



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Filipe Emanuel Senra e Sá

**FABRICAÇÃO ADITIVA POR FFF DE PROVETES
DE FADIGA DA LIGA AA7050**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica na
Especialidade de Produção e Projeto orientada pela Professora Doutora Ana Sofia
Figueira Ramos e pelo Mestre Francisco Rafael do Reis Cruz e apresentada ao
Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra.

Julho de 2021

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Fabricação Aditiva por FFF de Provetes de Fadiga da Liga AA7050

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Additive Manufacturing of AA7050 Fatigue Specimens by FFF

Autor

Filipe Emanuel Senra e Sá

Orientadores

Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos

Mestre Francisco Rafael dos Reis Cruz

Júri

Presidente Professor Doutor José Domingos Moreira da Costa

Vogal

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra**

Orientador Mestre Francisco Rafael dos Reis Cruz

Coimbra, Julho de 2021

“It always seems impossible until it’s done.”

Nelson Mandela

Agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos, pela disponibilidade, apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Mestre Francisco Cruz, pelos conhecimentos e esclarecimentos transmitidos ao longo destes meses e pela ajuda, disponibilidade e suporte concedido durante a realização deste trabalho.

À Doutora Patrícia Freitas Rodrigues pelo acompanhamento e ajuda na realização de ensaios e interpretação dos resultados.

Ao Instituto Pedro Nunes pelo espaço e equipamentos disponibilizados para a produção de filamento e observação das peças.

À minha família e amigos deixo um especial agradecimento por todo o apoio e motivação durante o meu percurso académico.

Resumo

O presente estudo foca a utilização do processo indireto de fabrico aditivo “Metal Extrusion” (MEX), também conhecido como “Fused Filament Fabrication” (FFF), “Metallic Fused Filament Fabrication” (MF³) e “Fused Deposition of Metals” (FDMet), em conjunto com as etapas de eliminação de ligante (debinding) e sinterização, para obtenção de componentes metálicos com um sensor de fissuras incorporado.

O objetivo principal do trabalho apresentado é a conformação de um provete de fadiga da liga de alumínio AA7050 através do processo de fabrico aditivo FFF, com um furo transversal de modo a introduzir um sensor de fissuras (fio de NiTi). A tecnologia utilizada baseia-se na extrusão de filamento, criado a partir da extrusão de feedstocks previamente preparados com diferentes percentagens volúmicas de pós metálicos da liga AA7050 (55, 60 e 65 %vol.) e material polimérico. Várias peças de geometria simples foram conformadas e analisadas de modo a otimizar as etapas de produção: parâmetros de impressão e ciclos térmicos (debinding e pré-sinterização).

A introdução do fio de NiTi, durante e após conformação da peça, resultou em defeitos, apesar de existir um bom contacto entre o fio e a matriz metálica. No entanto, a introdução do fio após a conformação revelou-se mais adequada. Pequenos cilindros foram testados através de ensaios mecânicos de modo a avaliar a adesão entre o fio NiTi e a matriz metálica AA7050, após ciclo térmico. Como a consolidação dos pós metálicos das peças não foi atingida na totalidade, os ensaios mecânicos não permitiram quantificar a adesão, pois ocorreu fratura no material matriz, permanecendo junto ao fio de NiTi parte da liga AA7050, o que indicia uma boa adesão entre ambos.

Palavras-chave: FFF, Sensor de fissuras, AA7050, NiTi, Eliminação do ligante.

Abstract

The present study focuses on the use of the indirect additive manufacturing process “Metal Extrusion” (MEX), also known as “Fused Filament Fabrication” (FFF), “Metallic Fused Filament Fabrication” (MF³) and “Fused Deposition of Metals” (FDMet), together with the debinding and sintering steps, to obtain metallic components with a crack sensor incorporated.

The main objective of the work is the shaping of a fatigue specimen of aluminium alloy AA7050 through the FFF additive manufacturing process, with a transversal hole in order to introduce a crack sensor (NiTi wire). The technology used is based on filament extrusion, created from the extrusion of feedstocks previously prepared with different volumetric percentages of metallic powders of the AA7050 alloy (55, 60 and 65 vol.%) and polymeric material. Several parts with simple geometry were shaped and analysed in order to optimize the production steps: printing parameters and thermal cycles (debinding and pre-sintering).

The introduction of the NiTi wire, during and after components shaping, resulted in defects, despite the good contact between the wire and the metallic matrix. However, the introduction of the wire after the shaping process proved to be more adequate. Small cylinders were mechanically tested to evaluate the adhesion between the NiTi wire and the AA7050 metallic matrix, after thermal cycle. As the consolidation of the parts metallic powders was not fully achieved, the mechanical tests did not allow the adhesion to be quantified, because fracture occurred in the matrix material, with part of the AA7050 alloy remaining attached to the NiTi wire, indicating a good adhesion between them.

Keywords FFF, Crack sensor, AA7050, NiTi, Debinding.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Simbologia e Siglas	xiii
Simbologia.....	xiii
Siglas	xiii
Introdução.....	1
1. Estado da Arte	3
1.1. Processo FFF.....	6
1.1.1. Preparação de feedstock	9
1.1.2. Eliminação de ligante	9
1.1.3. Sinterização	10
1.2. Ligas de Alumínio	11
2. Materiais, Métodos e Técnicas de Caracterização.....	15
2.1. Materiais	15
2.1.1. Pós metálicos da liga AA7050	15
2.1.2. Mistura polimérica – Ligante	17
2.1.3. Ligas de Memória de Forma - Fio de Nitinol (NiTi).....	18
2.2. Métodos	18
2.2.1. Mistura (Feedstock).....	18
2.2.2. Extrusão	19
2.2.3. Impressora 3D	20
2.3. Técnicas de Caracterização.....	21
2.3.1. Reologia.....	21
2.3.2. Espectroscopia de Difração Laser (LDS)	21
2.3.3. Difração de raios X (XRD).....	22
2.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	22
2.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	23
2.3.6. Tomografia Computorizada (CT).....	23
2.3.7. Ensaio de Flexão em 3 Pontos.....	24
2.3.8. Teste de tração adaptado.....	24
3. Resultados e Discussão.....	25
3.1. Produção de Feedstock	25
3.2. Produção de Filamento	27
3.2.1. Extrusão de Filamento	27
3.2.2. Caracterização do Filamento	28
3.3. Conformação de Cilindros	33
3.3.1. Eliminação do ligante e pré-sinterização.....	35
3.3.2. Estratégias de colocação do fio	40
3.3.3. Produção de Cubo e Cilindro com fio inserido à posteriori	42
3.3.4. Adesão entre o fio NiTi e a matriz metálica.....	43
3.4. Provete de fadiga da liga AA7050	45
Conclusões.....	47

4. Referências bibliográficas	49
APÊNDICE A – Equipamentos	55
APÊNDICE B – Imagens Micro-CT.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Custo em função da complexidade geométrica de componentes produzidos por AM e por processos convencionais (adaptado de [3]).	4
Figura 1.2 - Número de publicações realizadas nos últimos 20 anos (Fonte: ScienceDirect 2021; Palavras-chave: Additive manufacturing, Fused Filament Fabrication, Fused Deposition Modeling).	5
Figura 1.3 - Esquema representativo da produção de um provete por FFF.	8
Figura 1.4 - Eliminação de ligante por ação térmica (adaptado de [32]).	10
Figura 2.1 - Distribuição granulométrica dos pós AA7050.	15
Figura 2.2 - Partículas de pós observadas através da técnica SEM.	16
Figura 2.3 - Difratograma de raios X dos pós da liga AA 7050.	16
Figura 2.4 - Curvas TGA de AA7050, M1, TPE e M1+TPE.	17
Figura 2.5 - Equipamento de ensaio de flexão – SHIMADZU.	24
Figura 3.1 - Binário em função do tempo de mistura.	25
Figura 3.2 - Feedstock (Fe ₂) com 60 %vol. de pós metálicos da liga AA7050.	26
Figura 3.3 - Binário em função da concentração volúmica de pós da liga AA7050.	27
Figura 3.4 - Extrusão de filamento (à esq.) e filamento com 60%vol. da liga AA7050 (à dir.).	28
Figura 3.5 - Análise morfológica (SEM) da superfície de fratura dos filamentos F01, F02 e F03 (centro).	29
Figura 3.6 - Imagem SEM do filamento F03.	30
Figura 3.7 - Análise morfológica (SEM) da superfície de fratura do filamento F01 nas zonas central (ZC), intermédia (ZI) e periférica (ZP).	31
Figura 3.8 - Imagem BSE SEM do filamento F01 com indicação de zonas analisadas por EDS.	31
Figura 3.9 – Cilindros produzidos a partir dos filamentos F01, F02 e F03.	33
Figura 3.10 – Imagens SEM BSE da secção transversal do cilindro produzido a partir do filamento F01.	34
Figura 3.11 - Ciclo térmico para remoção do ligante.	35
Figura 3.12 - Segundo ciclo térmico para remoção do ligante e consolidação da peça.	36
Figura 3.13 - Terceiro ciclo térmico para remoção do ligante e consolidação da peça.	37
Figura 3.14 – Imagens de micro-CT dos cilindros: F01 (a), F02 (b) e F03 (c), antes (à esq.) e depois do ciclo térmico CT2* (à dta.).	38

Figura 3.15 – Imagens de micro-CT em cubos com fio NiTi introduzido: a) após e b) durante o processo de conformação.	41
Figura 3.16 - Cubo e cilindro após serem sujeitos ao ciclo térmico CT2.	42
Figura 3.17 - Imagens de micro-CT: a) cubo e b) cilindro com fio NiTi introduzido após o processo de conformação.	42
Figura 3.18 - Teste de tração adaptado para avaliação da adesão entre fio e matriz.	44
Figura 3.19 - Imagens SEM da zona do fio correspondente ao interior dos cilindros: (a) F02 (CT2*) e (b) F03 (CT3) após teste de adesão.	45
Figura 3.20 - Provette de fadiga da liga AA7050 com fio NiTi introduzido à posteriori. ...	45
Figura A.1 – Misturadora Brabender.	55
Figura A.2 - Equipamento de impressão 3D Prusa i3 MK3.Figura A.1 – Misturadora Brabender.	55
Figura A.2 - Equipamento de impressão 3D Prusa i3 MK3.....	55
Figura B.1 - Imagens de micro-CT do cilindro com fio NiTi introduzido após o processo de conformação.Figura A.2 - Equipamento de impressão 3D Prusa i3 MK3.	55
Figura B.1 - Imagens de micro-CT do cilindro com fio NiTi introduzido após o processo de conformação.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Aplicação das tecnologias de AM nas diversas indústrias.	5
Tabela 1.2 – Séries das ligas de alumínio, elemento principal e aplicações na indústria....	12
Tabela 1.3 - Composição química da liga de alumínio AA 7050.....	12
Tabela 2.1 – Diâmetros médios, Sw* e densidade do pó AA7050.	15
Tabela 2.2 - Quantidades de cada material presente nas diferentes misturas.....	19
Tabela 2.3 - Parâmetros de impressão selecionados.....	20
Tabela 3.1 - Binário de mistura final para cada feedstock preparado.	26
Tabela 3.2 – Percentagem atômica dos elementos nas zonas Z1 e Z2.	32
Tabela 3.3 - Resistência à flexão e módulo de Weibull dos filamentos.....	33
Tabela 3.4 - Alterações dimensionais e mássicas dos cilindros após CT1.....	36
Tabela 3.5 - Perda de massa após os diferentes ciclos térmicos.....	37
Tabela 3.6 - Alterações dimensionais após ciclos térmicos.	39
Tabela 3.7 – Tensão de corte obtida através do ensaio de tração adaptado.	44

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

F – Força aplicada

D – Diâmetro do fio

R – Raio do provete

L – Distância entre apoios

h – Altura da peça

σ_f – Tensão de flexão

τ – Tensão de corte

Siglas

3D - Tridimensional

AM – Fabricação Aditivo (Additive Manufacturing)

ASTM – American Society for Testing and Materials

CAD – Desenho Assistido por Computador (Computer-Aided Design)

CPVC – Concentração Volúmica Crítica de Pós

FFF – Fused Filament Fabrication

HIP – Hot Isostatic pressure

LDS – Espectroscopia de Difração Laser

MIM – Metal Injection Molding

PIM – Powder Injection Molding

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

SLM – Selective Laser Melting

STL – Standard Tessellation Language

TGA – Análise termogravimétrica

TPE – Elastómero termoplástico

XRD – Difração de Raios X

INTRODUÇÃO

A ocorrência de defeitos num componente durante a sua aplicação pode levar à sua rotura e conseqüentemente à falha do sistema. Tendo em conta esta premissa, existe a necessidade de desenvolver dispositivos capazes de detetar e reparar estes defeitos, de modo a aumentar a segurança e o tempo de vida útil dos componentes. Deste modo, a autorreparação de materiais torna-se um tema de investigação complexo, com o objetivo de deteção e posterior reparação de defeitos, evitando a substituição dos componentes durante a sua aplicação. O presente trabalho foi realizado no âmbito do projeto CrackFree – “Towards Self-repairing Metallic Alloys” que visa explorar a deteção de fissuras em materiais metálicos através de sensores e posteriormente induzir o fecho de fenda através de atuadores. Esta dissertação foca a introdução do sensor no material metálico de modo a que estes fiquem solidários.

O sensor de fissuras consiste num fio de nitinol (NiTi) devido à sua superelasticidade e efeito de memória de forma, tendo por base a transformação martensítica induzida por tensão. O estudo da aplicação deste sensor em provetes metálicos produzidos por processos convencionais foi feito no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, tendo resultado na impossibilidade de introduzir o sensor no provete de modo a que os dois ficassem solidários. Desta forma, existe a necessidade de obter provete/sensor solidários surgindo a alternativa de produção dos provetes metálicos por processos de fabrico aditivo.

O processo de “Fused Filament Fabrication” é um processo indireto de fabrico aditivo baseado na extrusão de material sob a forma de filamento. O interesse industrial e científico deste processo tem vindo a aumentar exponencialmente devido à capacidade de competir economicamente com outros processos de fabrico. A capacidade de produzir componentes/sistemas complexos que não podem ser obtidos por processos convencionais e a redução de desperdícios de material durante a produção são motivos que revelam a importância dos processos de fabrico aditivo, sendo um dos pilares da Indústria 4.0, satisfazendo condições como a partilha de dados, customização e complexidade dos componentes.

O objetivo deste trabalho passa pela produção de filamento, utilizando uma mistura de pós da liga de alumínio AA7050 com um ligante composto por uma mistura polimérica, um termoplástico e um agente dispersante. As percentagens volúmicas de pós metálicos utilizadas foram 55, 60 e 65 %vol. A liga de alumínio selecionada é utilizada na indústria aeronáutica, onde a possibilidade de autorreparação é de extrema importância. O filamento foi inserido na máquina de impressão com o intuito de fabricar um provete de fadiga da liga metálica AA7050 contendo um furo sobredimensionado para a introdução do sensor de NiTi. Após a conformação do provete e introdução do fio, será necessário eliminar o ligante por um processo de degradação térmica e posteriormente consolidar os pós metálicos através do processo de sinterização. Nesta etapa é expectável que haja uma contração dimensional devido à consolidação dos pós metálicos, preenchendo os vazios originados pelo ligante degradado durante o ciclo térmico, fazendo com que a matriz metálica fique assim totalmente solidária com o fio de NiTi. Neste estudo foram avaliadas duas estratégias de introdução do fio de NiTi: após e durante o processo de conformação. Com o intuito de estudar a adesão entre o fio de NiTi e a matriz metálica foram realizados ensaios de tração em cilindros de AA7050, de modo a arrancar o fio previamente inserido no cilindro.

Esta dissertação está dividida em 3 capítulos, sendo apresentada no primeiro capítulo a revisão bibliográfica referente a tecnologias de fabrico aditivo, abordando as vantagens em relação a processos convencionais e à descrição mais detalhada do processo de “Fused Filament Fabrication” (FFF). Neste capítulo é ainda efetuada uma breve análise das ligas de alumínio. O segundo capítulo é dedicado aos materiais, métodos e técnicas de caracterização utilizados ao longo do trabalho. O capítulo 3 é alusivo à apresentação e discussão dos resultados relativos à produção de *feedstocks* e filamentos, ao tratamento térmico das peças produzidas e à avaliação da adesão entre o fio de NiTi e a matriz metálica na qual este é introduzido. Por último, são apresentadas as principais conclusões decorrentes do trabalho realizado.

1. ESTADO DA ARTE

De acordo com a “American Society for Testing and Material” (ASTM), o fabrico aditivo – do inglês *Additive Manufacturing* – AM – é um termo geral associado aos processos de fabrico de objetos tridimensionais através da sucessiva adição de material, a partir de um modelo digital tridimensional (3D). Existem sete tipos de processos classificados como processos aditivos [1]:

- Extrusão de material: processo contínuo de extrusão de material através de um orifício ou bico da máquina.
- Fotopolimerização de resina: processo que utiliza fotopolímeros para a formação da peça
- Fusão em cama de pó: processo contínuo que utiliza uma fonte térmica para fundir os pós de material presentes em cada camada que vai sendo depositada.
- Jato de material: processo que utiliza um fotopolímero e material secundário para serem depositados enquanto uma fonte de UV polimeriza o fotopolímero.
- Jato de ligante: processo em que um agente de ligação líquido é depositado de modo que haja união do material em pó.
- Deposição direcionada de energia: processo que usa energia térmica para fundir as partículas de material à medida que são depositadas.
- Construção por laminados: processo que utiliza chapas de material sobrepostas que são unidas de maneira a formar a peça.

Estes processos de fabrico revolucionaram a forma de planeamento e produção de componentes, permitindo ao utilizador a redução de etapas de produção e a realização de componentes de elevada complexidade, difíceis de produzir por processos convencionais. Por processos de fabrico aditivo, os componentes/peças podem ser obtidos numa só etapa, reduzindo o número de processos envolvidos, assim como os custos de fabrico [2]. Na figura 1.1 estão representados os custos de produção entre processos aditivos e convencionais, em função do nível de complexidade geométrica de uma peça. A produção de componentes com complexidade geométrica elevada resulta no aumento dos custos associados à conformação das mesmas por processos convencionais sendo então rentável a utilização de processos aditivos [3].

