 16, pp. 1834-1841.

Yusheng, S., Zhichong, L., Haixiao, S., Shuhuai, H. and Fandi, Z., 2004 “Development of a polymer alloy of polystyrene (PS) and polyamide (PA) for building functional part based on selective laser sintering (SLS)”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications. SAGE Publications, Vol. 218, Iss. 4, pp. 299-306.

Zhu, W., Yan, C., Shi, Y., Wen, S., Han, C., Cai, C., Liu, J., Shi, Y., Campbell, R.I. and Gibson, I., 2016 “Study on the selective laser sintering of a low-isotacticity polypropylene powder”, Rapid Prototyping Journal, Emerald Group Publishing Limited, Vol. 22, Iss 4.

## 8. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho

# EVALUATION OF POLY(VINYLLIDENE FLUORIDE) (PVDF) FOR MANUFACTURE BY SELECTIVE LASER SINTERING

Joffre Luis Brito Guaricela, jbritog@ups.edu.ec<sup>1</sup>

Carlos Henrique Ahrens, carlos.ahrens@ufsc.br<sup>1</sup>

Guilherme Mariz de Oliveira Barra, g.barra@ufsc.br<sup>1</sup>

Claudia Merlini, claudia.merlini@ufsc.br<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Federal University of Santa Catarina, Campus Universitário – Trindade, Florianópolis/ SC – 88040-900

<sup>2</sup>Federal University of Santa Catarina, Campus Universitário – Blumenau / SC – 89065-300

**Abstract:** One of the additive manufacturing processes, based on powder bed fusion, most used for polymeric materials is selective laser sintering (SLS). Although several studies have pointed to polyamide 12 (PA12) as being one of the most widely used polymer materials in the SLS process, grows the interest in research that seeks to evaluate new materials. Among the several new materials of interest, polyvinylidene fluoride (PVDF) stands out because it is a material with piezoelectric properties, an important characteristic in many applications of engineering parts. This work aimed to investigate the influence of processing parameters (laser power, scan speed and line spacing) on the quality of samples made in a SLS device developed in the laboratory. The PVDF powder was obtained by a cryogenic grinding process with the aid of liquid nitrogen. The work is based on two stages, the first stage was the characterization of the powder and the second the characterization of the samples obtained by SLS. The microstructural properties of the obtained samples were evaluated, correlating them with the extrinsic properties (morphology and particle size) and intrinsic (thermal) using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM) tests. The results evidenced the potential of using PVDF as a polymeric material in the SLS process.

**Keywords:** additive manufacturing, selective laser sintering, polyvinylidene fluoride