



Avaliação da impressão 3D na produção
de componentes de titânio

Bruno Summavielle

UMinho | 2021

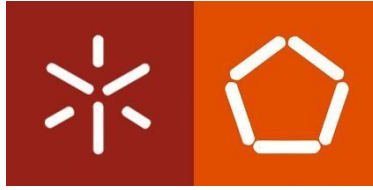


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Miguel Domingues Summavielle

**Avaliação da impressão 3D na
produção de componentes de titânio**

Dezembro, 2021



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Bruno Miguel Domingues Summavielle

Avaliação da impressão 3D na produção de componentes de titânio

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre
em Engenharia de Materiais

Orientadoras:

Professora Olga Machado Sousa Carneiro

Professora Ana Maria Pires Pinto

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença [abaixo](#) indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho:



Atribuição
CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

As limitações impostas devidas á pandemia trouxeram dificuldades consideráveis para a realização deste trabalho. Estas apenas foram superadas, mesmo que não na sua totalidade, devido a ajuda e orientação que me foi dada. Gostaria desta forma de deixar nesta secção os meus agradecimentos às pessoas sem as quais este trabalho não teria sido possível.

Á Professora Olga Machado Sousa Carneiro, orientadora científica desta tese, á Professora Ana Maria Pires Pinto, orientadora científica desta tese, e á Professora Alexandra Manuel Vieira Cruz Pinto Alves, gostaria de expressar o meu mais honesto agradecimento. A assistência na visualização de como realizar este trabalho, a disponibilidade de ajudar em qualquer etapa e o conhecimento que me foi transmitido, foram todos aspetos importantes sem os quais nunca teria sido possível chegar tão longe. Da mesma forma, agradeço por toda a amizade e respeito que me foi dado, sempre presentes durante a discussão das várias etapas deste trabalho. Foi um privilégio e uma alegria ter a oportunidade de trabalhar tão perto com três das melhores Professoras que alguma vez tive.

Ao Professor Alexandre Manuel Teixeira Barros Ferreira Silva, agradeço por a sua disponibilidade em partilhar conhecimento científico crucial ao desenvolvimento deste trabalho, bem como por a instrução na operação do equipamento de impressão.

Gostaria também de agradecer aos Técnicos do Departamento de Engenharia Mecânica e do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, em especial a Francisco Mateus Ribeiro, João Paulo Gomes Peixoto, Manuel Fernando Martins Escourido e Miguel Augusto Freitas Abreu, por a instrução, ajuda e simpatia oferecida durante o trabalho laboratorial.

Ao meu colega universitário Miguel Ângelo Gonçalves da Rocha agradeço por o apoio e a amizade, estando sempre pronto para ajudar quando necessário.

Agradeço a minha família por toda a motivação e apoio que me foi dado ao longo do meu percurso académico. Agradeço especialmente a minha mãe, Paula Alexandra Ferreira de Sousa Domingues Summavielle, e ao meu pai, Luís Cabral de Almeida

Summavielle, por estarem sempre ao meu lado, apoiando-me ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

O uso de FFF (Fused Filament Fabrication) como uma tecnologia de manufatura aditiva permite obter componentes de elevado detalhe e complexidade geométrica. FFF pode ser utilizada para a produção de componentes metálicos, utilizando equipamento mais acessível que outras técnicas de manufatura aditiva. Através da produção de filamentos compostos por uma mistura, também chamada de *feedstock*, do material metálico e um ligante polimérico, é possível produzir uma peça através de uma impressora 3D convencional. Entre os vários materiais metálicos que podem ser processados por esta tecnologia, o Ti possui as propriedades ideais para a produção de muitos dos componentes que requerem este alto nível de detalhe, imprescindível para garantir o alto nível de qualidade esperado.

Este trabalho foi efetuado com o intuito de estudar o potencial de um ligante adequado ao processamento de componentes de Ti por FFF, alterando a sua composição se necessário. Após uma revisão da literatura sobre este tópico, foi efetuada a escolha de um ligante, utilizando-o para a produção de feedstocks. Este foi de seguida utilizado para a produzir filamentos adequados para a impressão 3D de amostras. Os filamentos foram caracterizados face ao seu teor volúmico em Ti, bem como a sua homogeneidade. Foram ainda realizados ensaios de DTA/TGA de forma a estabelecer o ciclo térmico de remoção do ligante. Utilizando os filamentos, foram efetuadas várias tentativas de impressão, no entanto nenhuma foi capaz de produzir uma amostra adequada.

Embora não tenha sido possível efetuar a produção de uma amostra através FFF, os resultados obtidos ao longo deste trabalho sugerem que a utilização do EVA utilizado neste trabalho como ligante para a produção de componentes de Ti por FFF tem elevado potencial, e deve ser estudada com maior detalhe em estudos futuros.

Palavras-Chave: Extrusão, FFF, Ligante, Titânio

Abstract

FFF (Fused Filament Fabrication) is a type of additive manufacturing technology that allows for the production of highly complex and detailed components. This technology can be used to produce metallic components by utilizing equipment that is more accessible compared to other one used in other additive manufacturing technologies. Through the production of filaments composed by a mixture, also referred to as the *feedstock*, of the metallic material and a polymeric binder, it is possible to produce a component through a conventional 3D printer. Between the many metallic materials that can be processed through FFF, Ti stands as a material with ideal properties for the production of many of the components that require such a high level of detail, essential in assuring the high level of quality that is expected.

The purpose of this work is the development of a binder fit for processing Ti components through FFF. After a literature survey on the subject, a binder was chosen, using it for the production of feedstock. The feedstocks was then used to produce filaments for production of samples through 3D printing. The filaments were characterized in regard to their volumetric ratio in Ti, as well as their homogeneity. DTA/TGA tests were also conducted, in order to establish the thermal cycle for the removal of the binder. Many printing attempts were made using the filaments, however none of them was capable of producing a proper sample.

Although it wasn't possible to produce a sample through FFF, the results of this work suggest that using EVA as a binder for the production of Ti components through FFF has potential and should be further studied in future.

Keywords: Binder, Extrusion, FFF, Titanium

Siglas

CAD – Computer-Aided Design

DEP – Directed Energy Deposition

EVA – Acetato-Vinilo de Etileno

FFF – Fused Filament Fabrication

HDPE – Polietileno de alta densidade

MA – Manufatura Aditiva

MFI – Melt Flow Index

SA – Ácido esteárico

SLM – Selective Laser Melting

SLS – Selective Laser Sintering

STL– Standard Tessellation Language

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	iv
Abstract	v
Siglas	vi
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	x
1. Introdução	1
2. Estado de Arte	3
2.1 Revisão Teórica de Manufatura Aditiva.....	3
2.2 Processamento de componentes de Titânio através de FFF	7
3. Materiais e Métodos	13
3.1 Materiais	13
3.2 Métodos.....	16
3.2.1 Etapas do Processo	16
3.2.2 Produção de Filamentos	17
3.2.3 Impressão 3D	20
3.2.4 Remoção do ligante	22
3.2.5 Sinterização	24
3.3 Ensaio de Caracterização.....	24
3.3.1 Análise Microestrutural.....	24
4. Resultados e Discussão.....	26
4.1 Feedstocks e Filamentos	26
4.2 Impressão 3D de Amostras	35
4.3 Remoção do Ligante.....	39

5. Conclusões.....	44
6. Propostas para Trabalhos Futuros.....	45
6.1 Estado do Trabalho	45
6.2 Propostas para Trabalhos	46
6.2.1 Propostas sem alteração do ligante.....	46
Referências.....	48

Índice de Figuras

Figura 2.1: Representação esquemática do processo FFF, [1]	5
Figura 3.1: Equações utilizadas para o cálculo do MFI e da estimativa da viscosidade do EVA.....	14
Figura 3.2: Variação do MFI do EVA com a temperatura	15
Figura 3.3: Variação da viscosidade do EVA com a temperatura.....	15
Figura 3.4: Diagrama do planeamento de etapas para o processamento de metais por FFF.....	16
Figura 3.5: Extrusora utilizada para a mistura de <i>feedstocks</i> e extrusão de filamentos.	19
Figura 3.6: Reómetro utilizado para a extrusão secundária do 4º e 5º filamentos	19
Figura 3.7: Impressora utilizada para efetuar a impressão de amostras.....	20
Figura 3.8: Equações utilizadas para o cálculo da estimativa da massa de EVA presente em cada amostra do 4º filamento.....	25
Figura 4.1: Imagens de microscopia óptica do 2º filamento e teor médio de Ti (% vol) associado: Amostras a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.....	29
Figura 4.2: Esquema do procedimento efetuado para a extrusão secundária do 4º e 5º filamentos utilizando um reómetro capilar.....	32
Figura 4.3: Imagens de microscopia óptica do 4º filamento e teor médio do Ti (Vol	34
Figura 4.4: Curvas de DTA/TGA para os diferentes ciclos térmicos (Peso)	41
Figura 4.5: Curvas de DTA/TGA para os diferentes ciclos térmicos (Fluxo de Calor).....	41
Figura 4.6: Imagem da amostra do 2º filamento prensada após a remoção do ligante.	43
Figura 4.7: Imagem de microscopia óptica da secção transversal de uma amostra prensada do 2º filamento.....	43
Figura 6.1: Diagrama do planeamento de etapas para o processamento de metais por FFF atualizado	46