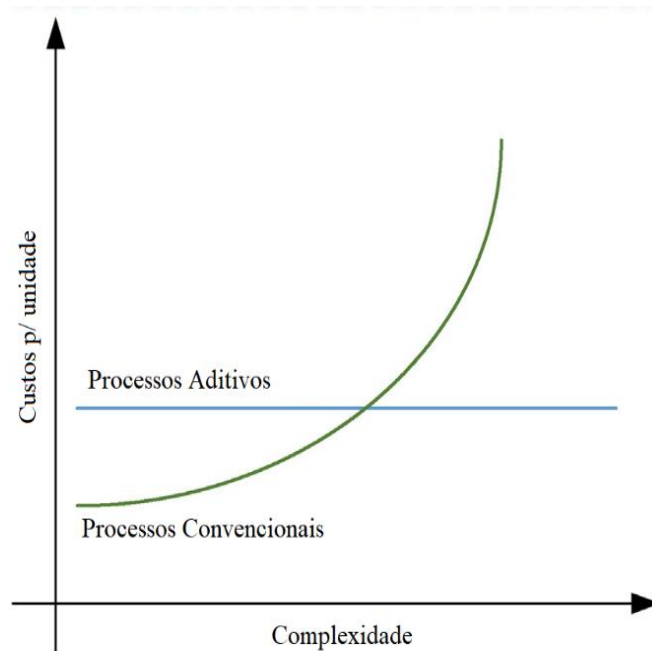


Figura 1.1 - Custo em função da complexidade geométrica de componentes produzidos por AM e por processos convencionais (adaptado de [3]).

Segundo Berman [4], o fabrico aditivo destaca-se pela produção automatizada de componentes de elevada complexidade, a capacidade de partilha e facilidade de correção de projetos. Contudo, estes processos também possuem fatores limitativos como a precisão dimensional e as reduzidas opções quanto à escolha de materiais e acabamento superficial [4]. O Fabrico Aditivo é o oposto das tecnologias convencionais (processos subtrativos). As tecnologias convencionais produzem os componentes desejados a partir de um bloco ou de uma determinada massa de material, que será maquinada por via de processos subtrativos, por exemplo, fresagem, até se obter a forma desejada. Nestes existem várias quantidades de resíduos que, não sendo aproveitados, resultam em desperdícios do processo de fabrico, ao contrário dos processos aditivos que são ambientalmente mais sustentáveis [5]. Outras vantagens essenciais são: a redução de custos de produção dos componentes em função da sua complexidade geométrica; a possibilidade de fabricar pequenas séries de peças, podendo serem retificadas posteriormente sem elevados custos adicionais; e ainda a eliminação de etapas de produção, sendo assim possível obter a forma final da peça apenas com um único processo [6].

Com a evolução das tecnologias de fabrico aditivo nas diversas indústrias e o seu contributo na inovação da produção de componentes, surge um vasto interesse no seu estudo nos últimos anos. A procura pela inovação e o interesse da sua aplicabilidade nas diversas áreas conduziram à publicação exponencial de estudos nas últimas décadas [7].

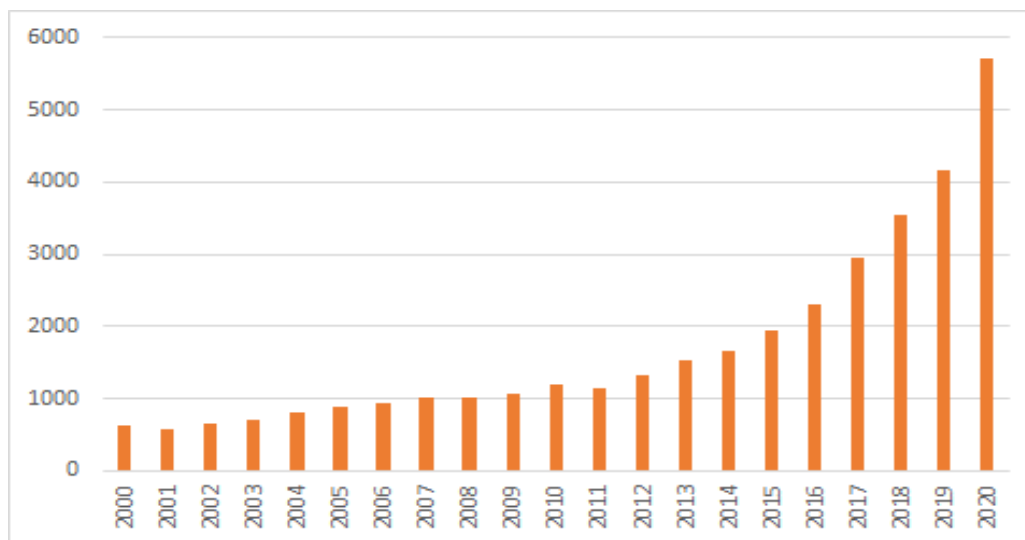


Figura 1.2 - Número de publicações realizadas nos últimos 20 anos (Fonte: ScienceDirect 2021; Palavras-chave: Additive manufacturing, Fused Filament Fabrication, Fused Deposition Modeling).

A aplicação das tecnologias AM nos setores industriais começou pelo fabrico de protótipos de estudo, permitindo uma análise detalhada de cada passo e a perceção de eventuais erros a serem corrigidos antes do produto final ser fabricado. Na tabela 1.1 é resumida a aplicação de tecnologias de AM nas diferentes áreas industriais [8]–[11].

Tabela 1.1 – Aplicação das tecnologias de AM nas diversas indústrias.

Indústria	Aplicação
Aeronáutica	Lâminas de turbina.
Aeroespacial	Injetores de combustível, caixas de transmissão e suportes estruturais.
Automóvel	Sistema de suspensão e válvulas.
Saúde	Próteses, implantes, aparelhos auditivos e instrumentos médicos.
Construção e Arquitetura	Elementos estruturais e artísticos.

A obtenção de componentes/peças de elevada complexidade geométrica, resistência mecânica e baixo peso é fundamental na indústria aeronáutica, sendo oportuna a introdução e desenvolvimento das tecnologias AM neste setor industrial, onde normalmente não se requerem grandes séries [12]. Na indústria automóvel a produção de protótipos e de ferramentas utilizando tecnologias aditivas já começa a ser usual. Segundo Giffi et al [13], esta tecnologia está a ser cada vez mais desenvolvida e aplicada neste setor, tendo em conta vantagens como a produção de componentes com novos designs, mais leves e com custos reduzidos. O desenvolvimento destas tecnologias pode levar ao encurtamento das linhas de produção, tornando-as mais rápidas e eficientes.

1.1. Processo FFF

Em 1992, o método baseado na extrusão de filamento, conhecido por FDM – Fused Deposition Modeling – mais recentemente encontrado na literatura com a terminologia FFF – Fused Filament Fabrication – foi desenvolvido por S. Scott Crump, Stratasys Inc., descrito na patente US 5121329, como um processo de produção de componentes 3D com uma máquina de pequenas dimensões capaz de produzir protótipos de forma rápida e com baixo custo [14]. O interesse desenvolvido por este novo processo foi crescendo, sendo possível, em 1998, a produção de objetos metálicos e cerâmicos, que utiliza filamentos criados a partir de pós metálicos/cerâmicos misturados com um sistema polimérico (ligante) [15].

O processo FFF de metais é baseado na extrusão de material e resulta de uma adaptação do MIM¹, criando objetos (em verde) através da deposição do material (metal + ligante) em forma de filamento, sem necessitar de moldes ou da interação de laser, e reduzindo o manuseamento de “open powders”. Uma grande vantagem do método de FFF é o aproveitamento de informação, presente na literatura, relativa aos ciclos térmicos e mistura de pós/ligante – “feedstock” – usados em processos PIM² [16].

A produção de componentes/peças metálicas por FFF é feita tendo em conta os seguintes passos:

- Seleção do Material;
- Obtenção do Feedstock/Mistura;

¹ Do Inglês *Metal Injection Moulding*

² Do inglês *Powder Injection Molding*

- Extrusão de filamento;
- Desenho computacionalmente assistido (CAD³);
- Conversão para ficheiro STL⁴ ;
- Transferência do ficheiro STL para a máquina AM;
- Configuração dos parâmetros de impressão;
- Conformação;
- Eliminação do ligante e Sinterização.

Este processo pode ser considerado um processo iterativo visto que existem sempre otimizações a serem feitas à medida que é realizado cada um dos passos anteriores. A análise feita ao filamento pode resultar numa otimização da mistura para posteriormente ser extrudido um filamento, desta vez com melhores propriedades do que foi analisado anteriormente. Análises tomográficas feitas às peças produzidas podem remeter para uma nova otimização dos parâmetros de impressão e assim sucessivamente.

A figura 1.3 representa o processo de fabrico aditivo por extrusão de material, FFF. Este processo pode ser dividido em duas partes, sendo uma delas digital. Começando pela obtenção do modelo digital tridimensional através de um software CAD ou por processos inversos de modelação, utilizando sistemas de scanner 3D para obtenção digital da forma do objeto físico em questão. Após a definição do CAD, este é convertido para o formato STL que será posteriormente introduzido num programa onde é “fatiado” em secções com espessuras correspondentes às camadas a serem impressas, gerando o código de impressão (G-Code) que será importado para a máquina de FFF. Este ficheiro contém a informação para que o equipamento possa conformar o componente de acordo com os parâmetros definidos anteriormente no software.

³ Do inglês “*Computer-aided Design*”

⁴ Do inglês “*Standard Triangle Language*”

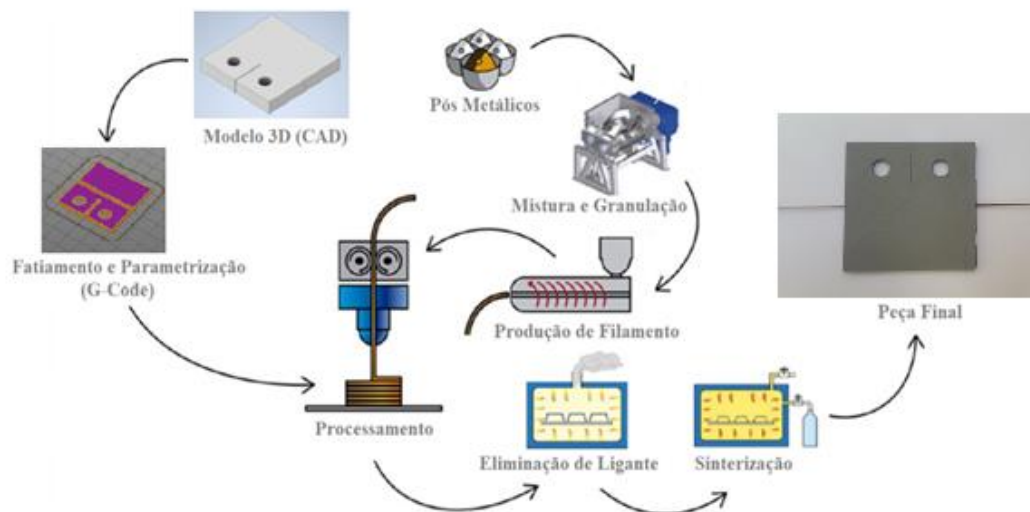


Figura 1.3 - Esquema representativo da produção de um provete por FFF.

A parte não digital é aquela que requer maior atenção. Iniciando com a escolha e mistura dos pós e do ligante, que terá um papel importante na qualidade da peça final, mesmo que este seja removido posteriormente. Após obtenção do feedstock, a mistura é granulada e introduzida numa extrusora para produção de filamento.

As impressoras 3D convencionais, em geral, utilizam engrenagens de modo a transportar o material até à fiação de extrusão. Portanto, o filamento necessita ser resistente às tensões resultantes do contacto com as engrenagens de modo que não frature e rígido o suficiente para que não ocorra deformação por esmagamento devido a este contacto. Posteriormente, o filamento passa pelo canal de aquecimento e é extrudido, conformando a peça camada a camada. O material extrudido arrefece devido à condução térmica, no contacto com a superfície inferior, e à convecção do ar.

Uma vez produzida a peça em verde, esta passa por dois processos: eliminação do ligante e sinterização. Na eliminação do ligante (debinding) toda a mistura polimérica associada ao ligante será eliminada de forma gradual, começando pelos constituintes de menor peso molecular aos quais corresponde uma menor temperatura de transição vítrea. Na sinterização ocorre consolidação das partículas e obtém-se da peça final.

A otimização dos parâmetros de impressão é fundamental neste processo pois estes influenciam as características e propriedades das peças. A seleção de parâmetros como as temperaturas da base e do bico de extrusão, espessura e altura de camada, padrão e densidade

de enchimento, velocidade de impressão e número de perímetros, dependem das características do material utilizado e das propriedades mecânicas pretendidas para a peça final [17], [18]. A orientação da peça é um fator bastante importante devido às características anisotrópicas causadas pelo processo FFF. Diferentes orientações apresentam diferentes propriedades mecânicas e valores de contração nos diversos planos [17], [19], [20].

1.1.1. Preparação de feedstock

Sendo um dos passos iniciais do processo, a mistura entre os pós metálicos e o ligante deve ser o mais homogênea possível de modo a reduzir defeitos posteriormente visíveis na peça (figura 1.4). A técnica utilizada na mistura tem influência na homogeneização da mesma. Quinard et al. [21] demonstraram que existe uma melhor distribuição em volume do ligante utilizando uma misturadora z-blade, o que leva a uma contração isotrópica após sinterização. O ligante deve conferir à mistura uma baixa viscosidade, de modo a facilitar o fluxo de material durante a conformação [22].

Em geral, o tamanho de partículas metálicas (d_{50}) utilizadas neste processo varia entre de 0,1 e 28 μm [23]–[25]. A esfericidade dos pós favorece a redução de atrito entre as partículas, evitando a aglomeração e promovendo o escoamento na eliminação do ligante. No entanto, a irregularidade da forma das partículas poderá aumentar a aglomeração e consequentemente a densidade após sinterização [26].

Gonzalez-Gutierrez et al. referem que no ligante, o constituinte principal deve ser de 50 a 90% vol., o *backbone* de 0 a 50% e o agente dispersante de 0 a 10% [27]. Na literatura é possível observar uma gama de valores, no que diz respeito à percentagem volúmica de pós metálicos/cerâmicos, entre 50% a 60% vol. [22], [28], [29].

1.1.2. Eliminação de ligante

No processo de remoção de ligante, denominado por debinding, o material polimérico e ceras presentes na peça (em verde) tem de ser totalmente removido, pois pode influenciar o processo de sinterização, afetando negativamente a qualidade final da peça. O debinding feito de forma inadequada pode levar à formação de bolhas, de defeitos superficiais e defeitos internos [30]. A velocidade de remoção de ligante durante o processo é um ponto essencial na ocorrência de defeitos [27]. Existem três tipos de técnicas para a

remoção de ligante: por ação térmica, solvente ou catalisador. A escolha do processo a utilizar depende dos materiais (pós + ligante) envolvidos na mistura [31]. A técnica mais comum é a que utiliza processos térmicos sendo que a temperatura utilizada no processo é função do ligante em uso. Promove-se o aquecimento do ligante de modo a que este se degrade e difunda para o exterior da matriz metálica, obtendo-se a peça em castanho [27], [32]. A figura 1.5 ilustra a degradação do ligante por ação térmica [32].

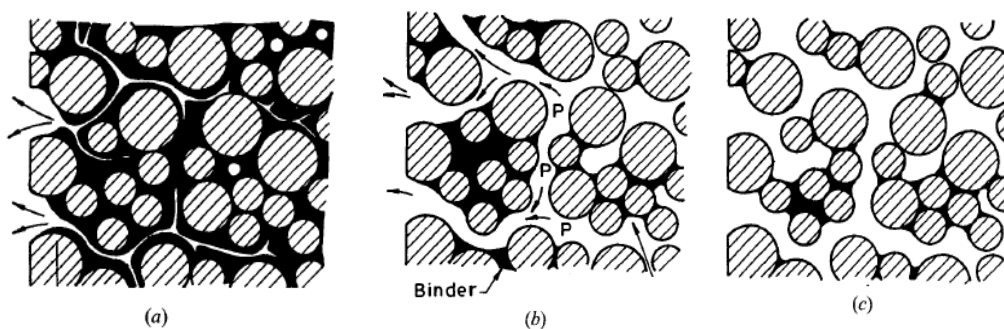


Figura 1.4 - Eliminação de ligante por ação térmica (adaptado de [32]).

Este processo depende de fatores como o comportamento de degradação do ligante, a interação do polímero com os pós metálicos, a atmosfera e a temperatura de oxidação do material [30]. A segunda técnica utiliza um solvente para a remoção do ligante, tendo em conta a sua solubilidade e o coeficiente de difusão [31]. Por último, o processo de remoção de ligante através de um catalisador é o processo mais rápido, sendo que o material orgânico é degradado sob a forma de vapor por ação do catalisador. Os últimos dois métodos não removem totalmente o polímero presente, fazendo com que a forma e a resistência mecânica se mantenham preservadas. Antes do processo de sinterização, a peça é aquecida de forma a remover o polímero restante [31].

1.1.3. Sinterização

É nesta fase que a peça (castanho) passa a peça final, havendo uma consolidação dos pós metálicos presentes na peça. O ciclo térmico durante o processo de sinterização depende do material principal e deve ser feito entre 70-90% da sua temperatura de fusão, resultando numa peça final com uma densificação superior a 95% [31], [33]. Durante a sinterização ocorre difusão entre as partículas. Através de mecanismos como a difusão superficial e nas

fronteiras de grão, ocorre a formação de pescoços e consolidação das partículas, reduzindo a porosidade e aumentando, assim, a resistência mecânica da peça sinterizada [31].

Vários estudos feitos com materiais metálicos e cerâmicos remetem para que após ser feita a sinterização da peça, devido à redução da porosidade e aumento da densidade, é normal que haja uma redução de tamanho de cerca de 15 a 20% [16], [29], [31], [34].

Wang et al. mostram que a utilização de HIP⁵ resulta no aumento de 35% da resistência mecânica em comparação com os componentes sinterizados sem auxílio de HIP e uma redução de porosidade de 7,5%vol. para 0,3%vol. [35].

1.2. Ligas de Alumínio

O alumínio é o elemento químico em maior abundância na crosta terrestre, aparecendo na natureza combinado com outros elementos como o oxigênio, o ferro e o silício. Com uma densidade de 2,68 g/cm³, o alumínio apresenta uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC). A elevada condutividade elétrica e térmica e a resistência à corrosão permitem a sua utilização, tanto em equipamentos de aquecimento/arrefecimento como em revestimentos, garantindo a conservação dos mesmos [36]. Contudo, devido à reduzida resistência mecânica no seu estado puro (~90MPa) e baixa temperatura de fusão (660°C) o alumínio não é usado em aplicações que requerem elevadas resistências à deformação e fratura. De forma a contornar este problema são adicionados, em pequenas percentagens, elementos para melhorar as suas propriedades mecânicas.

As ligas de alumínio podem ser divididas em dois conjuntos: ligas de fundição (Cast Aluminium Alloys) e ligas de trabalho mecânico (deformação plástica). As ligas de trabalho mecânico podem ser divididas em 8 séries. Na tabela 1.2 observa-se a classificação das séries por via de quatro dígitos, implementada pela IADS (International Alloy Designation System), e as suas aplicações, sendo que o primeiro dígito muda em relação aos elementos principais presentes na liga. O segundo dígito representa as modificações feitas na liga, sendo atribuído o dígito 0 àquelas que não sofreram alteração e as restantes numeradas de 1-9. Finalmente os últimos dois dígitos identificam a liga [37]–[39].

⁵ Do inglês *Hot Isostatic Pressure*

Tabela 1.2 – Séries das ligas de alumínio, elemento principal e aplicações na indústria.

Série	Elemento Principal	Aplicações
1 xxx	Alumínio puro	Químicas e elétricas
2 xxx	Cobre	Aeronaves
3 xxx	Manganês	Aplicações arquitetônicas
4 xxx	Silício	Fios de soldadura
5 xxx	Magnésio	Produtos apresentados em ambientes marinhos
6 xxx	Silício e Magnésio	Estruturas e transportes
7 xxx	Zinco	Aeronáutica e automóvel
8 xxx	Estanho, Lítio, entre outros	Outras

É importante reter que na tabela anterior (Tabela 1.2) pode ser feita uma divisão separando as ligas em termicamente tratáveis e não tratáveis (endurecidas por encruamento). O tratamento térmico é possível ser feito nas ligas 2xxx, 6xxx, 7xxx e 8xxx, tendo como objetivo o aumento da resistência mecânica da liga, através do endurecimento por precipitação, denominado por envelhecimento.

Na presente dissertação será estudada a liga AA7050, liga esta de elevado interesse devido às suas aplicações na indústria aeronáutica. Na tabela 1.3 pode ser vista a composição da mesma [39].

Tabela 1.3 - Composição química da liga de alumínio AA 7050.

Elemento	Zn	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ti	Zr
(% pd.)	5,7 – 6,7	2,0 – 2,6	1,6 – 2,6	0,12	0,15	0,10	0,06	0,08 – 0,15

O processo de endurecimento por precipitação desta liga é feito em 3 passos: solubilização, têmpera e envelhecimento. No tratamento de solubilização, a solubilidade do elemento a ser adicionado aumenta com o aumento da temperatura, pelo que no primeiro passo a liga é aquecida para que ocorra solubilização. De seguida faz-se um arrefecimento brusco (têmpera) de modo a obter à temperatura ambiente uma solução sólida sobressaturada, podendo posteriormente ser envelhecida de forma natural ou artificial durante um intervalo de tempo previamente determinado. Durante o envelhecimento há

formação de precipitados, que devem ser coerentes e finamente dispersos para promover o endurecimento da liga [40].

As ligas de alumínio Al-Zn-Mg-Cu (série 7xxx) tratadas termicamente atingem maior resistência mecânica do que qualquer outra liga de alumínio, sendo um material bastante utilizado nas indústrias automóvel, aeroespacial e aeronáutica. Com a presença de zinco, magnésio e cobre formam-se fases importantes ($MgZn_2$, Al_2CuMg e $AlCuMgZn$) que resultam em melhores propriedades mecânicas. Em algumas ligas, a adição de outros elementos como o ferro, silício e zircônio também influencia a microestrutura formando-se fases intermetálicas [41], [42]. Yu e Li [41] mostraram que o aumento do teor de zinco origina uma melhoria da resistência mecânica, mas uma pequena redução na condutividade térmica e elétrica. O mesmo acontece com o aumento de magnésio em cerca de 2,7-2,9 wt% [41]. Existem poucos estudos sobre a utilização da liga AA7050 em processos de fabrico aditivo. O processo aditivo mais comum que utiliza ligas de alumínio é o SLM⁶. Wang et al [43] compararam na sua investigação a microestrutura e as propriedades mecânicas desta liga feita por SLM e por um processo convencional. Os autores mostraram que após tratamento térmico T6, a fase η ($MgZn_2$) deixa de ser visível dissolvendo-se na matriz de Al e a dureza do material aumenta após o tratamento térmico sendo superior à da liga fundida tratada nas mesmas condições [43].

⁶ Do Inglês *Selective Laser Melting*

2. MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1. Materiais

2.1.1. Pós metálicos da liga AA7050

No presente trabalho foram utilizados pós metálicos da liga de alumínio AA7050 do fornecedor READE. De acordo com o fornecedor estes pós possuem d_{50} de 22,5 μm . Na figura 2.1 observa-se a distribuição Gaussiana do tamanho de partículas obtida por difração laser em dispersão líquida. Os pós metálicos utilizados têm um valor de d_{50} de 12,1 μm , inferior ao valor nominal (tabela 2.1).

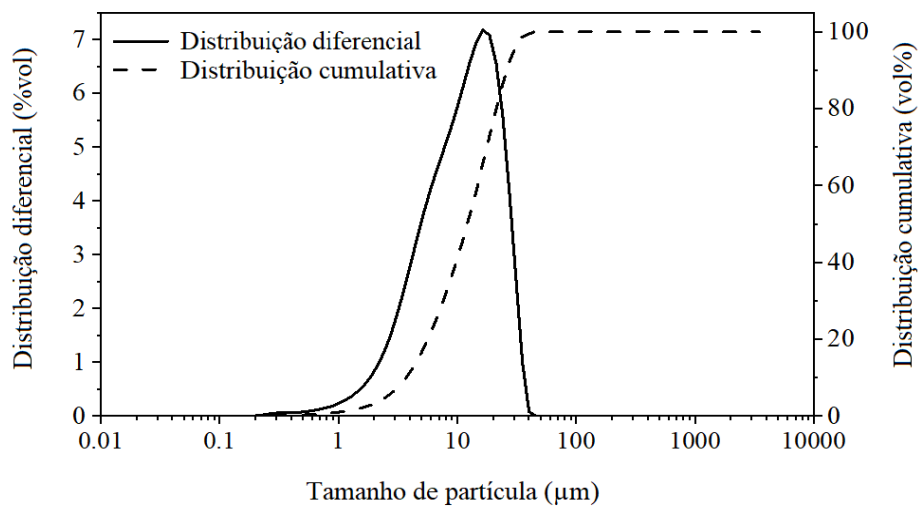


Figura 2.1 - Distribuição granulométrica dos pós AA7050.

Tabela 2.1 – Diâmetros médios, S_w^* e densidade do pó AA7050.

Material	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	S_w	ρ (g/cm^3)
Pó AA7050	3,7	12,1	26,0	3,03	2,8

* S_w – Declive da distribuição cumulativa

Pela observação da morfologia dos pós metálicos por microscopia eletrônica de varrimento, SEM⁷ (figura 2.2), pode-se concluir que o fator de forma das partículas é perto de 1, pois estas apresentam uma forma aproximadamente esférica.

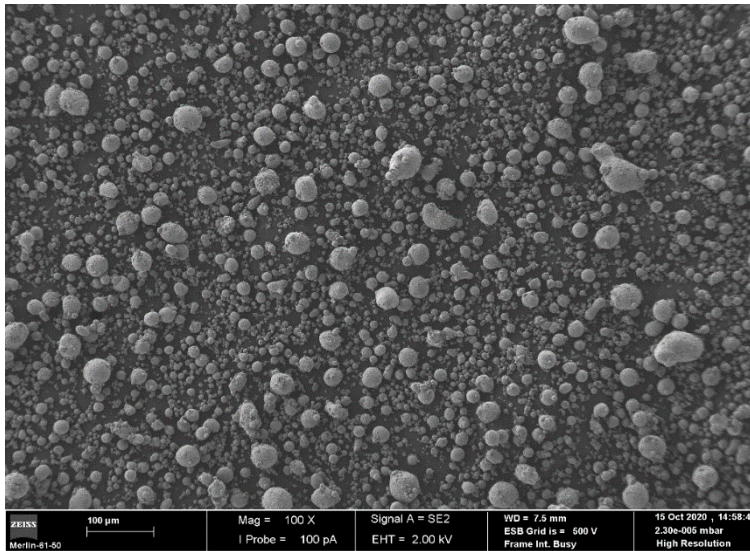


Figura 2.2 - Partículas de pós observadas através da técnica SEM.

A figura 2.3 mostra a composição fásica dos pós metálicos da liga AA7050. Por difração de raios X, para além da fase maioritária Al cúbica de faces centradas, é identificada a presença de óxido de alumínio devido à oxidação superficial dos pós.

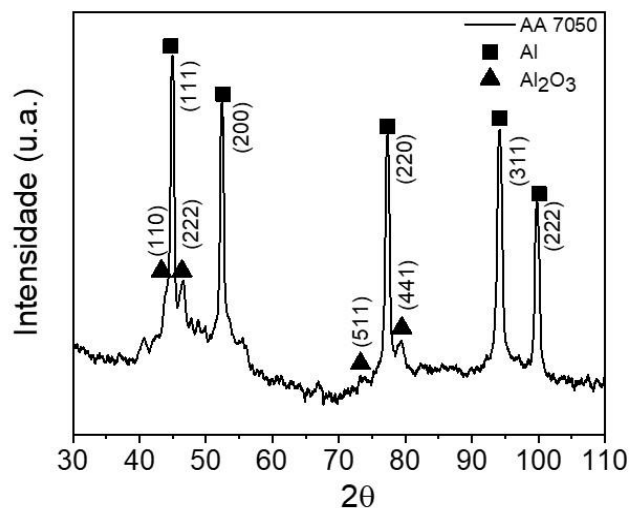


Figura 2.3 - Difratoograma de raios X dos pós da liga AA 7050.

⁷ Do inglês *Scanning Electron Microscopy*

2.1.2. Mistura polimérica – Ligante

O ligante utilizado é uma mistura orgânica dividida em três partes: 1) ligante-mestre, 2) *backbone*, e 3) aditivos. Cada constituinte tem uma percentagem otimizada para que seja possível fazer o processamento do filamento por FFF.

Para este trabalho, foi selecionado como ligante-mestre o M1 da Atect®, que consiste numa mistura multipolimérica de ceras poliolefínicas e polietileno, com uma densidade de 965,5 kg/m³ e degradação total da mistura durante o processo térmico a cerca de 500°C. A escolha deste ligante teve por base a descrição presente na literatura do seu comportamento nos processos de remoção de ligante (debinding) e de sinterização, tendo sido utilizado em vários estudos e projetos feitos no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra [24], [25], [44]. O *backbone* escolhido foi um elastómero termoplástico (TPE⁸) tendo em consideração os pós metálicos envolvidos na mistura. Por forma a aumentar a flexibilidade e diminuir a viscosidade da mistura foi adicionado um aditivo, diisodecil ftalato (DIDP).

Na figura 2.4 estão representadas as curvas obtidas por termogravimetria, que descrevem o comportamento térmico de cada um dos constituintes da mistura.

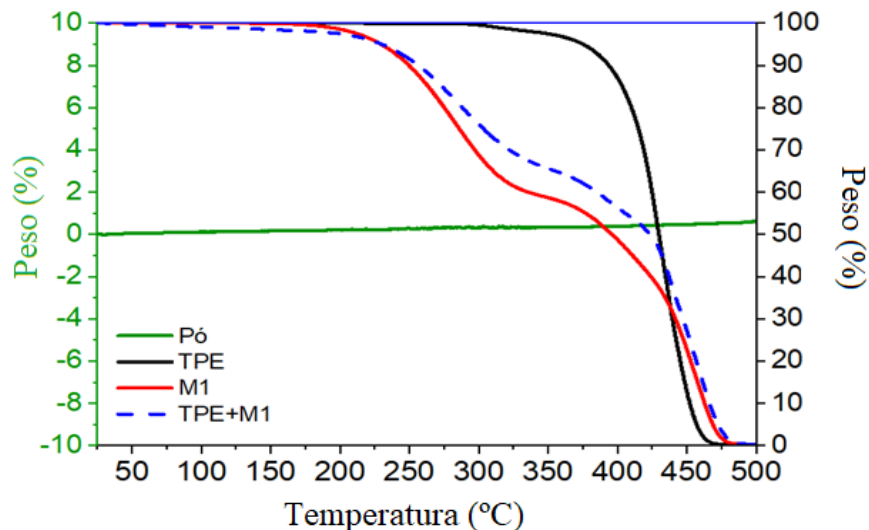


Figura 2.4 - Curvas TGA de AA7050, M1, TPE e M1+TPE.

⁸ Do inglês *ThermoPlastic Elastomer*

Da análise das curvas da figura 2.4 nota-se que o ligante-mestre (M1) tem 3 fases de degradação térmica, enquanto o comportamento térmico do TPE mostra 2 fases de degradação. A uma temperatura de cerca de 490°C, os dois constituintes têm massa residual (massa percentual perto de 0%). A mistura polimérica (M1 + TPE) apresenta uma curva termogravimétrica com 4 fases de degradação e os pós metálicos da liga AA 7050 mostram uma estabilidade até uma temperatura de 500°C, com um acréscimo muito pouco significativo de massa devido a uma ligeira oxidação dos pós metálicos.

2.1.3. Ligas de Memória de Forma - Fio de Nitinol (NiTi)

As ligas de memória de forma (SMA – Shape Memory Alloy) são ligas conhecidas pela sua aplicação como atuadores nas indústrias aeroespacial, automóvel, biomédica e explorações de óleo devido à superelasticidade e efeito de memória de forma [45]. De entre as SMAs, destaca-se o nitinol, ou seja, as ligas à base de NiTi.

Neste trabalho, foram utilizados fios NiTi, com secção circular (diâmetro de 0,5 mm) e quadrada (0,4 mm de lado), fornecidos pela Fort Wayne Metals e Morelli, respetivamente. Estes fios são superelásticos, pelo que à temperatura ambiente são maioritariamente constituídos por austenite.

2.2. Métodos

2.2.1. Mistura (Feedstock)

A preparação da mistura de pós da liga AA 7050 e ligante foi efetuada numa misturadora. De modo a estudar as características reométricas, otimizar e produzir a mistura (feedstock) foi utilizada uma misturadora Brabender® Plastograph® W 50 (Apêndice A). Este estudo visa avaliar a concentração volúmica crítica de pós. A percentagem volúmica de pós metálicos presentes na mistura irá ter influência nas características mecânicas e geométricas da peça final. Na literatura, estudos feitos em MIM apontam 60 – 65 %vol. como o valor mais indicado [46]–[48]. Neste trabalho foram feitas misturas com percentagens volúmicas de pós da liga de alumínio de: 55, 60 e 65%vol. Na tabela 2.2 estão indicadas as quantidades utilizadas em cada mistura.

Tabela 2.2 - Quantidades de cada material presente nas diferentes misturas.

	Feedstock (Fe1)		Feedstock (Fe2)		Feedstock (Fe3)	
	Massa (g)	%vol.	Massa (g)	%vol.	Massa (g)	%vol.
Pós metálicos (AA7050)	59,29	55,0	64,68	60,0	70,07	65,0
M1	13,024	34,9	11,577	31,0	10,130	27,1
TPE	3,108	7,9	2,763	7,0	2,417	6,1
DIDP	0,836	2,2	0,743	2,0	0,650	1,8
Total	76,258	100,0	79,763	100,0	83,267	100,0

A misturadora Brabender tem um dinamómetro junto às lâminas rotativas da mistura que regista o binário e a temperatura em função do tempo, à medida que é inserido material. Este é calibrado no início do processo enquanto a câmara está vazia. A mistura começa pela introdução do ligante-mestre (M1) seguida dos pós metálicos. A homogeneização é obtida, quando o valor de binário estabiliza em função do tempo. Assim que haja estabilização do binário, são introduzidos os restantes constituintes aumentando, uma vez mais, o binário e esperando novamente que este baixe e estabilize, homogeneizando a mistura final.

A preparação das misturas foi efetuada a uma velocidade fixa das pás misturadoras de 30 rpm, durante cerca de 20 minutos a uma temperatura de 180°C. Cada uma das misturas foi posteriormente granulada na máquina Hellweg Maschinenbau Disc Mill e extrudida sob a forma de fio.

2.2.2. Extrusão

Após a granulação de cada uma das misturas, estas foram introduzidas individualmente para a obtenção dos filamentos de diferentes percentagens de carga metálica, numa extrusora Brabender® GmbH & Co. com único fuso e cinco zonas de aquecimento, presente no Instituto Pedro Nunes (IPN) (Apêndice A).

Cada um dos filamentos foi obtido por extrusão através de uma feira com 1,75 mm de diâmetro, rotação do fuso de 5 rpm com 5 zonas de aquecimento e um incremento de 5°C por cada zona até à temperatura de 165°C.

2.2.3. Impressora 3D

O software utilizado no desenho do modelo gráfico 3D foi o Autodesk® Inventor® Professional 2019. O ficheiro STL foi importado para o software PrusaSlicer 2.0 onde se obtém o ficheiro G-Code com a informação necessária para a impressora 3D. Neste estudo foram produzidas peças de geometria simples (cilindros e cubos). Todas as peças foram obtidas utilizando a impressora Prusa i3 MK3 (Apêndice A) com os seguintes parâmetros (tabela 2.3):

Tabela 2.3 - Parâmetros de impressão selecionados.