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Parâmetros do ensaio para determinar o MFI do EVA.....	14
Tabela 3.2: Valores do MFI do EVA a diferentes temperaturas	14
Tabela 3.3: Composição dos <i>Feedstocks</i>	18
Tabela 3.4: Débito de alimentação de cada material durante a extrusão dos filamentos	20
Tabela 3.5: Parâmetros utilizados na impressão com o 2º filamento	21
Tabela 3.6: Parâmetros utilizados na impressão com o 4º filamento	22
Tabela 3.7: Parâmetros para a moldação por compressão de amostras do 2º filamento	23
Tabela 3.8: Parâmetros para os ensaios DTA/TGA de amostras do 2º filamento	23
Tabela 3.9: Valores das medidas e pesagens das amostras do 4º filamento	25
Tabela 4.1: Valores do diâmetro do 2º filamento	27
Tabela 4.2: Valores do diâmetro do 4º filamento	30
Tabela 4.3: % vol. de Ti em cada amostra do 4º filamento calculado	33

1. Introdução

Recentemente, a pesquisa de novas tecnologias capazes de processar materiais metálicos de forma mais eficiente tem sido um foco de numerosos estudos. Tecnologias tais como metalurgia de pós foram desenvolvidas, para obter novas formas mais adequadas para uma dada aplicação. No entanto, a metalurgia de pós convencional tem várias limitações, não sendo adequada para produzir componentes com formas complexas sem um impacto significativo nas propriedades finais destes. Para responder a este problema, foram desenvolvidas técnicas de Manufatura Aditiva (MA), através das quais um componente é criado por uma deposição camada a camada do material a processar [2]. O uso de pós metálicos como a matéria-prima para estas tecnologias permite a obtenção rápida e segura de componentes metálicos com formas complexas. No entanto, a maioria dos equipamentos capazes de processar materiais metálicos diretamente tendem a ser muito caros e complexos, o que leva a uma acessibilidade reduzida destas técnicas. Adicionalmente, a grande maioria das técnicas AM de pós, tais como SLS (Selective Laser Sintering) na qual uma peça é produzida através da sinterização zonas específicas de uma cama de pó metálico [3], [4] , ou DEP (Directed Energy Deposition), na qual uma peça é produzida através da deposição contínua de pó metálico em uma dada secção onde este é fundido através da incidência de um laser [5], [6], são desenvolvidas com o intuito de processar um material específico, sendo necessário configurar todo o equipamento utilizado para o processar de acordo com um conjunto de parâmetros ótimos para esse material. Tal à uma necessidade de parar a produção e alterar novamente os parâmetros do equipamento de forma a otimizar o processo face a um material diferente. Desta forma, existe uma necessidade de desenvolver técnicas mais acessíveis que permitam o processamento de materiais metálicos, e facilitem ou mitiguem os problemas associados à alteração dos parâmetros de processamento do material metálico.

Uma técnica que corresponde a estes objetivos é *Fused Filament Fabrication* (FFF), ou fabrico por deposição de filamento, que permite produzir componentes de formas complexas e com uma alta reprodução de detalhes. Esta técnica, no entanto, é

difícil de adaptar a materiais metálicos, uma vez que requer que estes possuam flexibilidade e resistência mecânica suficiente para que possam ser impressos. Para conferir essas propriedades aos pós metálicos, estes são misturados com um ligante, e extrudidos sobre a forma de um filamento. Adicionalmente, o ligante também pode ser utilizado como um método de estabelecer controlo ao longo das várias etapas de processamento, uma vez que condiciona as propriedades finais do filamento. Este filamento é depois utilizado para a impressão do componente. Por fim o ligante é removido do componente em verde, após o que este é sinterizado.

O titânio é um dos metais com maior potencial para a obtenção de peças por FFF. A maioria de aplicações de alta gama de componentes de titânio, tais como próteses na indústria biomédica, ou diferentes componentes mecânicos para vários tipos de veículos, requerem uma forma final altamente customizável, bem como uma reprodução idealmente perfeita de detalhes e um controlo rigoroso das propriedades finais destes.

Consequentemente, o desenvolvimento de métodos de processamento de titânio mais adequados para a produção deste tipo de componentes, tal como FFF, é extremamente importante. No entanto, o titânio apresenta alguns problemas para ser processado desta forma, tais como uma alta afinidade química com o oxigénio, que pode levar à formação de fases secundárias que impactam significativamente as propriedades finais do componente [7].

Dada a vasta gama de aplicações de componentes de titânio, o processamento deste material por FFF permitirá efetuar uma produção consistente e eficiente de peças altamente customizáveis, sem um custo excessivo associado ao equipamento.

Neste trabalho foram desenvolvidos e estudados filamentos compostos por titânio e um ligante, utilizando-os como a matéria-prima do processo de forma a verificar a sua viabilidade na produção de componentes de titânio por FFF. Adicionalmente, os produtos/resultados de cada etapa de produção serão avaliados face às propriedades relevantes, de forma a otimizar a composição do filamento, bem como os procedimentos.

2. Estado de Arte

2.1. Revisão Teórica de Manufatura Aditiva

As tecnologias de Manufatura Aditiva (MA) consistem no uso de diferentes técnicas e equipamentos capazes de produzir peças com formas geométricas complexas, camada a camada, retendo um alto teor de reprodução de detalhes [2]. A forma da peça é inicialmente criada com recurso a software de CAD (*Computer-Aided Design*), permitindo um controlo minucioso dos detalhes desejados. Esta representação é convertida para um ficheiro STL (*standard tessellation language*), que corresponde a uma reprodução 3D da peça através de várias camadas 2D. O software das impressoras divide o modelo nas diferentes camadas que o constituem, e estabelece os movimentos a efetuar para reproduzir a forma que este representa. As peças são depois produzidas através de um conjunto de processos dependentes do tipo de tecnologia a ser utilizada.

Todas as tecnologias de MA seguem o passo inicial de representação das peças em CAD, mas diferem no método através do qual reproduzem a representação, bem como no tipo de material que conseguem processar [8]. Das tecnologias de MA capazes de processar materiais metálicos, *Selective Laser Melting* (SLM) é a tecnologia mais utilizada [9], [10]. Embora esta tecnologia seja capaz de obter componentes com propriedades mecânicas superiores, o custo do equipamento é extremamente elevado, o que reduz a acessibilidade.

FFF é um processo tipicamente utilizado para a produção de componentes poliméricos, que pode ser adaptado de forma a ser capaz de processar materiais metálicos ou cerâmicos. O equipamento utilizado neste processo é significativamente mais barato que aquele utilizado por SLM, sendo desta forma mais acessível. A adaptação do processo a materiais metálicos ou cerâmicos ocorre através do uso de filamentos especiais [11], compostos pela mistura de pós metálicos ou cerâmicos com um ligante, sendo esta mistura denominada por *feedstock*. O *feedstock*, após ser extrudido sobre a forma de um filamento, é utilizado como a matéria-prima para efetuar a impressão de uma peça, chamada até este ponto de peça em verde. Após a impressão da peça em verde, esta tem de ser sujeita a um processo de remoção do

ligante, e por fim, a um ciclo de sinterização, tal como demonstrado pela representação esquemática da Figura 2.1.

O ligante tem como função ligar os pós, permitindo a extrusão de filamentos suficientemente consistentes para serem utilizados em uma impressora 3D. Adicionalmente as propriedades e composição do ligante podem ser alteradas de forma a eliminar problemas associados ao processo. O ligante deve conferir flexibilidade suficiente ao filamento de forma que este possa ser desenrolado e extrudido, sem risco de rotura. Também deve possuir uma viscosidade adequada, sendo esta baixa durante a impressão, de forma a reduzir o risco de entupimento do *nozzle*, mas suficientemente alta durante a extrusão para garantir uma extrusão consistente e a manutenção da forma impressa logo após a extrusão [12] [13]. Por fim deve conferir resistência mecânica suficiente ao compacto verde de forma que este seja manuseável para ser transportado sem risco de comprometer a estabilidade estrutural. Tipicamente um ligante é constituído por um ou vários tipos de polímeros, cada um destes escolhido de acordo com a sua função [13]. O componente polimérico é responsável por conferir a resistência mecânica necessária denominando-se por “*backbone*”. Os surfactantes são adicionados com o intuito de reduzir a agregação dos pós metálicos, facilitando a dispersão, promovendo uma melhor homogeneidade do *feedstock* [4], [12], [14]. Por fim, um solvente polimérico pode ser adicionado de forma a facilitar a remoção do ligante, criando vazios através dos quais os restantes componentes do ligante podem evacuados durante a sua degradação, evitando que sejam retidos no componente, na forma de vapor [12][15]. O problema de retenção é o motivo principal pelo qual são utilizados ligantes com vários componentes, uma vez que retenção destes pode originar tensões internas e defeitos [7].