Diâmetro de filamento	Tamanho de feira	Temperatura da cama aquecida
1,75 mm	0,4 mm	50 - 80°C
Densidade de enchimento	Velocidade de impressão	Fator de extrusão
90-100%	30 mm/s	1,05
Temperatura máxima de extrusão	Altura de camada	Dimensões de impressão
190°C	0,2 mm	250 x 210 x 210 (mm)
Padrão de enchimento		Retilíneo e Espiral

2.3. Técnicas de Caracterização

2.3.1. Reologia

As características reológicas da mistura foram analisadas no equipamento Brabender® Plastograph® W 50 que avalia a variação do binário em função do tempo de mistura dos componentes introduzidos (pós/ligante). Tendo em conta as características do ligante e aditivos utilizados, foi selecionada uma temperatura de mistura de 180°C, a uma velocidade de rotação das lâminas de 30 rpm. O tempo total de cada mistura foi de 20 min.

2.3.2. Espectroscopia de Difração Laser (LDS⁹)

Técnica usada para a avaliação do tamanho e distribuição granulométrica das partículas de pó.

A espectroscopia de difração laser foi utilizada de modo a avaliar a distribuição de tamanho das partículas no equipamento Malvern Instruments Mastersize 3000, usando água como meio dispersante. Os resultados são apresentados em valor de diâmetros (d_{10} , d_{50} e d_{90}) em que d_x representa o diâmetro para o qual x% das partículas têm diâmetro inferior. Com estes resultados é possível calcular o valor S_w que representa o declive de distribuição cumulativa semelhante ao desvio padrão da distribuição. Este valor é obtido pela fórmula:

$$S_w = \frac{2,56}{\log\left(\frac{d_{90}}{d_{10}}\right)}$$

Sendo:

d_{90} – valor de diâmetro para o qual 90% das partículas têm diâmetro inferior

d_{10} – valor de diâmetro para o qual 10% das partículas tem um diâmetro inferior

Valores de S_w próximos de 2 remetem para pós com maior facilidade de conformação. Valores entre 4 e 5 levam a uma conformação de maior dificuldade mas ainda são aceitáveis [44], [49].

⁹ Do inglês *Laser Diffraction Spectroscopy*

2.3.3. Difração de raios X (XRD¹⁰)

A difração de raios X é uma técnica usada para identificar as fases presentes no material estudado, através da interferência de raios X monocromáticos sobre uma estrutura cristalina. O feixe difratado no material origina um difratograma com valores de ângulo 2θ segundo a lei de Bragg dada pela equação:

$$n \lambda = 2 d \text{sen}(\theta)$$

Sendo:

n – Número inteiro

λ – Comprimento de onda

d – Distância entre planos atômicos

θ – Ângulo de incidência

Neste estudo, para análise dos pós utilizou-se o equipamento Philips X'Pert, presente no IPN, com um anticátodo de cobalto, intervalo de varrimento entre 20° e 120° (2θ), com uma voltagem de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA. A análise foi feita com um tempo de 1s por passo, sendo o passo de $0,025^\circ$.

2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica de análise de materiais, que permite a sua observação através do bombardeamento de um feixe de elétrons na superfície do material. Através desta técnica é possível a obtenção de imagens com elevadas ampliações e analisar a morfologia das partículas de pó, bem como observar a secção transversal dos filamentos e cilindros produzidos a partir de diferentes misturas.

As análises SEM presentes neste estudo foram realizadas em dois equipamentos distintos. Para observação dos pós utilizou-se o equipamento ZEISS Merlin/Gemini 2 equipado com espectrómetro de dispersão de energia (EDS¹¹) presente no IPN. Para observar os filamentos e cilindros utilizou-se o equipamento FEI Quanta 400 FEG ESEM equipado com EDS, EDAX Pegasus X4M, do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). As observações foram efetuadas com uma tensão de aceleração de 10 kV, e as análises EDS foram realizadas a 15 kV.

¹⁰ Do inglês *X-ray Diffraction*

¹¹ Do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*

2.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliação da decomposição térmica do ligante polimérico presente nas misturas, através do registo da variação de massa em função da temperatura. Esta avaliação é fundamental para definir o ciclo de eliminação do ligante.

De modo a estudar o comportamento térmico do feedstock foi feita uma análise termogravimétrica no equipamento TGA Q500 V20.13, numa atmosfera de nitrogénio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até aos 500°C.

2.3.6. Tomografia Computorizada (CT¹²)

A análise tomográfica consiste num ensaio não destrutivo que permite a observação do interior das amostras, pelo que constitui uma ferramenta poderosa para avaliação da qualidade das peças produzidas. Para tal, foi utilizado o microtomógrafo Bruker Skyscan 1275 X-Ray Microtomograph. Diferentes parâmetros foram utilizados na análise de cilindros (antes e depois do ciclo térmico) e de cubos com o fio introduzido. Para os cilindros foi utilizada uma tensão de aceleração de 50 kV, e uma corrente de feixe de 80 µA foi definida durante o uso de um filtro de alumínio com 1mm de espessura no modo *step-and-shoot* aleatório. O tamanho de pixel foi definido em 6,5 µm e 529 imagens de projeção foram adquiridas com passo angular de 0,4° com média de 5 frames usando um tempo de exposição de 55 ms. Na análise feita aos cubos foi utilizada uma tensão de aceleração de 60 kV e uma corrente de feixe de 166 µA, com o mesmo filtro de alumínio. Neste caso, o tamanho de pixel definido foi 5,67 µm, e 1801 imagens foram adquiridas com um passo angular de 0,2° no modo *step-and-shoot* não aleatório. As imagens micro-CT foram reconstruídas com o software do fabricante.

¹² Do inglês *Computed Tomography*

2.3.7. Ensaio de Flexão em 3 Pontos

De modo a avaliar a resistência mecânica dos filamentos procedeu-se a um ensaio de flexão em 3 pontos utilizando o equipamento Shimadzu Autograph AG-X com célula de carga de 5 kN (figura 2.8). Cerca de 40 provetes de filamentos com carga metálica de 55 e 65 %vol. e 20 provetes do filamento com 60 %vol. foram analisados. Através da reprodutibilidade dos ensaios mecânicos, traduzida pelo módulo de Weibull, é possível inferir a qualidade dos filamentos, nomeadamente no que respeita à distribuição do ligante. Os provetes cilíndricos têm um comprimento de 50 mm, diâmetro de 1,75 mm, e foram testados com uma distância entre apoios de aproximadamente 19 mm.



Figura 2.5 - Equipamento de ensaio de flexão – SHIMADZU.

2.3.8. Teste de tração adaptado

Para avaliar a adesão entre o material metálico e o fio de NiTi introduzido foi realizado um teste de tração adaptado utilizando o equipamento Shimadzu Autograph AG-X com célula de carga de 5 kN. O teste de tração foi feito em 4 cilindros de carga metálica de 60 %vol., com 5 mm de altura e 10 mm de diâmetro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Produção de Feedstock

Neste trabalho foram preparados três feedstocks através da mistura de pós metálicos da liga AA7050 com M1, TPE e DIDP nas percentagens volúmicas referidas no capítulo 2. A mistura foi feita à temperatura de 180°C durante 20 minutos com base em trabalhos anteriores [24][25]. Para obtenção de maior homogeneidade, a mistura foi efetuada em dois estágios, começando pela adição de M1 e dos pós metálicos da liga AA7050 e posteriormente de TPE e DIDP, sem paragem do equipamento. A figura 3.1 mostra o binário em função do tempo associado a cada umas das misturas.

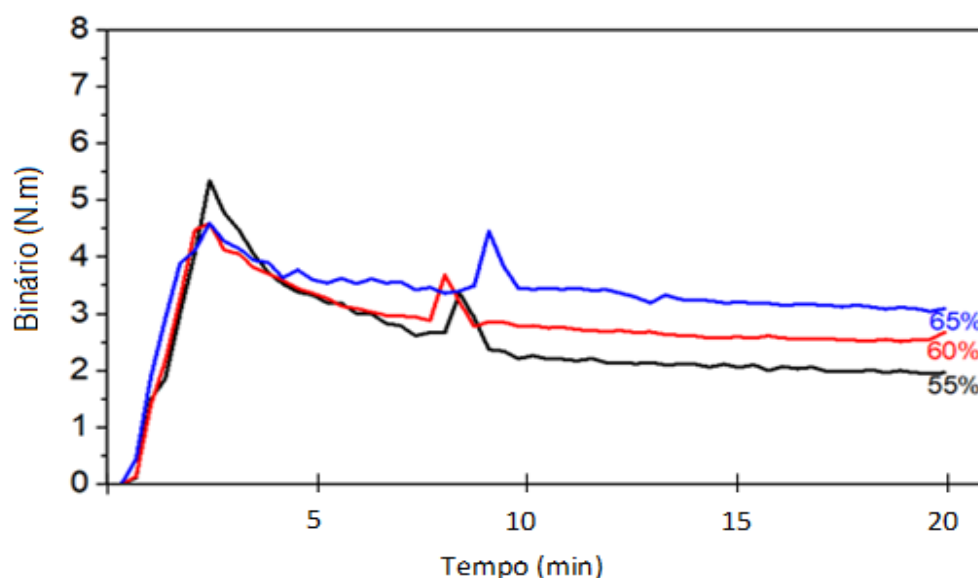


Figura 3.1 - Binário em função do tempo de mistura.

A tendência de estabilização do binário notada após a adição de TPE e DIDP revela a homogeneidade da mistura. Após a segunda adição dos componentes, a derivada da curva tende para um valor mínimo aproximadamente constante após 20 minutos. O decréscimo do binário na fase final da mistura não se deve a uma maior homogeneidade da mistura, mas sim à exposição prolongada à temperatura do equipamento. Tendo em conta este decréscimo definiu-se um tempo máximo de mistura de 20 minutos. A figura 3.1 mostra ainda que, quanto maior for a percentagem volúmica de pós metálicos, maior será o binário associado à mistura.

Na tabela 3.1 são apresentados os valores finais de binário para cada um dos feedstocks preparados e a figura 3.2 mostra um exemplo de mistura (Fe2) com 60 %vol. de pós metálicos da liga AA7050, que posteriormente foi granulado para se proceder à extrusão do filamento.

Outro estudo feito com os mesmos constituintes do material polimérico, mas com pós metálicos de SS 316L, revelou valores máximos de binário até 5,3 N.m [25].

Tabela 3.1 - Binário de mistura final para cada feedstock preparado.

	Fe1	Fe2	Fe3
Binário [N.m]	2,0	2,5	3,1



Figura 3.2 - Feedstock (Fe2) com 60 %vol. de pós metálicos da liga AA7050.

O valor da concentração volúmica crítica de pós (CVCP) foi calculado através da análise do binário em função do teor de pós da mistura Fe1, com incrementos de 1% em volume de pós metálicos da liga AA7050. A figura 3.3 mostra os valores de binário em função das adições de 1 %vol. de pós metálicos (55-69 %vol.). Foram observados três regimes: o primeiro até 61 %vol. de AA7050 com variação de binário entre 1,19 (55 %vol.) e 1,13 N.m (61 %vol.), o segundo regime até 65 %vol. de AA7050 com aumento de binário em relação ao primeiro regime alcançando um valor máximo de binário de 1,55 N.m (65

%vol.) e o terceiro regime (65-69 %vol.) onde surgiu a maior variação de binário atingindo o valor máximo de binário (2,04 N.m). A concentração volúmica crítica de pós corresponde à intersecção entre o segundo e terceiro regime, neste caso o valor crítico é de 65 %vol. (figura 3.3) [50].

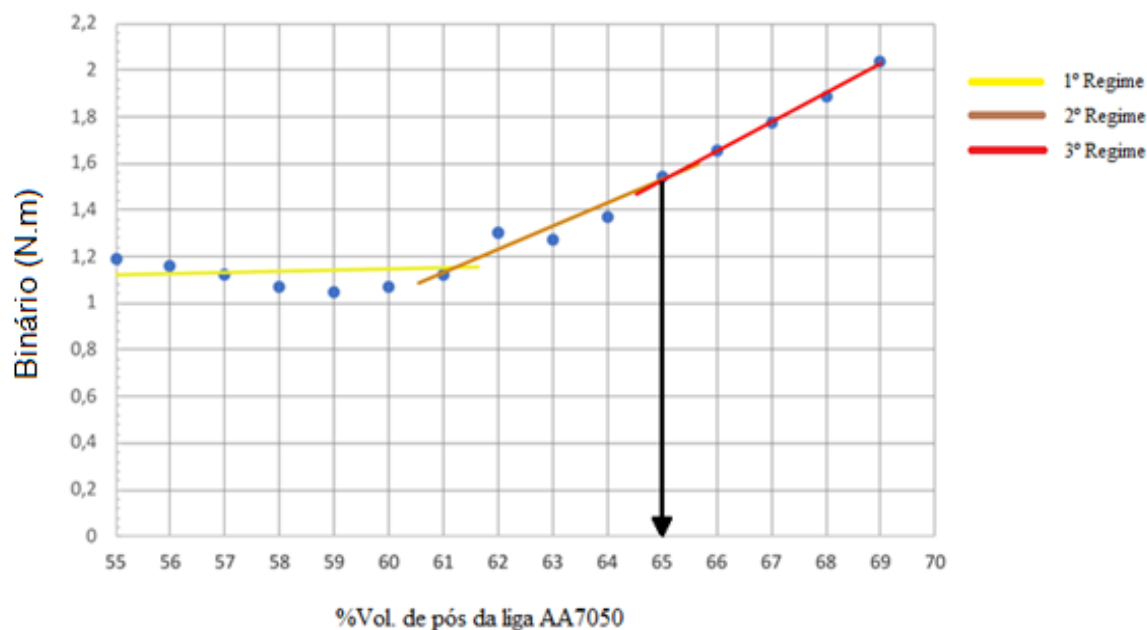


Figura 3.3 - Binário em função da concentração volúmica de pós da liga AA7050.

3.2. Produção de Filamento

3.2.1. Extrusão de Filamento

Neste estudo foram produzidos por extrusão filamentos a partir dos feedstocks previamente preparados. Os filamentos possuem 1,75 mm de diâmetro, sendo este o valor geralmente mais utilizado em máquinas de impressão 3D convencionais. Durante o processo de extrusão, o material extrudido foi depositado numa base circular a uma altura constante de cerca de 15 cm (figura 3.4). Esta deve ser constante durante o processo de extrusão uma vez que o diâmetro do filamento, para além de ser definido em função da temperatura e velocidade de extrusão, também é definido por ação da gravidade.

De modo a garantir a continuidade de extrusão, o filamento poderia ser enrolado numa bobine desde que fosse aquecido moderadamente à saída da feira. Neste trabalho, os

filamentos encontram-se bastante frágeis à temperatura ambiente da sala, o que requer um manuseamento cuidadoso.



Figura 3.4 - Extrusão de filamento (à esq.) e filamento com 60%vol. da liga AA7050 (à dir.).

3.2.2. Caracterização do Filamento

a) Homogeneidade

Os filamentos F01, F02 e F03 foram obtidos por extrusão dos feedstock Fe1, Fe2 e Fe3, respetivamente. Após fratura, a superfície dos filamentos foi observada por microscopia eletrónica de varrimento (figura 3.5). Nas imagens de maior ampliação são perceptíveis as partículas metálicas envoltas por um “véu” polimérico.

Da análise da superfície de fratura do filamento F01 (figura 3.5), nota-se a existência de porosidade e uma deformação na zona periférica do filamento devido à fratura do filamento de modo manual (assinalado com círculo vermelho na imagem da esquerda). O filamento F02 apresenta 5 poros relativamente próximos e de dimensões consideráveis (figura 3.5). Estes poros não parecem surgir da fratura feita no filamento como se nota no filamento F01, mas são poros provenientes da extrusão do filamento, devido a possíveis bolhas de ar que surgiram durante a fase de extrusão do filamento devido à velocidade de extrusão [51]. Este tipo de defeito é indesejável pois resulta no enfraquecimento das propriedades mecânicas do filamento [52]. Para reduzir este tipo de poros, a extrusão de material deveria ser feita a velocidades mais baixas.

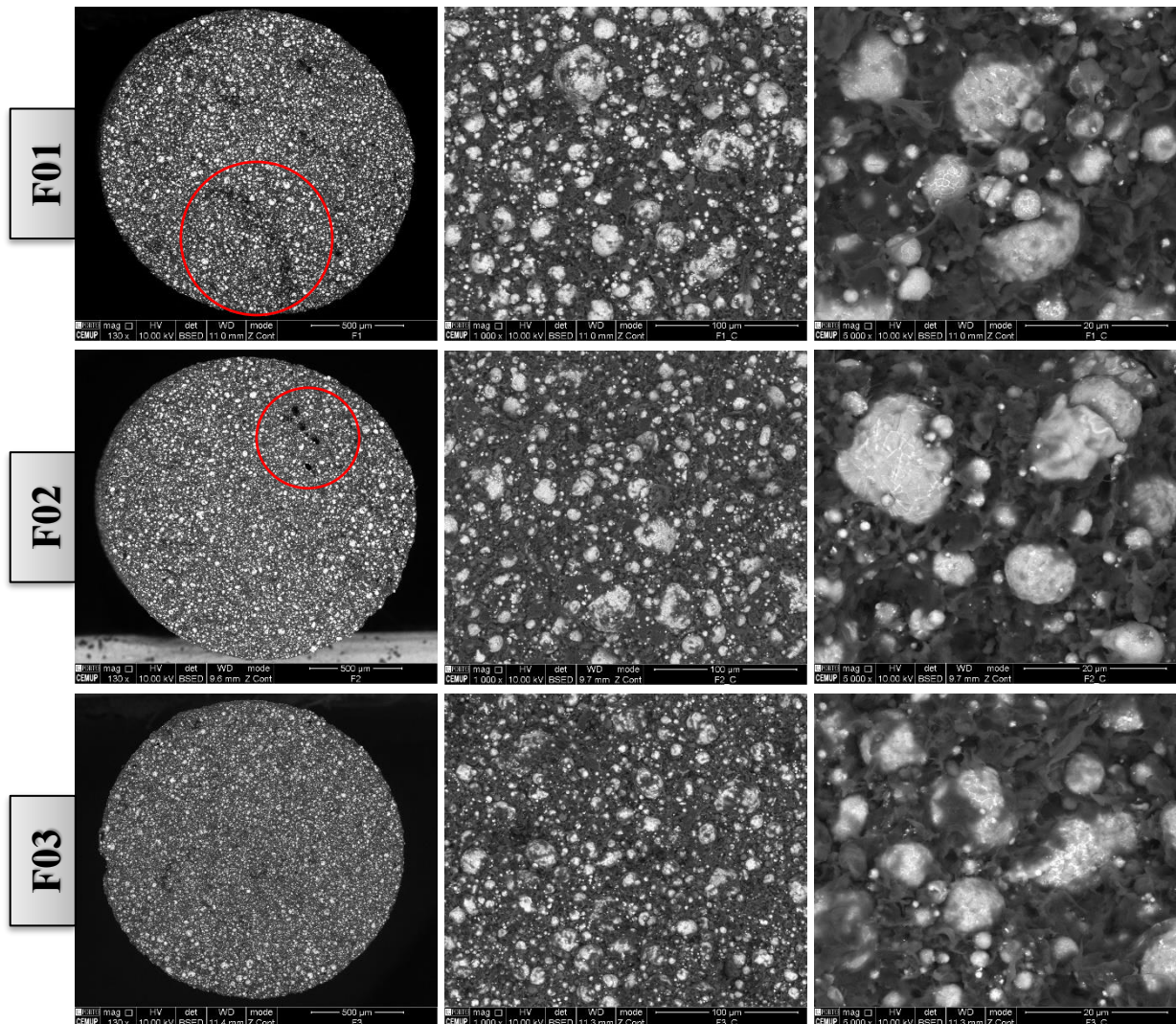


Figura 3.5 - Análise morfológica (SEM) da superfície de fratura dos filamentos F01, F02 e F03 (centro).

Em geral os três filamentos revelam baixa porosidade, boa homogeneidade e distribuição de partículas metálicas, assim como observado noutros estudos com aços inoxidáveis 316L e 17-4PH [25], [52].

De acordo com as imagens da figura 3.5, o filamentado F03 revela uma porosidade mais baixa. Neste filamentado parecem existir partículas de maior dimensão na zona periférica relativamente à zona central, tal como evidenciado na figura 3.6.

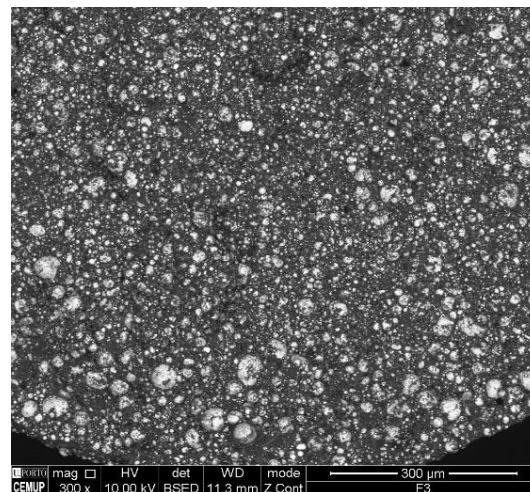


Figura 3.6 - Imagem SEM do filamento F03.

Por forma a aferir a homogeneidade dos filamentos, foi efetuada uma análise mais detalhada, para a avaliar as diferenças entre a zona central, intermédia e periférica dos filamentos. Na figura 3.7 são apresentadas imagens SEM das três zonas do filamento F01. De acordo com as imagens de menor ampliação (figura 3.7), não há diferenças significativas nas zonas central, intermédia e periférica. Na imagem de maior ampliação da zona periférica é possível observar uma partícula de maior dimensão. Os filamentos F02 e F03 também foram analisados nas zonas central, intermédia e periférica. A análise não revela resultados diferentes relativamente ao filamento F01. Todos os filamentos se mostraram homogêneos, com partículas de maior dimensão na zona periférica, como referido anteriormente.

Nas imagens de SEM é possível observar partículas esféricas mais escuras e de maiores dimensões, e em menor quantidade partículas mais brilhantes e mais pequenas (figura 3.8). De notar que as imagens de microscopia apresentadas são de eletrões retrodifundidos (BSE¹³), logo sensíveis ao número atómico. Para avaliar as diferenças de composição química das diferentes partículas foram efetuadas análises de EDS nas zonas indicadas na figura 3.8. Os resultados de EDS são apresentados na tabela 3.2.

¹³ Do inglês *Backscattered Electrons*

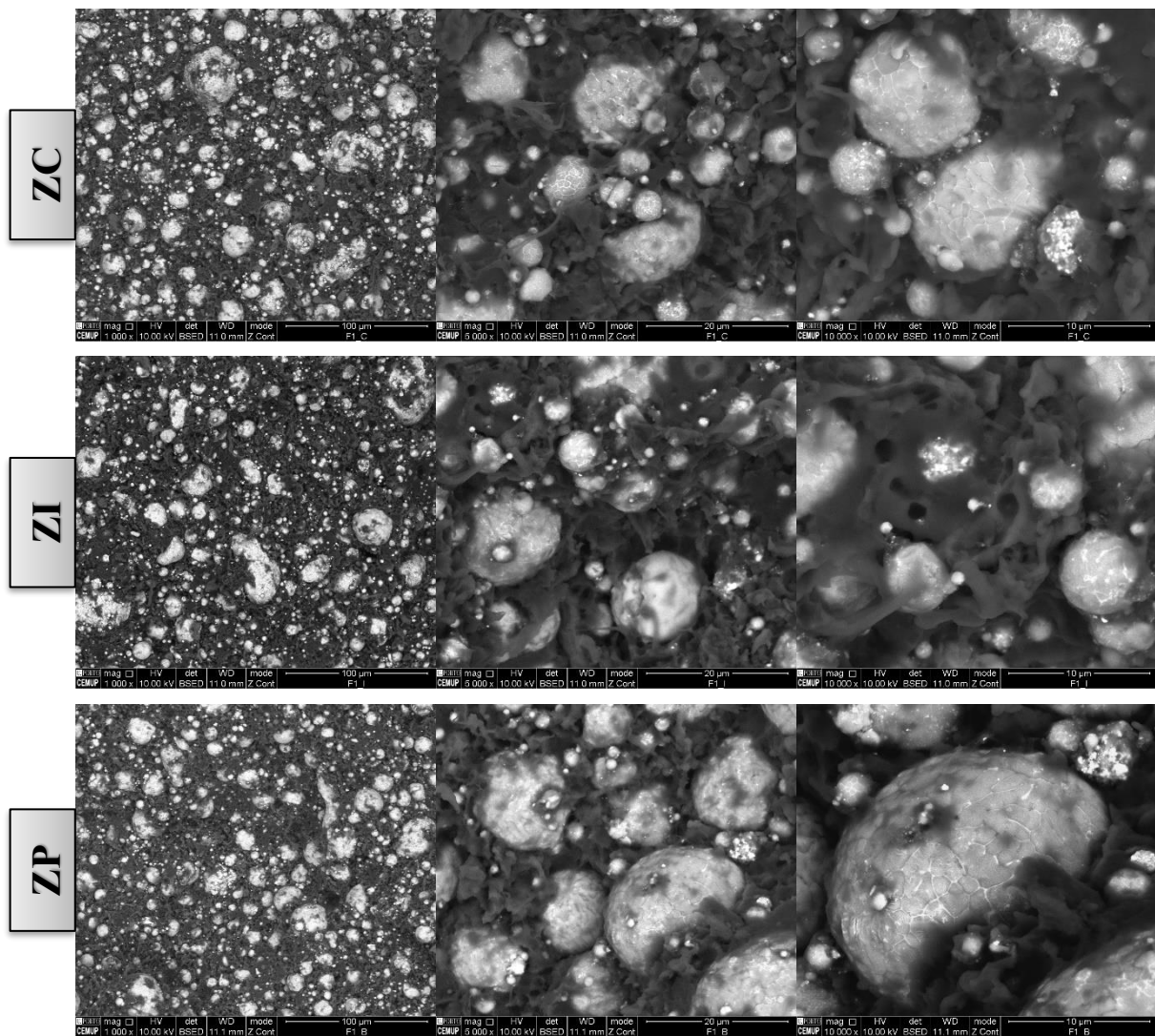


Figura 3.8 - Análise morfológica (SEM) da superfície de fratura do filamento F01 nas zonas central (ZC), intermédia (ZI) e periférica (ZP).

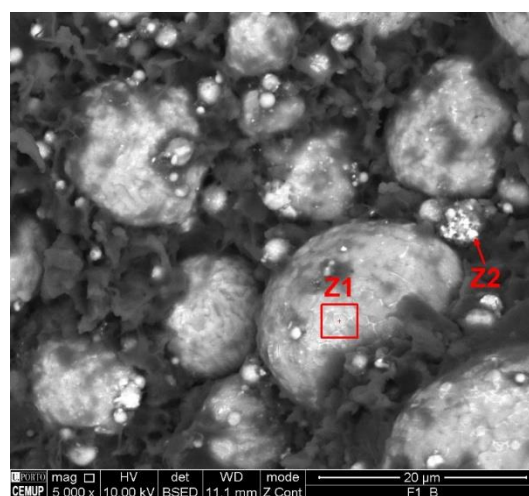


Figura 3.7 - Imagem BSE SEM do filamento F01 com indicação de zonas analisadas por EDS.

Tabela 3.2 – Percentagem atômica dos elementos nas zonas Z1 e Z2.

	Z1 (%pd)	Z2 (%pd)
Al	87,8	50,5
Zn	7,0	44,9
Cu	3,0	2,8
Mg	2,2	1,8

A análise de EDS revela diferentes percentagens de zinco entre a partícula maior (Z1) e a menor (Z2). Nos filamentos F02 e F03 foram selecionadas e analisadas zonas idênticas que mostraram valores semelhantes aos da tabela 3.2. Esta análise indica que as partículas de menor dimensão e mais brilhantes são mais ricas em zinco do que as restantes. A presença destas partículas pode ter influência no processo de sinterização.

b) Comportamento mecânico

O comportamento mecânico dos filamentos foi estudado através de ensaios de flexão em 3 pontos, sendo testadas 40 amostras dos filamentos F01 e F03, e 20 amostras do filamento F02. O valor máximo de flexão foi obtido pelo valor de força máxima (F), o raio do provete (R) e a distância entre apoios (L) de acordo com a equação:

$$\sigma_f = \frac{F \cdot L}{\pi \cdot R^3}$$

Os resultados foram tratados de maneira a obter o módulo de Weibull (m) para cada um dos filamentos, e deste modo avaliar a reprodutibilidade dos ensaios à flexão, que é função da homogeneidade pós/ligante de cada filamento. Na tabela 3.3 são apresentados os valores médios da resistência à flexão e o módulo de Weibull de cada filamento.

Tal como expectável, os valores da resistência à flexão dos filamentos (pós/ligante) são baixos e não diferem entre si. Na literatura, em filamentos com 60 %vol. de pós de NiTi e 40 %vol. do mesmo ligante, o valor da resistência à flexão é da ordem de 19 MPa [53]. Este resultado está de acordo com a maior resistência mecânica do nitinol, quando comparado com a liga de alumínio AA7050.

Tabela 3.3 - Resistência à flexão e módulo de Weibull dos filamentos.

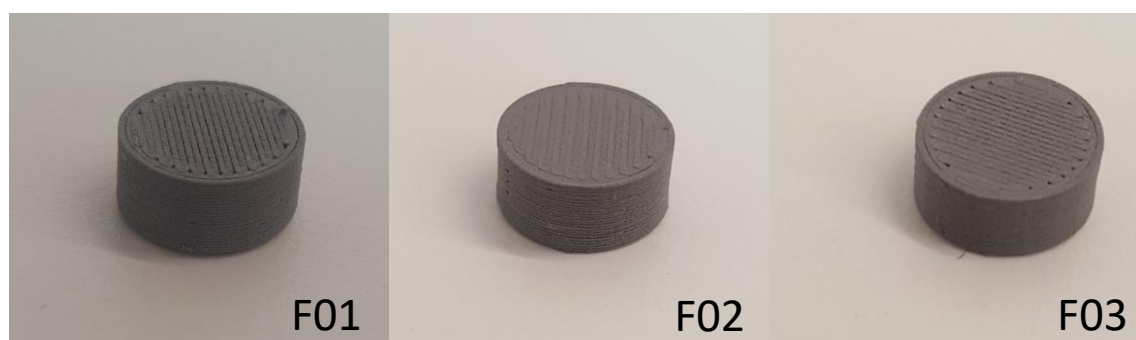
	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Weibull
F01	8,62 ± 1,16	8,3
F02	8,67 ± 0,79	11,3
F03	8,31 ± 1,34	6,7

Os filamentos F01 e F03 (pós AA7050 + ligante polimérico) possuem módulo de Weibull inferior a 10, sendo de 11 para o filamento F02. De notar, contudo, que neste último caso o número de amostras é inferior, pelo que não é seguro afirmar que o filamento com teor de pós intermédio seja mais homogêneo. Com número de amostras também de 20 e carga metálica de 60 %vol. foi obtido um Weibull de 23 para um filamento de NiTi, ou seja, o filamento de nitinol é mais homogêneo que o da liga AA7050 [53]. O módulo de Weibull é muito utilizado para avaliar a fiabilidade de materiais processados a partir de pós. Módulos de Weibull superiores a 10 indicam uma boa reprodutibilidade/fiabilidade.

3.3. Conformação de Cilindros

Após extrusão dos filamentos, procedeu-se à produção de peças de geometria simples, maioritariamente em forma de cilindros de modo a ajustar os parâmetros de impressão e avaliar o seu comportamento perante o ciclo térmico a que foram submetidos.

O fabrico dos cilindros presentes na figura 3.9 foi realizado de acordo com os parâmetros estabelecidos no capítulo 2 com padrão retilíneo, com dimensões de 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura.

**Figura 3.9 – Cilindros produzidos a partir dos filamentos F01, F02 e F03.**

Na figura 3.10 é possível ver em maior detalhe a secção transversal do cilindro produzido a partir do filamento F01, após otimização dos parâmetros de impressão. No entanto, existem alguns defeitos/vazios e, após eliminação do ligante, a porosidade será ainda maior. Esta porosidade deverá ser eliminada durante a sinterização [33], [54]. Nas imagens SEM é possível observar a presença de vazios entre as linhas, apesar de existir algum polímero nestas zonas mais escuras, como se pode confirmar na imagem de maior ampliação (figura 3.10 (d)). A presença de vazios é menos notória segundo a altura do cilindro, devido à sobreposição intencional das linhas.

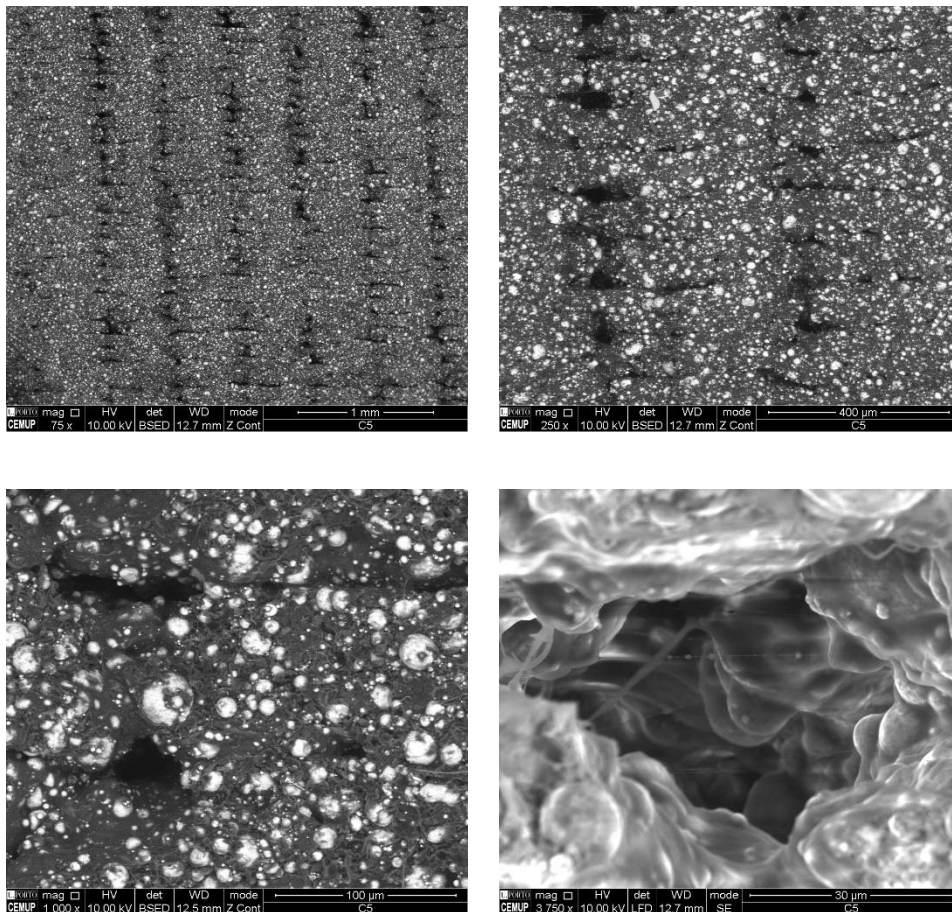


Figura 3.10 – Imagens SEM BSE da secção transversal do cilindro produzido a partir do filamento F01.

Os vazios observados na figura 3.10 estão presentes na região entre linhas, sendo que já era espectável devido à densidade de enchimento (*infill*) ser de 90%. Por outro lado, não houve variação da direção de impressão na conformação de cada camada, resultando em vazios presentes em a) e b), que correspondem aos defeitos em cada camada sobrepondo-se

segundo a altura do cilindro. Contudo, o facto de fator de extrusão ser de 1,05 fez com que houvesse compensação de material durante a conformação, resultando no contacto entre linhas adjacentes embora com ocorrência de defeitos.