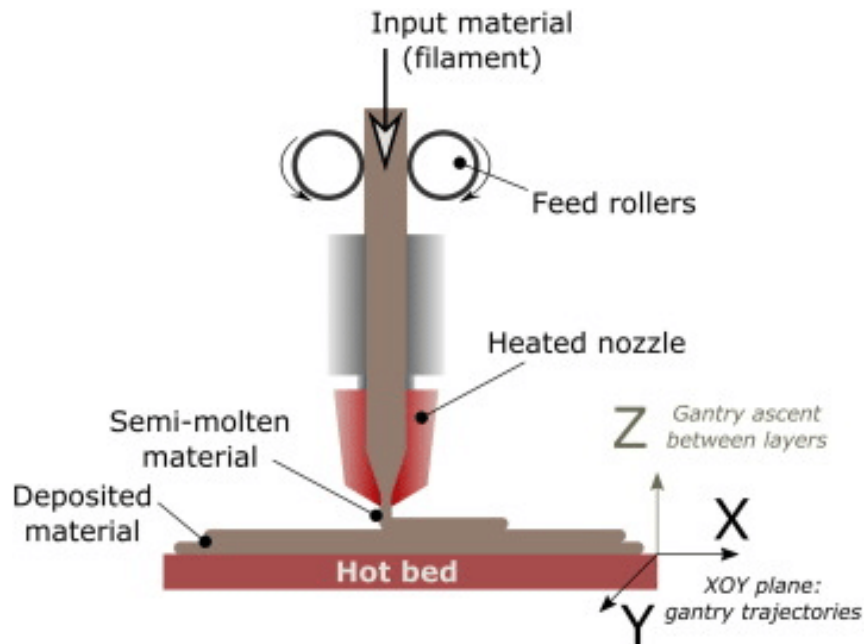


Figura 2.1: Representação esquemática do processo de FFF, [1].

Dado que o componente final deve ser apenas composto por o material metálico ou cerâmico, o ligante tem de ser removido. Adicionalmente, devido aos resíduos de carbono provenientes do ligante a presença deste pode influenciar o processo de sinterização, tendo um efeito negativo nas propriedades finais do componente [14]. O processo de remoção do ligante, pode ser executado utilizando apenas uma etapa, em um ciclo térmico que tem como objetivo volatilizar os componentes do ligante para que estes sejam removidos do compacto verde, ou através de um processo de duas etapas, começando por a dissolução de alguns componentes do ligante através da imersão em um solvente, seguindo-se um ciclo térmico.

Efetuar uma etapa de dissolução previamente ao ciclo térmico permite criar canais do interior do componente até a superfície deste, facilitando a libertação dos produtos de decomposição térmica do ligante durante o ciclo térmico. Estes canais são criados devido à remoção de componentes do ligante que sejam solúveis no solvente escolhido, enquanto os restantes componentes volatilizam e saem do compacto verde através desses canais [15]. Estes são desta forma benéficos ao processo de remoção do ligante, uma vez que a retenção dos componentes do ligante que são degradados termicamente induz tensões internas prejudiciais às propriedades finais do componente [12]. No entanto, ao efetuar uma etapa de dissolução existe também o

risco de ocorrerem reações químicas entre os pós metálicos ou cerâmicos do *feedstock* com o solvente, afetando negativamente as propriedades finais do componente. A remoção do ligante por decomposição térmica é efetuada através de um ciclo térmico no qual a amostra é aquecida até uma temperatura superior à temperatura de volatilização dos componentes do ligante, a maior das quais tipicamente está associado ao “*backbone*”, mas abaixo da temperatura de fusão dos pós que constituem o *feedstock*. Durante esta remoção é esperada uma remoção total do ligante presente no compacto em verde, sendo expelido por os canais criados pela dissolução em um solvente, ou criando novos canais devido a pressão que os componentes exercem a tentar sair da amostra.

O tipo de remoção do ligante é escolhido com base na composição do ligante, e no material metálico ou cerâmico que faz parte do *feedstock*. Caso o ligante seja apenas composto por apenas um componente, o “*backbone*”, só pode ser efetuada uma remoção através de um ciclo térmico, uma vez que a estabilidade estrutural do componente seria comprometida ao efetuar uma dissolução do “*backbone*” em um solvente [14]. Sem a criação dos canais mencionados anteriormente o risco de retenção dos componentes volatilizados é maior, e logo um maior risco de tensões internas. Esta é a razão pela qual muitos estudos utilizam um ligante com vários componentes, que permita efetuar uma remoção do ligante através das duas etapas. É importante mencionar que no caso de uma remoção do ligante através de duas etapas, a composição do ligante deve ser otimizada de forma a evitar a ocorrência de reações químicas indesejáveis durante a imersão no solvente. Por outro lado, se a composição do ligante não poder ser alterada, o solvente deve ser escolhido garantindo que não ocorram reações entre este e o *feedstock*. Independentemente do tipo de remoção do ligante, desde que este seja adequado ao *feedstock* utilizado, a consistência do compacto verde não será comprometida, uma vez que após a impressão, a ligação entre os pós metálicos ou cerâmicos ocorre a um nível atômico. Desta forma, após a remoção do ligante na sua totalidade, a estabilidade estrutural é retida uma vez que o material restante já não depende do ligante para se manter ligado.

O passo final para concluir o processamento do componente é a etapa de sinterização. Como referido anteriormente, o processo de remoção de ligante leva à criação de canais que podem ter um impacto negativo nas propriedades mecânicas finais do componente. Através da sinterização, o componente é densificado, reduzindo a porosidade total, e melhorando as propriedades mecânicas. O ciclo de sinterização a que o componente tem de ser sujeito é dependente das propriedades do material metálico ou cerâmico utilizado, e pode ser efetuado em apenas um estágio, ou vários estágios levados a cabo a de durante diferentes tempos.

2.2. Processamento de componentes de Titânio através de FFF

Embora já tenham sido desenvolvidos vários ligantes, apenas uma pequena percentagem dos estudos clarificam a sua composição do ligante. A grande maioria dos estudos não revela detalhes importantes, tais como a identificação clara dos componentes que compõem o ligante assim como seu teor [16], [17]. Outros estudos apenas mencionam o componente principal do ligante desenvolvido [15], [17]. Dada a importância do ligante nas propriedades do *feedstock*, bem como a influência que este tem nos parâmetros usados no processamento por FFF, esta informação é essencial.

Através da otimização do processamento por FFF para pós de Ti, seria possível desenvolver um método de processamento eficiente e mais acessível, a um nível económico, para a produção de componentes neste material. Para tal, a investigação e desenvolvimento de um ligante adequado à produção de componentes de Ti é necessária. Adicionalmente também existe a possibilidade de que o ligante desenvolvido seja compatível com outros metais que possuam propriedades semelhantes ao Ti, tal como uma alta afinidade com oxigénio, algo que aumenta o risco de oxidação durante o processamento. O desenvolvimento de um ligante capaz de evitar problemas tais como a oxidação do componente, enquanto confere as propriedades necessárias ao *feedstock* para ser processado por FFF é, portanto, imperativo.

Estudos publicados na literatura sobre ligantes compatíveis com titânio, ou ligas de titânio, é ainda limitada. Os poucos estudos focados no processamento FFF de titânio ou nas suas ligas não detalham adequadamente o ligante utilizado. Adicionalmente, a

grande maioria tende em adquirir o ligante no mercado [18], focando-se nos parâmetros de impressão, na remoção do ligante ou nos ciclos de sinterização utilizados.