Um estudo feito com ABS mostra que a percentagem volúmica dos vazios observados está diretamente relacionada com a velocidade de impressão das camadas [55]. O mesmo estudo revela ainda que o aumento da velocidade de impressão leva ao aumento da taxa de arrefecimento das camadas e à diminuição do módulo de Young da peça extrudida [53].

3.3.1. Eliminação do ligante e pré-sinterização

Os cilindros produzidos foram inseridos num forno de modo a avaliar se o ciclo térmico definido para o “debinding” (figura 3.11) permite a total remoção do ligante e compreender as variações dimensionais sofridas.

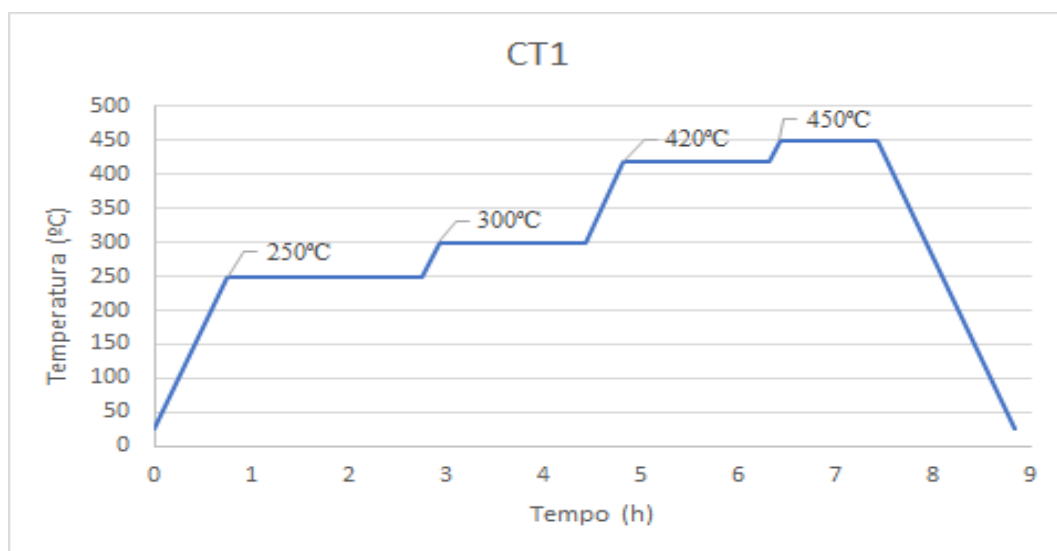


Figura 3.11 - Ciclo térmico para remoção do ligante.

O ciclo térmico CT1, realizado num forno com atmosfera de argon, é composto por 4 estágios de temperatura (250°C, 300°C, 420°C e 450°C) sendo que o aquecimento entre estágios foi de 5°C/min. e no final o arrefecimento foi efetuado dentro do forno. No total, o ciclo térmico tem duração de cerca de 9 horas. A tabela 3.4 mostra as diferenças dimensionais e mássicas dos cilindros antes e depois de serem submetidos ao ciclo térmico.

Tabela 3.4 - Alterações dimensionais e mássicas dos cilindros após CT1.

	Massa (g)		Altura (mm)		Diâmetro (mm)	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
Cilindro F01	0,571	0,440	4,94	4,80	10,01	9,40
	23%		2,8%		6,1%	

Apenas um dos cilindros (F01) manteve a sua forma após ser sujeito ao ciclo térmico, tendo sofrido uma perda de massa de 23% e contrações dimensionais de 2,8% e 6,1% em altura e diâmetro, respetivamente. De acordo com as imagens SEM, a maior contração em diâmetro já era expectável. O facto dos cilindros F02 e F03 se terem desfeito após o ciclo térmico, revela que este conduz à remoção total do ligante presente nos cilindros. Para colmatar este efeito fez-se um ajuste no ciclo térmico adicionando mais um estágio, o qual é designado de pré-sinterização. Este estágio fará com que tenha início a consolidação das partículas de pó, permitindo que os cilindros mantenham a sua forma. As figuras 3.12 e 3.13 mostram os novos ciclos térmicos, CT2 com atmosfera de argon e CT3 com atmosfera de azoto hidrogenado (93% N₂ e 7% H₂), com o último estágio de aquecimento a 650°C durante 2 horas e a 610°C durante 3 horas, respetivamente. O aquecimento manteve-se a 5°C/min e no final o arrefecimento foi efetuado dentro do forno. Na tabela 3.5 estão sumariadas as alterações de massa dos diferentes cilindros em função de cada tratamento térmico a que foram sujeitos. A perda de massa teórica foi calculada a partir das percentagens volúmicas de cada feedstock, conhecendo as densidades do alumínio e do ligante.

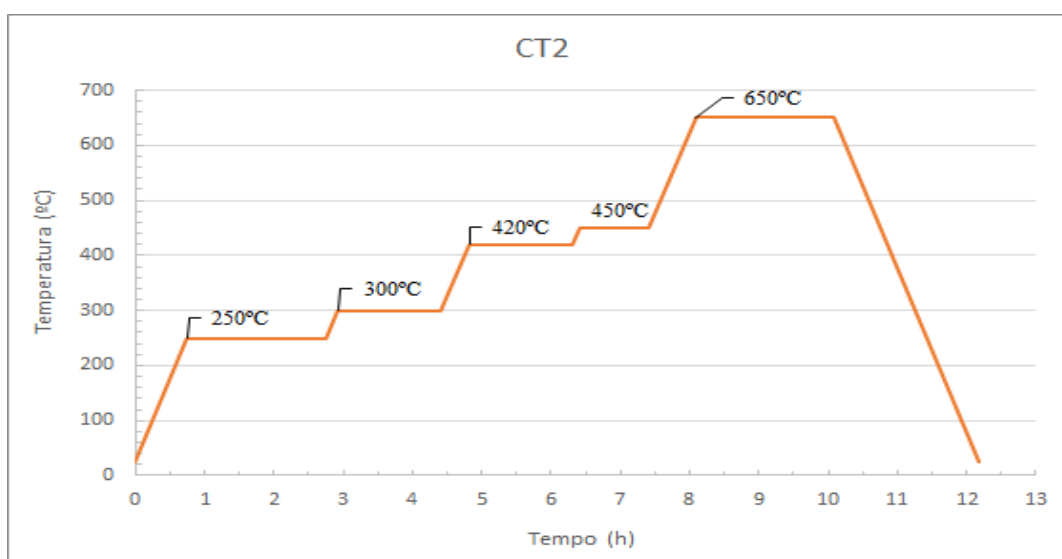


Figura 3.12 - Segundo ciclo térmico para remoção do ligante e consolidação da peça.

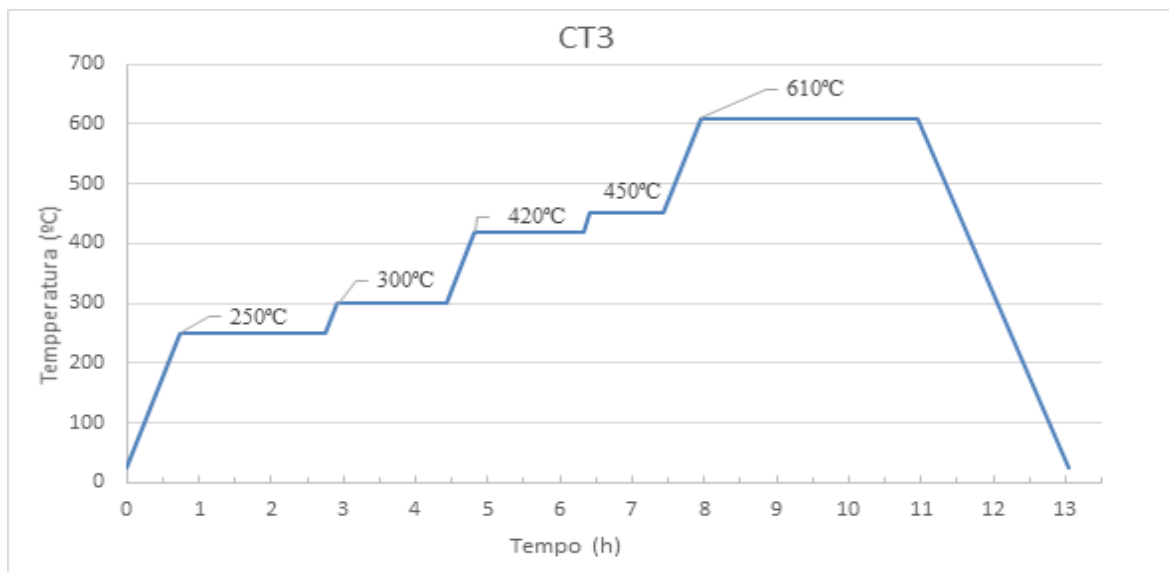


Figura 3.13 - Terceiro ciclo térmico para remoção do ligante e consolidação da peça.

Tabela 3.5 - Perda de massa após os diferentes ciclos térmicos.

Amostras	Tratamento Térmico	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de massa (%)	Perda de Massa Teórica (%)
F01	CT1*	0,57	0,44	23%	22%
	CT2*	0,49	0,37	24,5%	
	CT2**	0,68	0,50	26%	
	CT3	0,62	0,48	23%	
F02	CT2*	0,50	0,36	28%	19%
	CT2**	0,75	0,57	24%	
	CT3	0,68	0,51	25%	
F03	CT2*	0,65	0,49	24,6%	16%
	CT2**	0,70	0,53	24%	
	CT3	0,69	0,53	23%	

* Densidade de enchimento de 90%

** Densidade de enchimento de 100%

O segundo ciclo foi bem-sucedido relativamente à eliminação do material polimérico e à forma dos cilindros, não existindo cilindros desfeitos após o tratamento térmico. Apesar dos cilindros manterem a sua forma, como não estão totalmente sinterizados podem existir partículas de material metálico que se perderam no forno causando erros no cálculo da perda

de massa. Este erro pode ser visto na comparação das perdas de massa do cilindro F02 e F01 após estes serem submetidos ao ciclo térmico CT2* (tabela 3.5), o que não deveria acontecer pois o cilindro F02 tem mais carga metálica e menos material polimérico. A diferença dos valores indica que no cilindro F02 houve perdas de material metálico no interior do forno, resultantes de material que não ficou consolidado. Como as partículas não estão consolidadas, o transporte e manuseamento dos cilindros após serem sujeitos aos ciclos térmicos deve ser feito com cautela para que não haja mais desperdícios de material contribuindo para o erro associado às perdas de massa.

A partir da análise tomográfica dos cilindros foram observadas as alterações dimensionais sofridas durante ciclo térmico CT2* (figura 3.14).

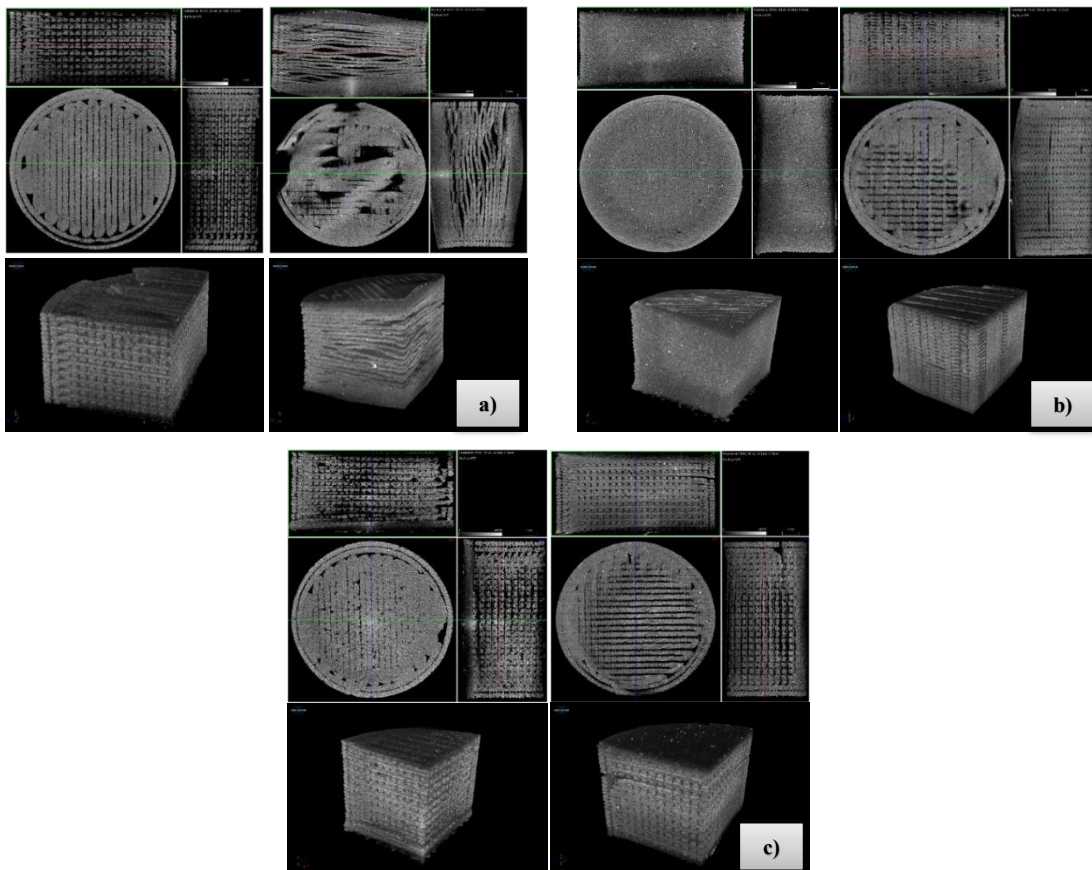


Figura 3.14 – Imagens de micro-CT dos cilindros: F01 (a), F02 (b) e F03 (c), antes (à esq.) e depois do ciclo térmico CT2* (à dta.).

O cilindro F01 revelou uma redução de massa de 25% após o segundo ciclo térmico, mas a remoção do material polimérico levou a que as camadas se separassem havendo um aumento da altura do mesmo (figura 3.14 (a)). Os cilindros F02 e F03 (figuras 3.14 (b) e (c)) mantiveram a forma cilíndrica e, portanto, comportaram-se como previsto após serem sujeitos ao segundo ciclo térmico (CT2). Nos cilindros F02 e F03 houve uma redução de massa de 28% e 24%, e uma redução de diâmetro de 5% e 2,1%, respetivamente.

No terceiro ciclo térmico (CT3), o último estágio de aquecimento foi feito à temperatura de 610°C durante 3 horas. Este ciclo térmico revela resultados idênticos aos ciclos anteriores com reduções de massa entre 23 e 25%. De notar que a etapa de sinterização não foi atingida em nenhum dos novos ciclos térmicos. Os cilindros não atingiram as contrações dimensionais esperadas como mostra a tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Alterações dimensionais após ciclos térmicos.

Amostras	Tratamento Térmico	Altura	Diâmetro
F01	CT2*	-7,5%	-0,2%
	CT2**	-1%	3%
	CT3	1%	0%
F02	CT2*	-0,3%	5%
	CT2**	-1%	-17%
	CT3	-3%	1%
F03	CT2*	0,2%	2,1%
	CT2**	1%	2%
	CT3	1%	0%

Em certos casos, como o cilindro F01 (CT2*) referido anteriormente, há um aumento das dimensões do cilindro após o ciclo térmico devido à degradação do material polimérico resultando no aparecimento de poros e defeitos causando a separação entre camadas [32]. Casos como este revelam que a consolidação das partículas da liga de alumínio AA7050 não é atingida apenas pela ação da temperatura, já que as temperaturas utilizadas deveriam ser suficientes para promover a sinterização ($> 75\% T_f$). Uma alternativa para se alcançar uma consolidação adequada das partículas de AA7050 será um novo ciclo térmico com recurso a

pressão isostática (HIP). O HIP deverá permitir consolidar as partículas metálicas, reduzindo assim as dimensões das peças por ação da pressão, diminuindo a porosidade e melhorando as propriedades mecânicas [35].

A expansão dimensional em altura observada nos cilindros F02 e F01 pode ainda ser um efeito da taxa de aquecimento utilizada durante o ciclo térmico. Os constituintes do ligante com baixo ponto de fusão serão os primeiros a ser volatilizados, deixando pequenos poros no começo do ciclo térmico. Se a difusão dos constituintes ligantes for mais baixa que a taxa de formação de gás devido à evaporação, serão desenvolvidas bolhas na superfície ou até separação de camadas para que haja libertação da pressão do interior da peça. Estes defeitos podem ser observados no cilindro F01 após ser sujeito ao ciclo térmico CT2 (figura 3.14) [32].

3.3.2. Estratégias de colocação do fio

A partir do filamento F02 procedeu-se à conformação de duas peças de forma cúbica. Estas peças foram conformadas utilizando os mesmos parâmetros de impressão, mas com diferentes estratégias de introdução do fio de NiTi de secção quadrada nas mesmas. A primeira com a colocação do fio após a conformação da peça, ou seja, em verde, e a outra durante a etapa de conformação com paragem do equipamento. As imagens de micro-CT da figura 3.15 evidenciam o contacto existente entre a matriz e o fio nas duas estratégias estudadas.

As duas estratégias estudadas revelam um bom contacto entre o fio de NiTi e a matriz metálica. Contudo, a colocação do fio durante o processo revelou dificuldades durante a etapa de conformação. A paragem do equipamento é inevitável nesta estratégia, portanto o operador poderá programar ou terá de supervisionar a peça durante o processo de conformação de modo a que, quando forem impressas as camadas adjacentes ao furo, haja paragem do equipamento. A primeira dificuldade surge na colocação do fio, que deve ficar seguro e estável no local designado. Após o equipamento retomar a atividade de conformação das restantes camadas, a peça poderá conformar camadas defeituosas por cima do fio de NiTi devido à sua instabilidade durante o processo. Outras dificuldades surgem no arrefecimento das camadas inferiores devido à paragem do equipamento, resultando em defeitos de adesão das camadas superiores após a retoma de atividade do equipamento.

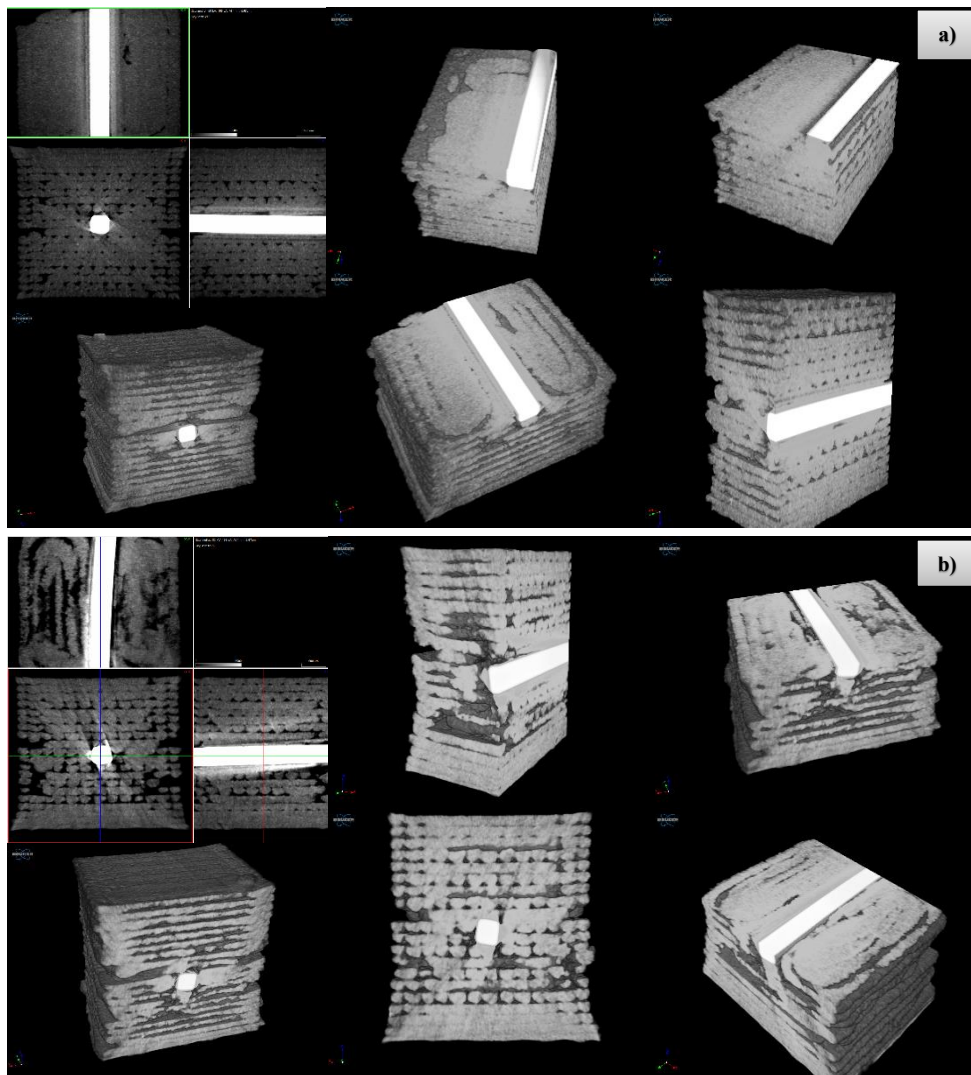


Figura 3.15 – Imagens de micro-CT em cubos com fio NiTi introduzido: a) após e b) durante o processo de conformação.

Tendo em conta os riscos associados à introdução do fio durante a conformação, esta estratégia não será a mais adequada pois pode comprometer a conformação das camadas superiores ao plano do fio NiTi introduzido, apesar do bom contacto entre o fio e a matriz metálica. A estratégia de introdução do fio à posteriori será a mais adequada, contudo o fio poderá danificar as camadas em contacto durante a sua introdução. Isto pode provocar falhas do contacto da matriz com o fio que se irão agravar após a eliminação de ligante. Se o processo de sinterização fosse atingido, estas falhas seriam anuladas devido à contração da matriz metálica.

3.3.3. Produção de Cubo e Cilindro com fio inserido à posteriori

Após a otimização do ciclo térmico procedeu-se ao fabrico de duas geometrias a partir do filamento F01 (figura 3.16): uma cúbica com um furo transversal e um cilindro com furo de topo. O cubo e o cilindro foram produzidos com os parâmetros otimizados referidos no capítulo 2, à temperatura ambiente de 19,7°C e humidade relativa de 71%. O cubo foi produzido com dimensões de 10x10 mm com padrão retilíneo e o cilindro com 5 mm de altura e 10 mm de diâmetro com padrão em espiral. Os dois objetos contêm um furo de 0,5 mm de diâmetro onde, depois da sua conformação, foi inserido o fio de NiTi de secção circular. Posteriormente, as peças foram sujeitas ao ciclo térmico CT2 para se proceder à eliminação do ligante e pré-sinterização (figura 3.17).

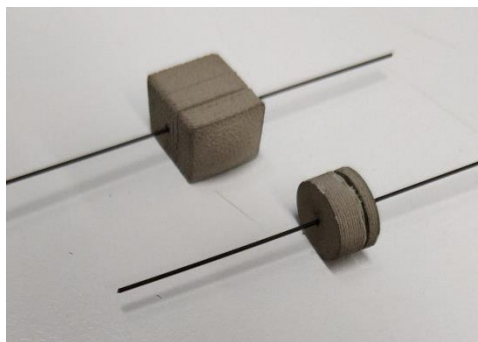


Figura 3.16 - Cubo e cilindro após serem sujeitos ao ciclo térmico CT2.

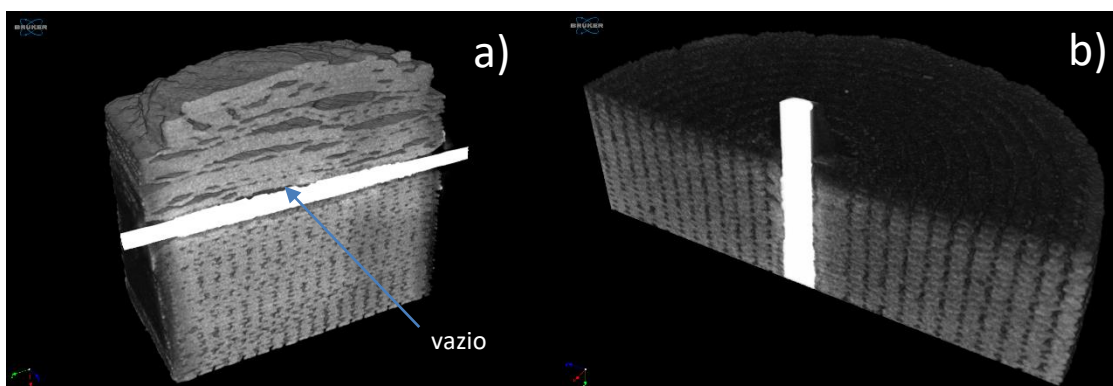


Figura 3.17 - Imagens de micro-CT: a) cubo e b) cilindro com fio NiTi introduzido após o processo de conformação.

As imagens micro-CT da figura 3.17 evidenciam o contacto entre o fio e a matriz do cubo e cilindro conformados. O contacto entre o fio e o cubo conformado com padrão retilíneo (figura 3.17 (a)) revela vazios entre o fio e a matriz provenientes da separação e defeitos nas camadas superiores resultantes do ciclo térmico a que a peça foi submetida. A utilização da geometria cilíndrica conformada com padrão em espiral aparenta ser mais vantajosa e foi a estratégia selecionada na conformação de peças sujeitas aos ensaios de adesão. De acordo com a imagem da figura 3.17 (b) existe um contacto contínuo entre o fio de secção circular NiTi e a matriz de AA7050, não existindo defeitos perceptíveis entre o fio e a matriz metálica após o ciclo térmico.

Apesar dos defeitos e falhas de contacto presentes no cubo, a estratégia retilínea com fio de secção quadrada (figura 3.15 (a)) apresenta 4 áreas de contacto ao longo do fio, enquanto que na estratégia em espiral e com fio de secção circular há apenas 3 zonas de contacto entre o fio e as paredes da matriz metálica (Apêndice A). Por ser mais adequada, a estratégia retilínea para conformação de cubos com fio de secção quadrada introduzido à posteriori foi utilizada para a produção do provete de fadiga.

3.3.4. Adesão entre o fio NiTi e a matriz metálica

As peças cilíndricas testadas foram conformadas segundo os parâmetros do capítulo 2 (padrão em espiral) com o filamento F02 e o fio foi introduzido após a conformação da peça. A contração durante o ciclo térmico CT2 e CT3 deverá ser suficiente para assegurar a adesão entre o fio NiTi de secção circular e a matriz metálica, de modo a que fiquem perfeitamente solidários. A adesão entre fio e matriz foi avaliada através de um teste de tração adaptado (figura 3.18). Apenas 4 cilindros foram testados. A força requerida para arrancar o fio (*pull-off test*) foi medida (F). Conhecendo a força F, a tensão de corte (τ) pode ser obtida através da equação:

$$\tau = \frac{F}{\pi \cdot D \cdot h}$$

onde, D e h são o diâmetro do fio e a altura da peça respetivamente.

Os resultados da tabela 3.7 mostram que os valores de tensão de corte são superiores nos cilindros submetidos ao terceiro ciclo térmico (CT3), o que indica que este ciclo térmico é mais eficaz na consolidação de partículas do que o ciclo CT2.



Figura 3.18 - Teste de tração adaptado para avaliação da adesão entre fio e matriz.

Tabela 3.7 – Tensão de corte obtida através do ensaio de tração adaptado.

		Tensão de Corte (Pa)
F02	CT3	5,9E+05
		9,5E+05
		6,2E+05
	CT2*	1,8E+05

Ao arrancar o fio, parte do material da matriz fica agarrada ao NiTi como se pode observar na figura 3.19, o que indica uma boa adesão entre ambos. Como os ciclos térmicos CT2 e CT3 foram realizados em atmosferas diferentes, o material correspondente à matriz de AA7050 apresenta um aspeto ligeiramente diferente.

Nos quatro ensaios mecânicos realizados, as tensões de tração não foram suficientes para que houvesse separação do fio da matriz metálica. Como não foi atingida a sinterização do material metálico, as tensões a que a peça foi sujeita foram suficientes para que houvesse fratura no interior da matriz (liga de alumínio). Deste modo, não foi possível quantificar a adesão entre o fio de NiTi e a matriz de AA7050.

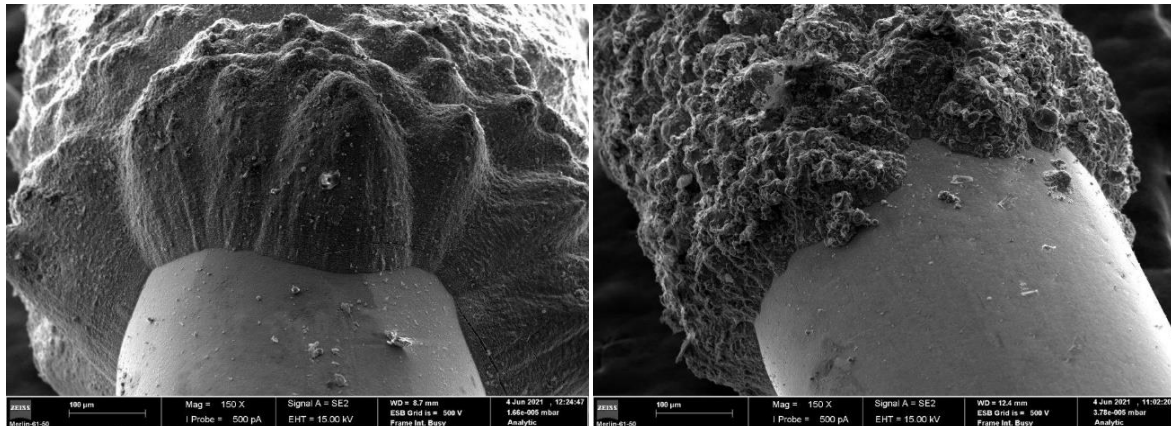


Figura 3.19 - Imagens SEM da zona do fio correspondente ao interior dos cilindros: (a) F02 (CT2*) e (b) F03 (CT3) após teste de adesão.

3.4. Provete de fadiga da liga AA7050

Procedeu-se à produção do provete de fadiga de acordo com os parâmetros de impressão definidos no capítulo 2, com padrão retilíneo, dimensões de 45x43,2x2 mm, furo de 1 mm de diâmetro para inserção do fio de NiTi e entalhe com 16,125 mm de comprimento. O fio de NiTi foi inserido após a conformação da peça (em verde) por FFF, visto não existir vantagem perante a outra estratégia referida anteriormente. O provete de fadiga com o fio de NiTi introduzido à posteriori pode ser observado na figura 3.20

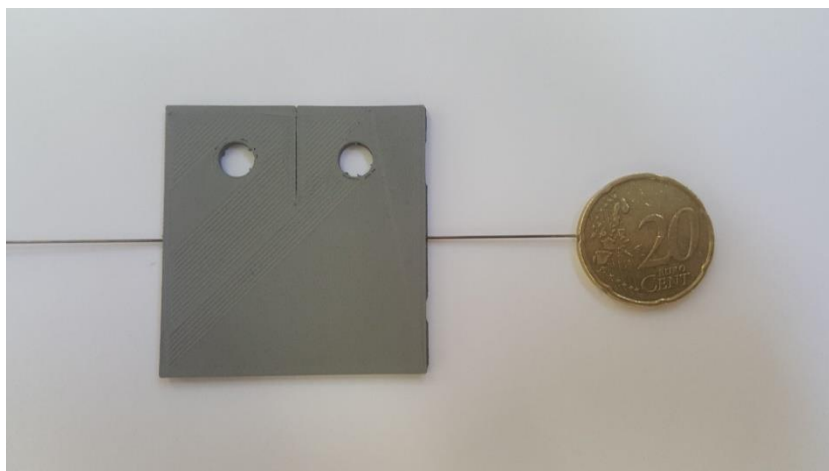


Figura 3.20 - Provete de fadiga da liga AA7050 com fio NiTi introduzido à posteriori.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a introdução de um fio de NiTi num provete da liga AA7050, de modo a que o fio e o provete ficassem solidários. Para tal, provetes da liga AA7050 foram produzidos através do processo aditivo Fused Filament Fabrication (FFF), a partir de feedstocks compostos por pós da liga AA7050 (55, 60 e 65 %vol.) e os constituintes ligante (M1, TPE e DIDP). Contudo, não foi obtida a total densificação da peça, pois a sinterização das partículas não foi bem-sucedida.

Os filamentos, produzidos através da extrusão de cada feedstock, mostraram-se capazes de ser utilizados neste processo. A análise por microscopia eletrónica de varrimento indica uma boa homogeneidade dos filamentos; no entanto, estes são bastante frágeis à temperatura ambiente, o que requer um manuseamento cuidado de modo a não fraturar os filamentos, mantendo a continuidade de extrusão de material durante o processo de conformação por FFF. O filamento mais frágil foi o F03, como era de esperar, pois este tem maior valor de carga metálica. Devido à dificuldade em manter o processo de conformação contínuo com o filamento F03, optou-se por utilizar o filamento F02 para conformar as peças cilíndricas para posteriormente avaliar a adesão entre o fio de NiTi e a matriz metálica.

Após otimização do processo, pequenos cilindros conformados por FFF foram submetidos a ciclos térmicos diferentes. O primeiro ciclo térmico (CT1), apesar de eliminar maior parte do ligante, não é suficiente para que ocorra consolidação das partículas mantendo a forma inicial. A introdução do estágio de “pré-sinterização” nos novos ciclos térmicos (CT2 e CT3) revelou-se capaz de eliminar o ligante e manter a forma do cilindro. Contudo, a comparação dos valores de perda de massa real e teórica mostra que existem perdas de material metálico, o que indica que as partículas metálicas não atingiram a consolidação desejável durante a etapa de pré-sinterização. Durante os ciclos térmicos, a utilização de menores taxas de aquecimento poderá ter vantagens na consolidação das partículas metálicas, reduzindo o risco de ocorrência de defeitos e de separação de camadas durante o ciclo térmico.

A introdução do fio de NiTi resultou em defeitos no material nas duas estratégias analisadas (introdução durante e após conformação da peça). Apesar de existir um bom contacto entre o fio de NiTi e a matriz metálica em ambas as estratégias, a introdução do fio após a conformação da peça revelou-se a estratégia com menor risco de danificar a peça.

Devido à inexistência de defeitos e ao contacto linear contínuo entre o fio e a matriz metálica do cilindro (padrão em espiral), esta estratégia foi utilizada nos ensaios de adesão por ser mais vantajosa quando comparada à estratégia de contacto entre o fio e o cubo (padrão retilíneo) onde são visíveis falhas de contacto ao longo do fio.

O ensaio de tração adaptado revelou que as tensões aplicadas não eram suficientes para que houvesse separação do fio NiTi da peça metálica de AA7050, pois antes disso ocorria fratura da matriz. Estes resultados indicam uma boa adesão entre o fio de NiTi e a liga de alumínio, mas a deficiente consolidação das partículas da matriz não permitiu quantificar a adesão, já que ocorria fratura do provete antes do fio ser arrancado. Embora não tenha sido obtida a densificação esperada, os valores de tensão de corte mostram que o ciclo térmico CT3 foi mais eficaz na consolidação das partículas.

Trabalho Futuro

Otimização das várias etapas (processo iterativo) de modo a diminuir a dimensão dos vazios (em verde) observados na região de contacto entre linhas adjacentes, originando peças com maior densificação.

A diminuição da taxa de aquecimento nos ciclos térmicos deve ser alvo de estudo com o intuito de tornar mais eficazes os processos de eliminação de ligante e pré-sinterização, reduzindo os defeitos e perdas de material por desintegração da peça devido à falta de coesão entre as partículas metálicas.