Um estudo focado na produção de estruturas de Ti-6Al-4V através de FFF foi recentemente publicado por Yaozhong Zhang et al. [15]. Embora apresente uma falta de detalhes associados ao ligante utilizado, este estudo demonstra ser uma boa base para o desenvolvimento de um novo ligante adequado para Ti. O ligante utilizado é descrito como sendo principalmente composto por uma Poliolefina incorporada a 45% vol. no *feedstock*. A remoção do ligante foi efetuada em duas etapas: a primeira trata-se da imersão durante 24 horas do compacto verde num solvente (acetona), seguindo-se um ciclo térmico com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. até 300°C, diminuindo a taxa de aquecimento para 2 °C/min. até 550 °C. Neste estudo a sinterização foi efetuada logo após o ciclo térmico de remoção do ligante, pelo que o material não foi arrefecido após a remoção do ligante. De acordo com os autores, o propósito do solvente na remoção do ligante era atingir uma redução de massa total mínima de 4,8% (em peso), sendo esta a percentagem necessária de forma a prevenir a ocorrência de fratura ou dilatação durante o ciclo térmico da remoção do ligante. Adicionalmente, a imersão num solvente também promove o desenvolvimento de canais dentro do componente, facilitando a saída dos componentes do ligante sujeitos à remoção térmica. Através de uma análise TGA realizada ao filamento é observada uma degradação de 90 % (em peso) do ligante. Embora não seja claramente observado por o gráfico de DTA presente no estudo, o restante teor é dito ser completamente eliminado a temperaturas superiores a 550 °C.

Cano et al. [12] focaram-se no fabrico de componentes de zirconia por FFF, com o objetivo principal de comparar diferentes ligantes usados no fabrico destas estruturas. Foram testados seis ligantes diferentes, todos contendo polietileno de alta densidade (HDPE) enxertado com ácido acrílico (35% vol.), que funciona como o “*backbone*”, e ácido esteárico (10% vol.), que funciona como um surfactante. Os ligantes tinham como principal diferença o tipo de componente solúvel primário e secundário presente no ligante. Não foi adicionado nenhum componente solúvel secundário a duas das amostras, ambas possuindo 55% (vol.) de um componente primário, seja este uma

poliolefina amorfa ou um copolímero de estireno-etileno-butileno. As quatro amostras restantes possuíam iguais quantidades de componente solúvel primário e secundário, com 27,5% (vol.) de cada. Os tipos de componentes poliméricos secundários usados foram uma cera de parafina ou um óleo de extensão altamente parafínico. Foram efetuados vários testes para analisar a eficiência destes ligantes e determinar a composição ótima, tais como uma análise do comportamento reológico, as propriedades mecânicas e o comportamento durante a remoção do ligante, verificando a percentagem de ligante removido, bem como a quantidade de defeitos presentes no compacto verde após a remoção. A adição de componentes solúveis secundários demonstrou ser eficaz para reduzir a viscosidade das amostras. As quatro amostras com estes componentes apresentaram viscosidades mais baixas do que as amostras com apenas o mesmo componente solúvel primário, sendo o valor mais baixo associado à amostra com poliolefina amorfa e cera de parafina. Em termos de propriedades mecânicas, a presença de um componente solúvel secundário promoveu alterações diferentes consoante a amostra. A adição de cera de parafina promoveu um aumento da tensão de cedência e do módulo de elasticidade da amostra, bem como uma redução na deformação na cedência. A adição de óleo extensor altamente parafínico promoveu um efeito inverso ao da cera, reduzindo a tensão de cedência e o módulo de elasticidade da amostra, e aumentando a deformação na cedência. A amostra com as melhores propriedades mecânicas foi a que continha o ligante com o copolímero de estireno-etileno-butileno e a cera parafínica na sua composição, apresentando o maior módulo de elasticidade e tensão de cedência, e uma deformação na cedência razoável. Por fim os resultados associados ao comportamento das amostras quando sujeitas à remoção do ligante demonstraram que todas as amostras com ligantes que continham o copolímero demonstraram uma maior percentagem de ligante removido, em comparação com as amostras com ligante que continham a poliolefina amorfa. Adicionalmente, apenas a amostra com copolímero e óleo extensor parafínico não apresentou defeitos após a remoção do ligante. Depois de toda esta análise a melhor composição de ligante foi identificada como aquela que continha 27,5% vol. copolímero e 27,5% vol. de óleo extensor parafínico, uma vez que apresentou o melhor

comportamento de remoção de ligante, boas propriedades mecânicas e baixa viscosidade.

Para o desenvolvimento de um ligante apropriado para pós de Ti, foi ponderado usar o sistema utilizado no estudo de Zhang et al. [15] como um ponto de partida, mas uma falta de detalhes relativos à sua composição dificultou esta possibilidade. Por outro lado o ligante utilizado no estudo de Cano et al. [12] aparenta ser apropriado para a aplicação desejada. No entanto, este sistema está limitado a uma remoção do ligante em duas etapas, através da qual existem grandes riscos associados à ocorrência de reações químicas entre o solvente e os componentes do *feedstock*. Por este motivo será preferível desenvolver um sistema capaz de remover o ligante em uma só etapa térmica. Foram analisados vários estudos adicionais que utilizavam uma remoção do ligante em duas etapas [10], [19]–[21], no entanto os ligantes apresentados nestes estudos também apresentavam uma necessidade de efetuar a remoção do ligante através das duas etapas pelo que não foram utilizados neste trabalho.

Um estudo publicado por Gorjan et al. [22] focou-se no estudo de vários ligantes à base de acetato-vinilo de etileno (EVA) para a produção de componentes de fosfato tricálcico (TCP) por FFF. Neste estudo a remoção do ligante foi efetuada em apenas uma etapa térmica. Foram analisados um total de seis ligantes à base de EVA, com diferentes teores de acetato vinil e índices de fluidez (MFI), bem como um conjunto de seis amostras com os diferentes EVAs e 0.3 % peso de ácido esteárico (SA).

Por fim também foi estudado o efeito da adição de diferentes teores de SA na capacidade de impressão de um dos *feedstocks*, denominado neste estudo como EVA 250. A viscosidade das doze amostras iniciais foi medida através de um reómetro. A adição de 0.3% peso de SA demonstrou ser benéfica ao provocar redução da viscosidade das amostras com viscosidade mais elevada, mas prejudicial em amostras com viscosidade baixa. A capacidade de impressão das amostras também foi analisada, demonstrando que a grande maioria dos *feedstocks* desenvolvidos usando os diferentes ligantes não eram adequados para impressão 3D devido a um entupimento do *nozzle*, ou a produção de compactos verdes demasiado frágeis. Os *feedstocks* com maior MFI não foram capazes de manter a forma do compacto verde após a remoção do ligante.

Adicionalmente a adição de SA nestes *feedstock* promovia uma redução de flexibilidade significativa, impossibilitando a impressão. Uma notável exceção foi observada no *feedstock* denominado de EVA 420, no qual a adição de SA possibilitou a sua impressão, tornando-o mais fluido. As amostras criadas com este *feedstock* apresentaram uma elevada estabilidade da forma do compacto verde após a remoção do ligante, no entanto, a adição de SA também promoveu uma maior fragilidade das amostras tornando-as insatisfatórias.

Uma análise mais aprofundada foi efetuada à amostra com o *feedstock* denominado EVA 250, adicionando diferentes teores de SA.

A viscosidade de cinco amostras com EVA 250, e diferentes teores de SA, entre 0% vol. e 1,6% vol., foram determinados usando uma taxa de corte constante de $0,002\text{ s}^{-1}$. Tal como resultados anteriores, foi possível imprimir a amostra sem SA, enquanto a impressão da amostra com 0,3% vol. não foi possível. A impressão de outras amostras com aproximadamente 0,6% vol. e 0,9% vol. de SA respetivamente, não foi possível devido a uma viscosidade excessiva. A última amostra com 1,6% vol. de SA possuía uma viscosidade semelhante à viscosidade do *feedstock* sem SA, sendo desta forma adequada para impressão, e apresentando excelente estabilidade dimensional após a remoção do ligante. Para o estudo da remoção do ligante todas as amostras foram sujeitas a um ciclo térmico de acordo com uma taxa de aquecimento de $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ até atingir os $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados desta análise foram diversos, identificando apenas duas amostras, sem SA e com 1,6% vol. SA, que originavam uma retenção de forma suficiente. As amostras foram depois analisadas através de uma análise TGA, de forma a verificar a efetividade da remoção do ligante nas diferentes amostras. Os resultados obtidos entre as amostras foram semelhantes, com uma única diferença sobre a forma de uma redução acentuada de massa entre $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ na amostra com 1,6% (vol.) SA, associada á volatilização do ácido esteárico. Ambas as amostras apresentaram uma remoção total do ligante à temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, não sendo observados defeitos interfaciais ou superficiais. A ausência a defeitos interfaciais é importante, indicando que os materiais se ligaram a um nível subatômico. Por fim, foram observadas fraturas internas paralelas á superfície da amostra em ambas as amostras, um problema

solucionado através de uma redução do diâmetro do *nozzle* da impressora de 0,8 mm para 0,25 mm. Finalmente, o ligante constituído por EVA 250 e 1,6% vol. de SA foi identificado como o mais adequado para a produção de componentes de TCP.

Carreira et al. [18] publicaram recentemente um estudo focado na otimização das condições de processamento de ligas de TiNi (ligas de memória de forma) por FFF. Tal como no estudo anterior, a remoção de ligante foi efetuada em apenas uma etapa térmica, sendo particularmente interessante neste caso, uma vez que o ligante utilizado era composto por mais do que um componente. O ligante era composto por ceras de poliolefina, polímeros etilénicos, um elastómero termoplástico e um plasticizante, cujas referências e quantidades não foram detalhadas. A quantidade de ligante e pós de NiTi utilizados no *feedstock* foi otimizada através da avaliação da concentração volúmica crítica dos pós, resultando em 60% vol. NiTi e 40% vol. de ligante. De forma a estabelecer o ciclo térmico ótimo para efetuar a remoção do ligante, foi efetuada uma análise TGA do ligante, dos aditivos do ligante e dos pós de TiNi. Através desta, foi estabelecido um ciclo térmico constituído por quatro estágios a diferentes temperaturas, com uma taxa de aquecimento constante de 1 °C/min. numa atmosfera de H₂. Os estágios foram de 1 hora e 30 minutos a 100 °C, 4 horas a 300 °C, 4 horas e 30 minutos a 500 °C e 3 horas a 600 °C. Este ciclo demonstrou ser eficaz, eliminando completamente o ligante após concluir o tempo de estágio a 600 °C.

Dada a simplicidade e funcionalidade demonstradas pelos ligantes à base de EVA no estudo anterior e à capacidade de remover este tipo de ligantes em uma só etapa térmica, estes foram identificados como os candidatos mais prometedores para uso na produção de componentes de Ti por FFF.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Inicialmente foram utilizados pós de Ti (Alfa Aesar, EUA) de morfologia irregular e um tamanho médio (D_{50}) de 25 μm . No entanto devido as complicações que surgiram no processo de impressão e de extrusão, que foi necessário mudar de pós. Desta forma, foram também utilizados pós de Ti (ECKART, Alemanha) de morfologia esférica e um tamanho médio (D_{50}) de 29 μm .

A escolha do ligante deve assegurar a maior simplicidade possível do sistema, bem como garantir que não ocorrem reações entre o ligante e o Ti. Assim neste trabalho foi utilizado como ligante o acetato de etileno vinilo (EVA, EM283AA, Westlake Chemical, EUA). De forma a compreender o impacto da temperatura na viscosidade do polímero, este foi analisado em termos da variação do seu MFI (do inglês *Melt Flow Index*) com a temperatura. Os ensaios foram efetuados utilizando um equipamento de MFI (Daventest), com um peso de 2,16 kg. Antes de efetuar o ensaio, os grânulos de EVA foram pré-aquecidos dentro do reservatório durante três minutos. O número e tempo de cortes variou com a temperatura a que foi efetuada o ensaio, conforme a Tabela 3.1, sendo efetuado apenas um ensaio para cada temperatura. As equações utilizadas para calcular os valores do MFI e da viscosidade do EVA encontram-se na Figura 3.1, enquanto os valores de MFI calculados para cada temperatura se encontram na Tabela 3.2. O valor do MFI registrado para uma temperatura de 190 °C foi retirado diretamente da ficha técnica do ligante, não sendo determinado durante estes ensaios. Para os cálculos, foi utilizada uma densidade teórica de 0,95 g/cm³ para o EVA, e um fator de correção de 0,85. Este fator é aplicado á densidade téorica do EVA uma vez que no estado fundido possui uma densidade inferior ao valor teórico. É importante mencionar que as equações utilizadas para a determinação da taxa de corte, bem como a tensão de corte, resultam de valores não corrigidos. Desta forma, os valores calculados são apenas aproximações do valor real.

$$MFI (g/10 \text{ min}) = \frac{Massa_{total} (g) * 600}{Tempo_{total} (s)}$$

$$Taxa \text{ de Corte}_{estimada} (1/s) = 1,845 * \frac{MFI (g/10 \text{ min})}{Densidade \text{ do EVA}_{corrigida} (g/cm^3)}$$

$$Densidade \text{ do EVA}_{corrigida} (g/cm^3) = Densidade \text{ do EVA}_{teorica} (g/cm^3) * Fator \text{ de Correção}$$

$$Tensão \text{ de Corte}_{estimada} (Pa) = Massa \text{ do Peso} (g) * 8,97$$

$$Viscosidade_{estimada} (Pa \cdot s) = \frac{Tensão \text{ de Corte}_{estimada} (Pa)}{Taxa \text{ de Corte}_{estimada} (1/s)}$$

Figura 3.1: Equações utilizadas para o cálculo do MFI e da estimativa da viscosidade do EVA.

Tabela 3.1: Parâmetros do ensaio para determinar o MFI do EVA.

Temperatura do Ensaio	Peso do 1º Corte (g)	Peso do 2º Corte (g)	Peso do 3º Corte (g)	Peso do 4º Corte (g)	Peso do 5º Corte (g)	Peso do 6º Corte (g)	Peso do 7º Corte (g)	Tempo entre Cortes (s)
90 °C	0,396	0,372	0,483					60
110 °C	0,516	0,387	0,697	0,740	0,391	0,624	0,568	30
130 °C	1,245	0,874	1,071	1,312	1,137	1,218		30
150 °	1,242	1,110						16

Tabela 3.2: Valores do MFI do EVA a diferentes temperaturas.

Temperatura do Ensaio	Peso Total (g)	Tempo Total (s)	MFI (g/10 min)
90 °C	1,251	180	4
110 °C	3,923	210	11
130 °C	6,857	180	23
150 °	2,352	32	44

A variação do MFI do EVA com a temperatura está apresentada nas Figuras 3.2 e 3.3, onde se pode observar que este EVA pode ser processado numa grande gama de temperaturas. Adicionalmente, dada a variação da viscosidade que este material apresenta a diferentes temperaturas, é possível estabelecer um nível de controlo da viscosidade ao longo das várias etapas de processamento através da temperatura. Por

estas razões, este EVA foi escolhido como o ligante a ser utilizado ao longo deste trabalho.

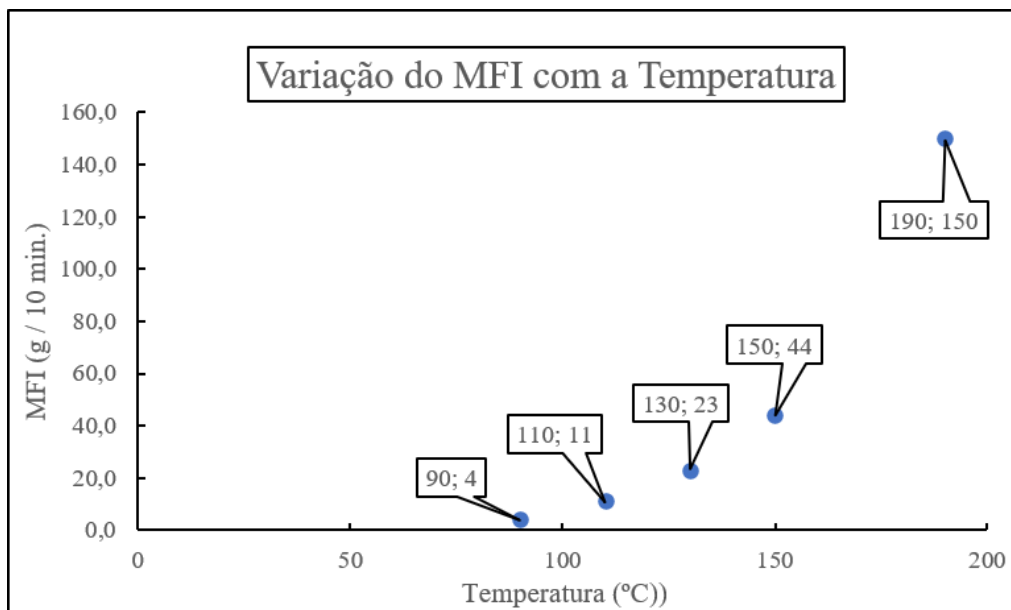


Figura 3.2: Variação do MFI do EVA com a temperatura.