A possibilidade de utilização de pressão isostática a quente (HIP) deve ser considerada, de forma a obter peças totalmente densificadas.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ISO/ASTM 52900:2018(em), Additive manufacturing - General principles - Terminology, 2018, 2018.
- [2] C. M. Giordano, E. De Senzi Zancul, and V. Picanço Rodrigues, “Análise dos custos da produção por manufatura aditiva em comparação a métodos convencionais”, *Rev. Produção Online*, vol. 16, no. 2, p. 499, 2016, doi: 10.14488/1676-1901.v16i2.1963.
- [3] A. Busachi, J. Erkoyuncu, P. Colegrove, F. Martina, C. Watts, and R. Drake, “A review of Additive Manufacturing technology and Cost Estimation techniques for the defence sector”, *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 117–128, 2017, doi: 10.1016/j.cirpj.2017.07.001.
- [4] B. Berman, “3-D printing: The new industrial revolution”, *Bus. Horiz.*, vol. 55, no. 2, pp. 155–162, 2012, doi: 10.1016/j.bushor.2011.11.003.
- [5] S. Ford and M. Despeisse, “Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges”, *J. Clean. Prod.*, vol. 137, pp. 1573–1587, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.150.
- [6] N. Hopkinson and P. Dickens, “Analysis of rapid manufacturing - Using layer manufacturing processes for production”, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 217, pp. 31–40, 2003, doi: 10.1243/095440603762554596.
- [7] N. Guo and M. C. Leu, “Additive manufacturing: Technology, applications and research needs”, *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2013, doi: 10.1007/s11465-013-0248-8.
- [8] S. M. Yusuf, S. Cutler, and N. Gao, “Review : The Impact of Metal Additive”, *Metals*, 2019.
- [9] S. G. Sarvankar and S. N. Yewale, “Additive Manufacturing in Automobile Industry”, *International Journal of Research in Aeronautical and Mechanical Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. 1–10, 2019.
- [10] C. Li, D. Pisignano, Y. Zhao, and J. Xue, “Advances in Medical Applications of Additive Manufacturing”, *Engineering*, vol. 6, no. 11, pp. 1222–1231, 2020, doi: 10.1016/j.eng.2020.02.018.
- [11] S. Galjaard, S. Hofman, N. Perry and S. Ren, “Optimizing Structural Building Elements in Metal by using Additive Manufacturing”, *Proceedings of the International Association for Shell and Spatial Structures*, 2015.

- [12] C. Dordlofva and P. Törlind, “Qualification challenges with additive manufacturing in space applications”, *Proc. 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 2699–2712, 2020.
- [13] C.A. Giffi, B. Gangula, and P. Illinda, “3D opportunity in the automotive industry”, *Deloitte Univ. Press*, 2014.
- [14] Scott Scrump, “Apparatus for production of three-dimensional objects”, US Patent 5121329, 1992
- [15] S. C. Danforth and M. et al. Agarwala, “Solid Freeform Fabrication Methods”, US Patent 5738817, 1998.
- [16] C. Kukla, J. Gonzalez-gutierrez, S. Cano, and S. Hampel, “Fused Filament Fabrication (FFF) of PIM Feedstocks”, *Proc. VI Congr. Nac. Pulvimetalurgia y I Congr. Iberoam. Pulvimetalurgia*, 2017.
- [17] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, “Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing”, *Addit. Manuf. Technol. Rapid Prototyp. to Direct Digit. Manuf.*, pp. 1–459, 2010, doi: 10.1007/978-1-4419-1120-9.
- [18] P. Singh, V. K. Balla, A. Tofangchi, S. V. Atre, and K. H. Kate, “Printability studies of Ti-6Al-4V by metal fused filament fabrication (MF3)”, *Int. J. Refract. Met. Hard Materials*, vol. 91, 2020, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105249.
- [19] T. Kurose *et al.*, “Influence of the layer directions on the properties of 316l stainless steel parts fabricated through fused deposition of metals”, *Materials*, vol. 13, 2020, doi: 10.3390/ma13112493.
- [20] E. García Plaza, P. J. Núñez López, M. Á. Caminero Torija, and J. M. Chacón Muñoz, “Analysis of PLA geometric properties processed by FFF additive manufacturing: Effects of process parameters and plate-extruder precision motion”, *Polymers*, vol. 11, no. 10, 2019, doi: 10.3390/polym11101581.
- [21] C. Quinard, T. Barriere, and J. C. Gelin, “Development and property identification of 316L stainless steel feedstock for PIM and μ PIM”, *Powder Technol.*, vol. 190, pp. 123–128, 2009, doi: 10.1016/j.powtec.2008.04.044.
- [22] L. Merz, S. Rath, V. Piottter, R. Ruprecht, J. Ritzhaupt-Kleissl, and J. Hausselet, “Feedstock development for micro powder injection molding”, *Microsyst. Technol.*, vol. 8, pp. 129–132, 2002, doi: 10.1007/s00542-002-0166-x.
- [23] J. V. Ecker, K. Dobrezberger, J. Gonzalez-Gutierrez, M. Spoerk, C. Gierl-Mayer, and

- H. Danninger, “Additive Manufacturing of Steel and Copper Using Fused Layer Modelling: Material and Process Development”, *Powder Metall. Prog.*, vol. 19, pp. 63–81, 2020, doi: 10.1515/pmp-2019-0007.
- [24] F. R. Cruz, “Additive Manufacturing and Copper”, Universidade de Coimbra, 2019.
- [25] F. J. S. Cerejo, “Development of filaments for 3D printing of steel parts”, Universidade de Coimbra, 2018.
- [26] K. Rane and M. Strano, “A comprehensive review of extrusion-based additive manufacturing processes for rapid production of metallic and ceramic parts”, *Adv. Manuf.*, vol. 7, pp. 155–173, 2019, doi: 10.1007/s40436-019-00253-6.
- [27] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota, and C. Holzer, “Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives”, *Materials*, vol. 11, 2018, doi: 10.3390/ma11050840.
- [28] D. Nötzel, R. Eickhoff, and T. Hanemann, “Fused filament fabrication of small ceramic components”, *Materials*, vol. 11, 2018, doi: 10.3390/ma11081463.
- [29] C. Kukla, I. Duretek, S. Schuschnigg, J. Gonzalez-Gutierrez, and C. Holzer, “Properties for PIM feedstocks used in fused filament fabrication”, *World PM 2016 Congr. Exhib.*, no. November, 2016.
- [30] R. K. Enneti, S. J. Park, R. M. German, and S. V. Atre, “Review: Thermal debinding process in particulate materials processing”, *Mater. Manuf. Process.*, vol. 27, 2012, doi: 10.1080/10426914.2011.560233.
- [31] J. Gonzalez-Gutierrez, G. Beulke, and I. Emri, “Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts”, *Some Crit. Issues Inject. Molding*, 2012, doi: 10.5772/38070.
- [32] K. S. Hwang and T. H. Tsou, “Thermal debinding of powder injection molded parts: Observations and mechanisms”, *Metall. Trans. A*, vol. 23, pp. 2775–2782, 1992, doi: 10.1007/BF02651756.
- [33] H. Lu *et al.*, “Effect of AlN powders on the debinding and sintering behavior, and thermal conductivity of injection molded AlN ceramics”, *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 23890–23894, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.183.
- [34] Y. Thompson, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Kukla, and P. Felfer, “Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additive manufacturing method of 316L stainless steel,” *Addit. Manuf.*, vol. 30, 2019.

- [35] Y. Wang, L. Zhang, X. Li, and Z. Yan, “On hot isostatic pressing sintering of fused filament fabricated 316L stainless steel – Evaluation of microstructure, porosity, and tensile properties,” *Mater. Lett.*, vol. 296, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.129854.
- [36] F. M. F. Nascimento, “Processamento por Fricção Linear - Caracterização e análise de ligas de alumínio processadas AA5083-O e AA7022-T6,” *Inst. Super. Técnico Lisboa*, 2007.
- [37] M. Silva, “Detecção da propagação de fendas”, Universidade de Coimbra, 2018.
- [38] J. R. Davis, “Light Metals and Alloys-Aluminum and Aluminum Alloys”, *Alloy Underst. Basics*, 2001.
- [39] The Aluminium Association, “International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys”, *Alum. Assoc. Arlington, Virginia*, 2015.
- [40] W. F. Smith and J. Hashemi, “Fundamentos da engenharia e Ciência dos materiais”, 2012.
- [41] J. Yu and X. Li, “Modelling of the precipitated phases and properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys”, *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 32, 2011, doi: 10.1007/s11669-011-9911-0.
- [42] T. Dursun and C. Soutis, “Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys”, *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 862–871, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.12.002.
- [43] P. Wang, H. C. Li, K. G. Prashanth, J. Eckert, and S. Scudino, “Selective laser melting of Al-Zn-Mg-Cu: Heat treatment, microstructure and mechanical properties”, *J. Alloys Compd.*, vol. 707, pp. 287–290, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.210.
- [44] T. Ferreira, “Microinjection moulding of Austenitic Stainless Steel Reinforced With Carbon Nanotubes”, Universidade de Coimbra, 2018.
- [45] D.C. Lagoudas, "Shape Memory Alloys: Modeling Engineering Applications", Springer, 2006.
- [46] Z. Y. Liu, T. B. Sercombe, and G. B. Schaffer, “Metal injection moulding of aluminium alloy 6061 with tin”, *Powder Metall.*, vol. 51, pp. 78–83, 2008, doi: 10.1179/174329008X284859.
- [47] B. S. Zlatkov *et al.*, “Recent advances in PIM technology I”, *Sci. Sinter.*, vol. 40, pp. 79–88, 2008, doi: 10.2298/SOS0801079Z.
- [48] H. Abdoos, H. Khorsand, and A. A. Yousefi, “Torque rheometry and rheological

- analysis of powder–polymer mixture for aluminum powder injection molding”, *Iran. Polym. J.*, vol. 23, pp. 745–755, 2014, doi: 10.1007/s13726-014-0268-1.
- [49] M. Sahli and J. C. Gelin, “Development of a feedstock formulation based on polypropylene for micro-powder soft embossing process of 316L stainless steel micro-channel part”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 69, pp. 2139–2148, 2013, doi: 10.1007/s00170-013-5170-z.
- [50] F. Cerejo, D. Gatões, M. T. Vieira, “Optimization of metallic powder filaments for additive manufacturing extrusion (MEX)”, 2021, doi: 10.21203/rs.3.rs-168766/v1.
- [51] S. . Khan, J.G; Dalu, R.S; Gadekar, “Defects in Extrusion Process and Their”, *Int. J. Mech. Eng. Robot. Res.*, vol. 3, 2014.
- [52] J. Gonzalez-Gutierrez, R. Guráñ, M. Spoerk, C. Holzer, D. Godec, and C. Kukla, “3D printing conditions determination for feedstock used in fused filament fabrication (FFF) of 17-4PH stainless steel parts”, *Metalurgija*, vol. 57, pp. 117–120, 2018.
- [53] P. Carreira, F. Cerejo, N. Alves, and M. T. Vieira, “In search of the optimal conditions to process shape memory alloys (NiTi) using fused filament fabrication (FFF)”, *Materials*, vol. 13, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/ma13214718.
- [54] G. Fu, N. H. Loh, S. B. Tor, B. Y. Tay, Y. Murakoshi, and R. Maeda, “Injection molding, debinding and sintering of 316L stainless steel microstructures”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 81, pp. 495–500, 2005, doi: 10.1007/s00339-005-3273-6.
- [55] R. Quelho de Macedo, R. T. L. Ferreira, and K. Jayachandran, “Determination of mechanical properties of FFF 3D printed material by assessing void volume fraction, cooling rate and residual thermal stresses”, *Rapid Prototyp. J.*, vol. 25, pp. 1661–1683, 2019, doi: 10.1108/RPJ-08-2018-0192.

APÊNDICE A – EQUIPAMENTOS

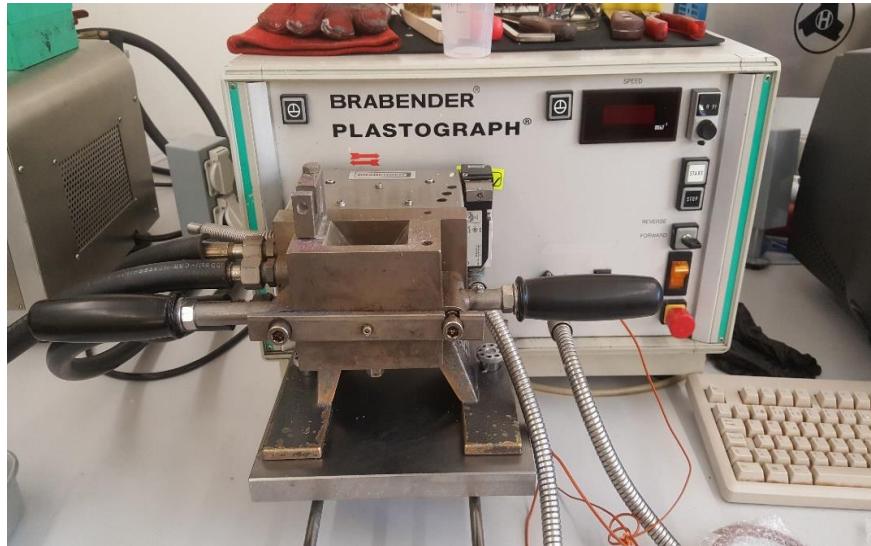


Figura A.1 – Misturadora Brabender.

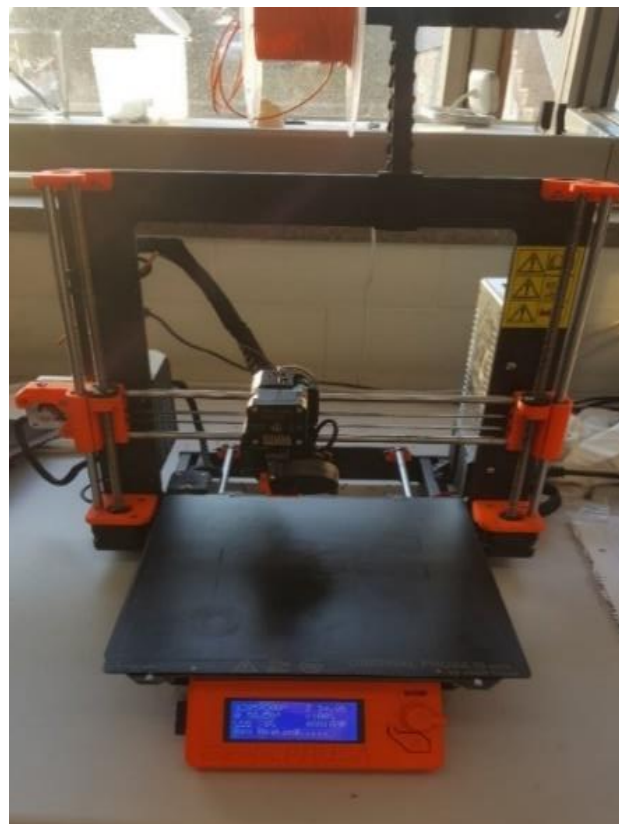


Figura A.4 - Equipamento de impressão 3D Prusa i3 MK3.

APÊNDICE B – IMAGENS MICRO-CT

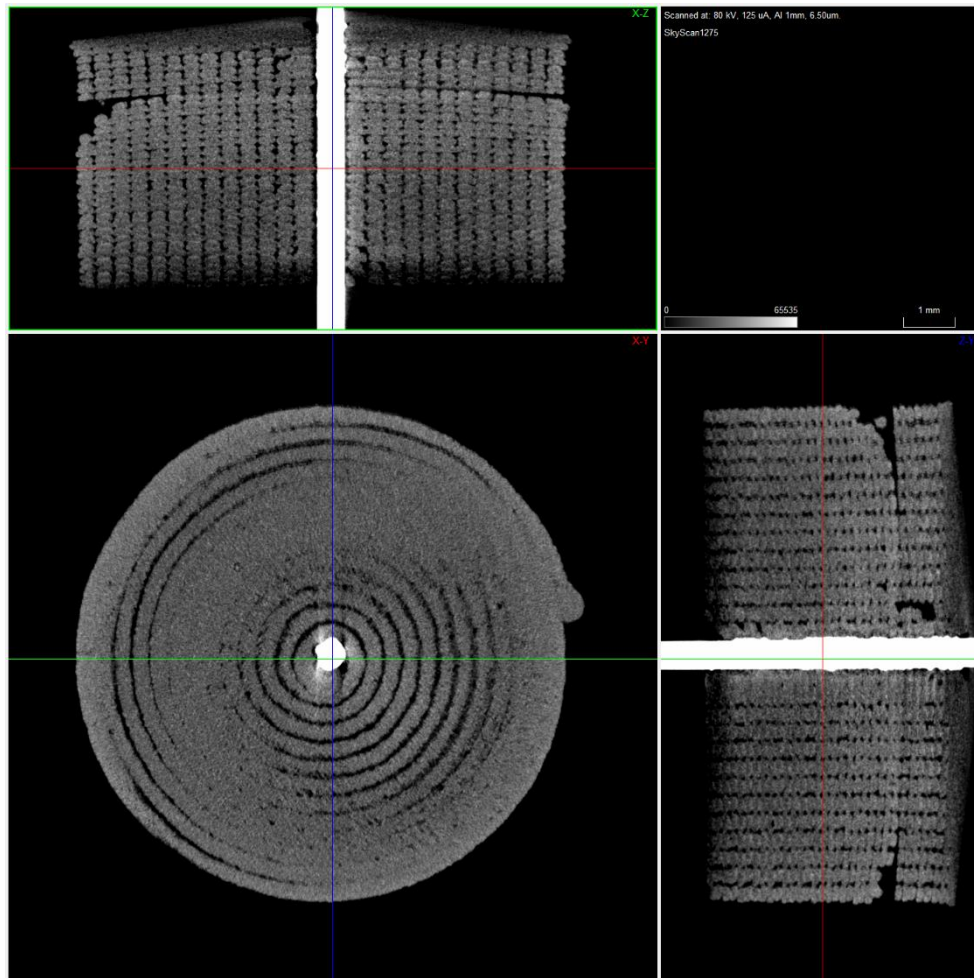


Figura B.1 - Imagens de micro-CT do cilindro com fio NiTi introduzido após o processo de conformação.