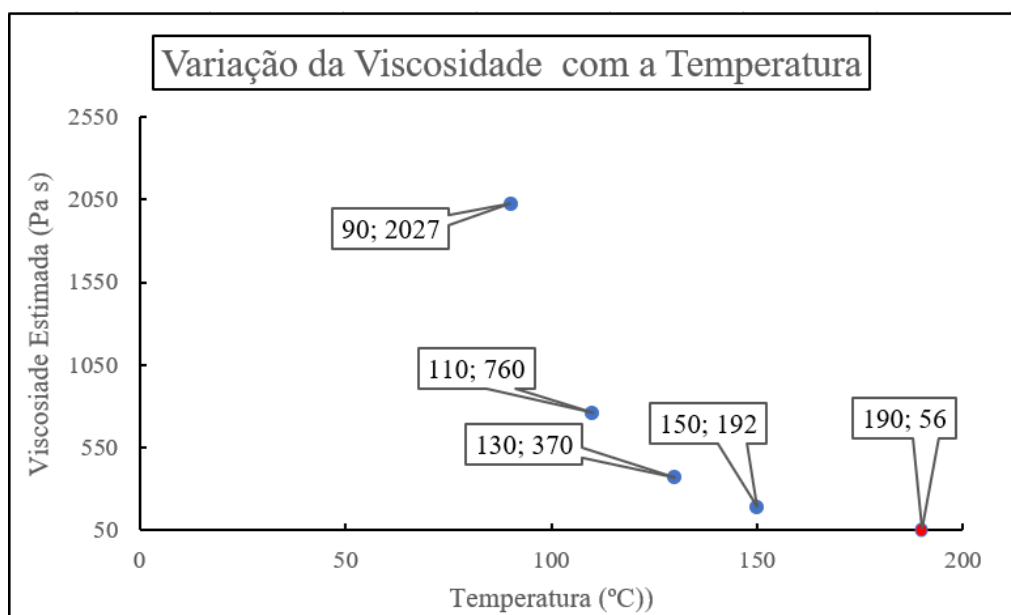


Figura 3.3: Variação da viscosidade do EVA com a temperatura.

Os feedstocks desenvolvidos neste trabalho são compostos por apenas dois componentes, um ligante polimérico e pós de Ti. No entanto, a fim de otimizar os parâmetros de extrusão, foram inicialmente preparados feedstocks com pós de sílica (SiO_2) e ligante, uma vez que os pós de SiO_2 são muito mais baratos que os de Ti.

3.2. Métodos

3.2.1. Etapas do processo

As etapas para o processamento de um componente metálico por FFF já foram detalhadas anteriormente no estado de arte. De acordo com estas, foi estabelecido um plano para o processamento de amostras, representado pelo diagrama na Figura 3.4.

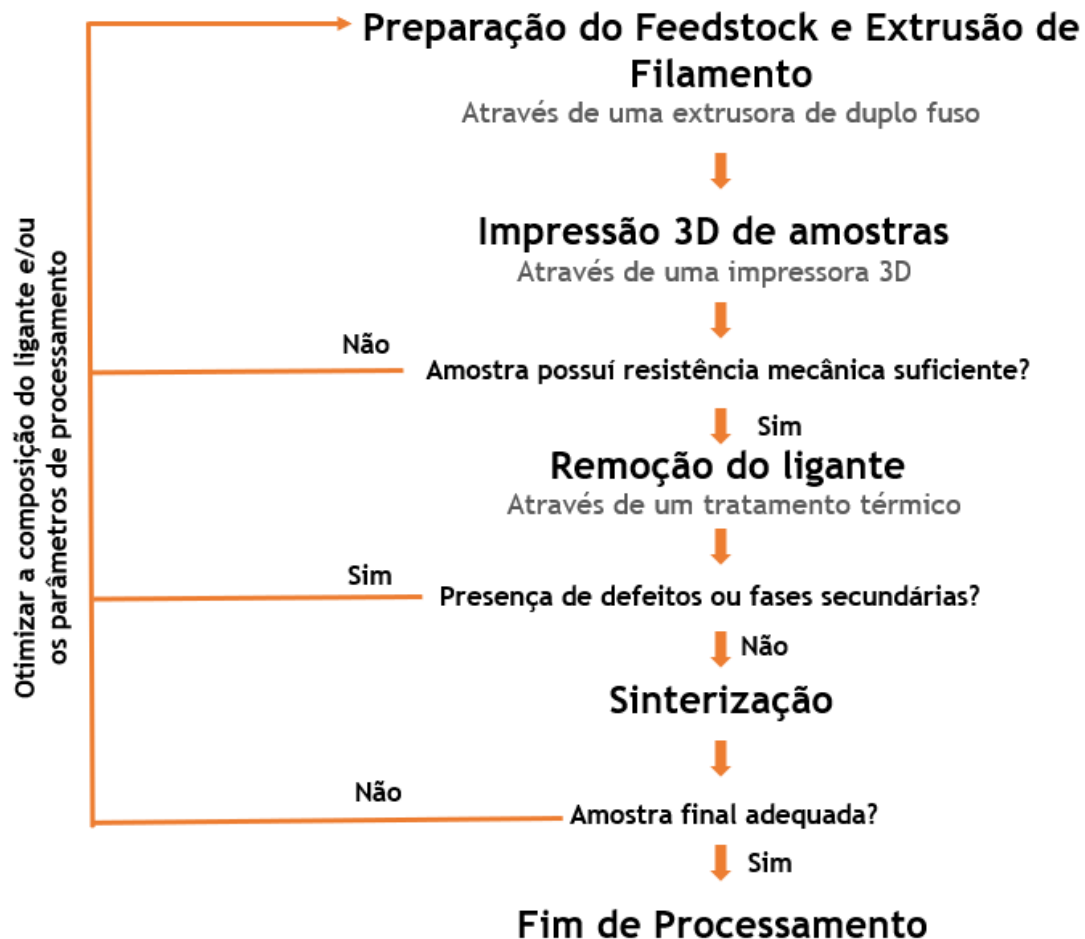


Figura 3.4: Diagrama do planeamento de etapas para o processamento de metais por FFF.

A primeira etapa de processamento consiste na preparação dos *feedstocks* e extrusão do filamento, tendo para isso sido usada uma extrusora de duplo fuso. Os filamentos considerados adequados foram depois utilizados para a impressão de amostras através de uma impressora 3D. Se a impressão for bem sucedida, a amostra será depois sujeita a um ciclo térmico de forma a remover o ligante, e analisada face a presença de defeitos ou fases secundárias que possam resultar do ciclo de remoção. As

amostras que não apresentem defeitos ou fases secundárias serão depois sinterizadas concluindo o processamento.

É importante notar que ao longo deste processo, se uma amostra for considerada inadequada em qualquer das etapas, este será reiniciado, alterando a composição do ligante de forma a lidar com os defeitos observados, ou através da otimização dos parâmetros de processamento para uma dada etapa.

3.2.2. Preparação de *Feedstocks* e produção de Filamentos

A preparação dos *feedstocks* e extrusão dos filamentos foram efetuadas recorrendo a extrusora de duplo fuso (Twin Screw Extruder, Rondoll Technology, com fusos de 10 mm. de diâmetro e L/D 20). Uma imagem da extrusora encontra-se na Figura 3.5. Este equipamento foi selecionado uma vez que permite efetuar a extrusão de pequenas quantidades de filamento, bem como efetuar a alimentação de material ao longo de várias secções da extrusora. Adicionalmente, a temperatura de cada secção da extrusora pode ser controlada individualmente, permitindo estabelecer um perfil de temperaturas para o processamento. Este perfil consiste em uma temperatura de 150 °C na fieira e secções Z3 e Z2, uma temperatura de 125 °C na secção Z1, e uma temperatura de 65 °C na secção FZ.

Foram preparados cinco *feedstocks* ao longo deste trabalho. Estes diferem no teor de Ti (% vol), bem como na morfologia dos pós de Ti utilizados. Os diferentes *feedstocks* encontram-se detalhados na Tabela 3.3. O teor inicial de 54 % vol foi selecionado devido ao uso de teores semelhantes em estudos associados ao processamento de filamentos metálicos por FFF [17], [19], [21], [23].

Tabela 3.3: Composição dos Feedstocks.

	Pós Utilizados	Pó (% vol)	EVA (% vol)
1º Feedstock	SiO ₂	54	46
2º Feedstock	Ti	54	46
3º Feedstock	Ti	60	40
4º Feedstock	Ti Esférico	54	46
5º Feedstock	Ti Esférico	54	46

Todas as extrusões foram sempre efetuadas utilizando os mesmos parâmetros, nomeadamente uma velocidade de rotação dos parafusos de 100 rpm, bem como um perfil de temperaturas idêntico aquele presente na Figura 3.6, representado por o valor de cor verde em cada secção. A alimentação do EVA foi efetuada na secção FZ, enquanto a alimentação de pó foi efetuada na secção Z1. A alimentação de ambos os materiais foi efetuada manualmente, devido a falta de alimentadores automáticos. De forma a reduzir a variação no débito de alimentação induzida devido a erro humano, o peso total de cada material foi dividido igualmente ao longo de trinta e cinco copos. Durante a extrusão foram alimentados os conteúdos de um copo de cada material por minuto até ao fim do processo. O débito com que cada material foi alimentado durante a extrusão encontra-se na Tabela 3.4.

De forma a promover uma melhor homogeneidade o 4º e 5º filamentos foram novamente extrudidos tendo para isso sido utilizado um reómetro capilar (Daventest, da Davenport), como ilustrado na Figura 3.6. Este processo foi efetuado a 130 °C, utilizando uma fieira com 1,80 mm. de diâmetro, e uma velocidade de descida do pistão de 0,325 cm/min. Antes de efetuar a extrusão, o reservatório do reómetro foi preenchido com grânulos obtidos por corte do filamento previamente extrudido, que foram pré-aquecidos a 130 °C durante 5 min.



Figura 3.5: Extrusora utilizada para a mistura de feedstocks e extrusão de filamentos.



Figura 3.6: Reómetro utilizado para a extrusão secundária do 4º e 5º filamentos.

Tabela 3.4: Débito de alimentação de cada material durante a extrusão dos filamentos.

	Débito de Pó (g / min)	Débito de EVA (g / min)
1º Filamento	2,83	0,81
2º Filamento	2,83	0,50
3º Filamento	2,83	0,50
4º Filamento	2,83	0,50
5º Filamento	2,83	0,50

3.2.3. Impressão 3D

O equipamento utilizado para efetuar a impressão de amostras foi uma impressora 3D (Original Prusa i3 MK3S), presente na Figura 3.7, devido a capacidade de imprimir outros filamentos comerciais metálicos com teor volúmico de pó metálico semelhante ao usado neste trabalho. Dos filamentos extrudidos, apenas o 2º e 4º filamentos foram utilizados para efetuar a impressão. Cada tentativa de impressão tinha como objetivo imprimir um cubo maciço com 15 mm. de lado.

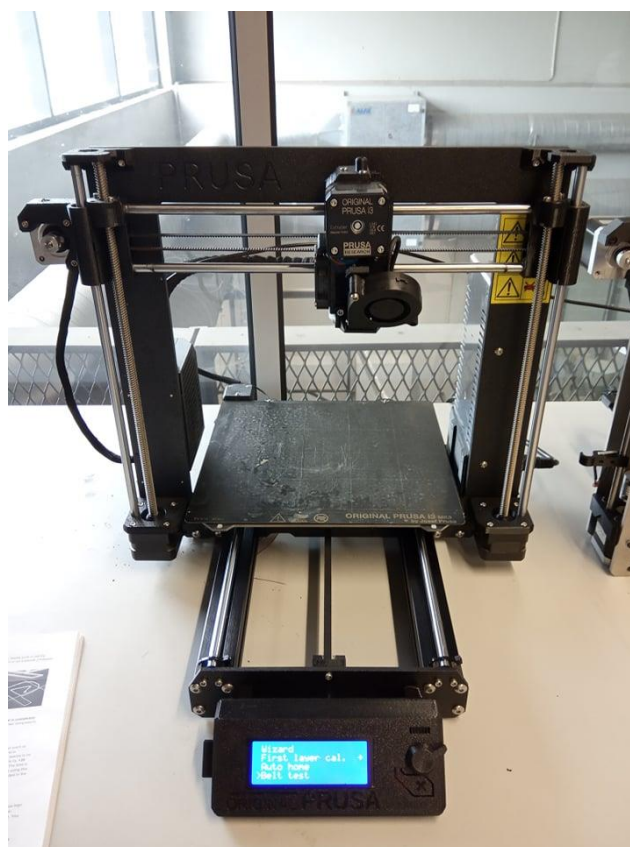


Figura 3.7: Impressora utilizada para efetuar a impressão de amostras.

Os parâmetros utilizados para efetuar a impressão com 2º filamento encontram-se na Tabela 3.5. É importante mencionar que foi utilizado um aquecedor de filamento (Filawarmer-TVF), de forma a pré-aquecer o filamento até 70 °C antes de este entrar na cabeça de extrusão. No entanto, este pré-aquecimento apenas foi efetuado na primeira tentativa de impressão com o 2º filamento, sendo que a razão é detalhada na secção dos resultados e discussão.

Tabela 3.5: Parâmetros utilizados na impressão com o 2º filamento.

	Temperatura de impressão (°C)	Temperatura da Cama (°C)	Velocidade de Impressão (mm/s)	Diâmetro da Fieira (mm)
1º Tentativa	190	60	50	0,40
2º Tentativa	200	60	50	0,40
3º Tentativa	210	60	50	0,40
4º Tentativa	170	60	50	0,40
5º Tentativa	210	60	50	0,80
6º Tentativa	190	60	50	0,80

Os parâmetros utilizados para efetuar a impressão com o 4º filamento encontram-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Parâmetros utilizados na impressão com o 4º filamento.

	Temperatura de impressão (°C)	Temperatura da Cama (°C)	Velocidade de Impressão (mm/s)	Diâmetro da Fieira (mm)
1º Tentativa	150	60	50	0,40
2º Tentativa	170	60	50	0,40
3º Tentativa	180	60	50	0,40
4º Tentativa	200	60	50	0,40
5º Tentativa	215	60	50	0,40
6º Tentativa	230	60	50	0,40
7º Tentativa	210	60	30	0,40
8º Tentativa	210	60	30	0,80
9º Tentativa	210	60	25	0,80
10º Tentativa	210	60	20	0,80
11º Tentativa	210	60	10	0,80
12º Tentativa	210	90	25	0,80

3.2.4. Remoção do ligante

É importante mencionar que antes da etapa de impressão foram produzidas seis amostras cilíndricas com 2 mm de espessura, e 40 mm de diâmetro, através da moldação por compressão do 2º filamento, de forma a testar o processo de remoção do ligante. Os parâmetros utilizados nesta operação encontram-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros para a moldação por compressão de amostras do 2º filamento.

	Pré-Aquecimento			Compressão			Arrefecimento		
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga (ton)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga (ton)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga (ton)
1º e 2º Amostras	100	3	10	100	3	30	30	10	5
3º e 4º Amostras	120	3	10	120	3	30	30	10	5
5º e 6º Amostras	140	3	10	140	3	30	30	10	5

Uma das duas amostras moldadas a 100 °C foi selecionada para testar a remoção do ligante, efetuada através de um ciclo térmico, realizado num forno tubular numa atmosfera de Ar. O ciclo térmico a que amostra foi sujeita consistiu num estágio de 3 horas a 500 °C, utilizando uma taxa de aquecimento e de arrefecimento de 5 °C/min.

O ciclo de remoção do ligante foi estabelecido com base nos resultados de ensaios DTA/TGA de amostras do 2º filamento. Foram efetuados quatro ensaios, sendo apresentadas na Tabela 3.8 as condições de cada ensaio.

Tabela 3.8: Parâmetros para os ensaios DTA/TGA de amostras do 2º filamento

	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Temperatura Máx. (°C)	Estágio	Taxa de Arrefecimento (°C/min)
1º Ensaio	5	600	Não foi efetuado	5
2º Ensaio	5	600	30 minutos a 450 °C	5
3º Ensaio	5	600	30 minutos a 475 °C	5
4º Ensaio	5	600	30 minutos a 500 °C	5

3.2.5. Sinterização

Não foi possível efetuar o processamento de uma amostra adequada para sinterização. No entanto, o ciclo térmico que seria utilizado foi definido de acordo com o protocolo desenvolvido em [24]. Desta forma, a amostra após a remoção do ligante seria sinterizada num forno de alto vácuo a 1100 °C durante 3 h com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 5 °C/min.

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise Microestrutural

Ao longo deste trabalho foi efetuada a análise microestrutural a três amostras distintas a saber, amostras do 2º filamento, amostras cilíndricas prensadas do 2º filamento e amostras do 4º filamento. Esta análise foi efetuada de forma a estudar a distribuição de pós em cada amostra, bem como o teor volúmico de Ti no 4º filamento.

Antes de efetuar a análise microestrutural foi necessário efetuar a preparação das amostras. Esta preparação consiste em duas etapas, a montagem das amostras em resina, e o posterior desbaste da amostra.

Após o endurecimento da resina as amostras foram todas desbastadas com lixas de SiC até 1200 mesh. É importante mencionar que após o desbaste com cada lixa, a amostra foi limpa e observada a microscópio ótico (Leica DM2500 OM), confirmando os resultados do desbaste. Após a conclusão do polimento as amostras foram observadas através de um microscópio ótico capturando imagens das secções relevantes.

A análise do teor volúmico de Ti do 2º e 4º filamentos foi efetuada através do mesmo método. Este, referido ao longo deste trabalho como o método da análise de image, consiste na análise das imagens obtidas pela análise microestrutural de amostras do 2º e 4º filamentos utilizando o software ImageJ. Este permite determinar o teor volúmico através do cálculo da fração da área de cada imagem associada a partículas de Ti.

Adicionalmente, o teor volúmico de Ti do 4º filamento foi também analisado por um segundo método que consiste no cálculo de um valor aproximado do teor volúmico do

Ti. Oito amostras do 4º filamento foram pesadas e medidas face ao seu diâmetro médio e comprimento. Estes valores encontram-se na Tabela 3.9, e foram utilizados de forma a calcular uma estimativa da massa do EVA presente em cada amostra, utilizando as equações presentes na Figura 3.8. Após o cálculo da massa do EVA, esta, bem como a densidade do EVA, foram utilizadas para calcular o volume de EVA presente em cada amostra. O volume de EVA e do filamento foram depois utilizados para calcular o volume de Ti presente em cada amostra, bem como um valor médio. Ao longo deste trabalho este método será referido como método das densidades.

$$\begin{aligned}
 Volume_{Filamento}(cm^3) &= Volume_{Ti}(cm^3) + V_{EVA}(cm^3) \\
 Volume_{Filamento}(cm^3) &= \frac{Massa_{filamento}(g) - M_{EVA}(g)}{Densidade_{EVA}(g/cm^3)} + \frac{Massa_{Ti}(g)}{Densidade_{Ti}(g/cm^3)} \\
 Massa\ do\ EVA(g) &= \frac{(Densidade_{Ti} * Densidade_{EVA}) * Volume_{Filamento} - Densidade_{EVA} * Massa_{Filamento}}{Densidade_{Ti} - Densidade_{EVA}}
 \end{aligned}$$

Figura 3.8: Equações utilizadas para o cálculo da estimativa da massa de EVA presente em cada amostra do 4º filamento.

Tabela 3.9: Valores das medidas e pesagens das amostras do 4º filamento.

	1º Diâmetro (mm)	2º Diâmetro (mm)	3º Diâmetro (mm)	4º Diâmetro (mm)	Diâmetro Médio (mm)	Comprimento (mm)	Massa (g)	Volume Total (cm³)
1º Amostra	1,63	1,61	1,62	1,62	1,62	45,89	0,2655	0,0946
2º Amostra	1,79	1,80	1,81	1,81	1,80	43,81	0,3114	0,1118
3º Amostra	1,78	1,79	1,83	1,74	1,79	44,93	0,3201	0,1124
4º Amostra	1,77	1,74	1,73	1,76	1,75	45,63	0,3135	0,1098
5º Amostra	1,66	1,65	1,66	1,67	1,66	44,20	0,2833	0,0957
6º Amostra	1,75	1,74	1,73	1,74	1,74	44,30	0,3183	0,1053
7º Amostra	1,72	1,71	1,72	1,69	1,71	44,90	0,3158	0,1031
8º Amostra	1,74	1,72	1,68	1,69	1,71	44,36	0,3031	0,1016

4. Resultados e Discussão

4.1. Feedstocks e Filamentos

No decorrer deste trabalho, a extrusão de filamentos foi efetuada um total de cinco vezes, utilizando os cinco *feedstocks* descritos na Secção de Materiais e Métodos na Tabela 3.3. Devido à falta de sistemas de alimentação automáticos capazes de lidar com os muitos baixos débitos requeridos de cada um dos materiais, bem como a ausência de um sistema de rolos de puxo para a recolha do filamento, compatível com a baixa velocidade de extrusão, foi necessário resolver estes problemas de modo manual. No entanto foram aplicados um conjunto de medidas com o objetivo reduzir a variação no débito de alimentação dos materiais, bem como reduzir a variação do diâmetro do filamento durante a recolha. A medida associada à alimentação dos materiais, consistiu na divisão do peso total de cada material, a extrudir em 35 minutos, em frações correspondentes a um minuto de extrusão, pesadas em recipientes independentes. A alimentação dos materiais foi efetuada manualmente, descarregando sucessivamente o conteúdo de cada recipiente ao longo de um minuto. Devido ao erro humano associado a esta operação é esperada a dificuldade de obter filamentos com um teor volúmico de Ti constante. De forma a lidar com a falta de um sistema de rolos de puxo, a recolha do filamento foi também efetuada manualmente. Assim, a força de puxo a que o filamento foi sujeito ao longo da extrusão não foi constante, dificultando a obtenção de um diâmetro constante ao longo de todo o seu comprimento. No entanto, a recolha teve de ser feita de forma a garantir um filamento contínuo com o mínimo de variação do diâmetro possível.

A primeira tentativa de produção de filamento foi efetuada utilizando o *feedstock* 1, de forma a verificar a capacidade de o EVA molhar a quantidade de pós com que terá de ser misturado, e assim testar a capacidade de extrusão de um filamento utilizando um *feedstock* com 54% vol. em Ti. Durante a extrusão foram monitorizados o torque resultante nos parafusos da extrusora, bem como a pressão desenvolvida na fiação de extrusão. Ambos oscilaram ligeiramente durante a extrusão, registando valores nos intervalos de 0.7 a 1.1 Nm no caso do torque, e de 32 a 35 bar no caso da pressão. Pensa-se que estas variações provenham da oscilação do débito de alimentação dos materiais,

para além da oscilação que tipicamente ocorre nas temperaturas ao longo de todo o sistema de extrusão. A adição de um teor reduzido de EVA, ou um teor superior de pó metálico, ou no caso desta extrusão de SiO₂, em comparação aos valores esperados pelo débito pretendido, resultam no aumento da quantidade de pó seco presente na extrusora, aumentando assim o torque a que os parafusos ficam sujeitos, e a pressão necessária para atravessar a fieira. Caso contrário verifica-se o oposto. Apesar destas oscilações, os valores de torque e pressão registados não excederam valores críticos para o funcionamento da extrusora, e a extrusão do filamento foi efetuada com sucesso. Desta forma foi possível concluir que a extrusão de um filamento utilizando um *feedstock* com 46% vol EVA e 54% vol de Ti pode ser efetuada sem risco de falha.

De seguida, foi efetuada a extrusão do segundo filamento utilizando o *feedstock* 2. A monitorização do torque e pressão durante este procedimento demonstrou um comportamento semelhante ao filamento anterior, oscilando dentro dos mesmos intervalos para cada valor. Após a conclusão da extrusão foi obtido um filamento com uma superfície ligeiramente rugosa, bem como alguma flexibilidade. A presença de alguma flexibilidade é extremamente importante para a etapa de impressão, reduzindo a probabilidade de rotura do filamento durante este estágio. No entanto se for excessiva pode trazer alguns problemas na alimentação do extrusor. O diâmetro médio do filamento foi determinado através da medição de dez secções distintas ao longo do seu comprimento, cujos resultados se encontram presentes na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores do diâmetro do 2º filamento.

Diâmetro (mm)	Diâmetro Máximo (mm)	Diâmetro Mínimo (mm)	Desvio Padrão (mm)
1,60	1,69	1,53	0,05

Através destes valores foi calculado um diâmetro médio de $1,60 \pm 0,05$ mm. Este valor encontra-se 0,10 mm abaixo do diâmetro esperado de 1,70 mm. Esta diferença é problemática para utilização deste filamento para impressão de amostras, uma vez que está abaixo do valor necessário para preencher completamente a cabeça de extrusão da impressora. A diferença entre o valor esperado e o valor obtido pode ser atribuída a

uma variação no inchamento do fundido após este sair pela fieira. Adicionalmente, devido à medida aplicada para a recolha do filamento, este poderá ter sido sujeito a uma força de puxo demasiado elevada resultando num diâmetro menor.

De forma a verificar a homogeneidade da distribuição dos pós de Ti no filamento, foi efetuada uma análise microestrutural de seis segmentos do mesmo, com aproximadamente 1,5 mm de comprimento. Através das imagens de microscopia ótica, que se encontram na Figura 4.1, é possível observar alguma homogeneidade, com pequenos aglomerados de Ti como se pode observar na Figura 4.1. Adicionalmente, também podem ser observadas variações no teor de Ti (% vol) entre cada filamento, algo que pode ser atribuído à variação no débito de alimentação dos materiais durante o processo de extrusão. O teor volúmico médio de Ti no filamento calculado através destas imagens, é equivalente a 32 ± 8 %, um valor significativamente inferior ao valor nominal de 54 %. Dada a grande variação do teor volúmico de Ti entre a 2ª e a 4ª amostra, é possível que as amostras tenham sido selecionadas de uma secção do filamento com um teor volúmico de Ti reduzido o que sugere que o processo de extrusão utilizado não permite obter o grau de distribuição e dispersão necessários para a obtenção de uma homogeneidade adequada.

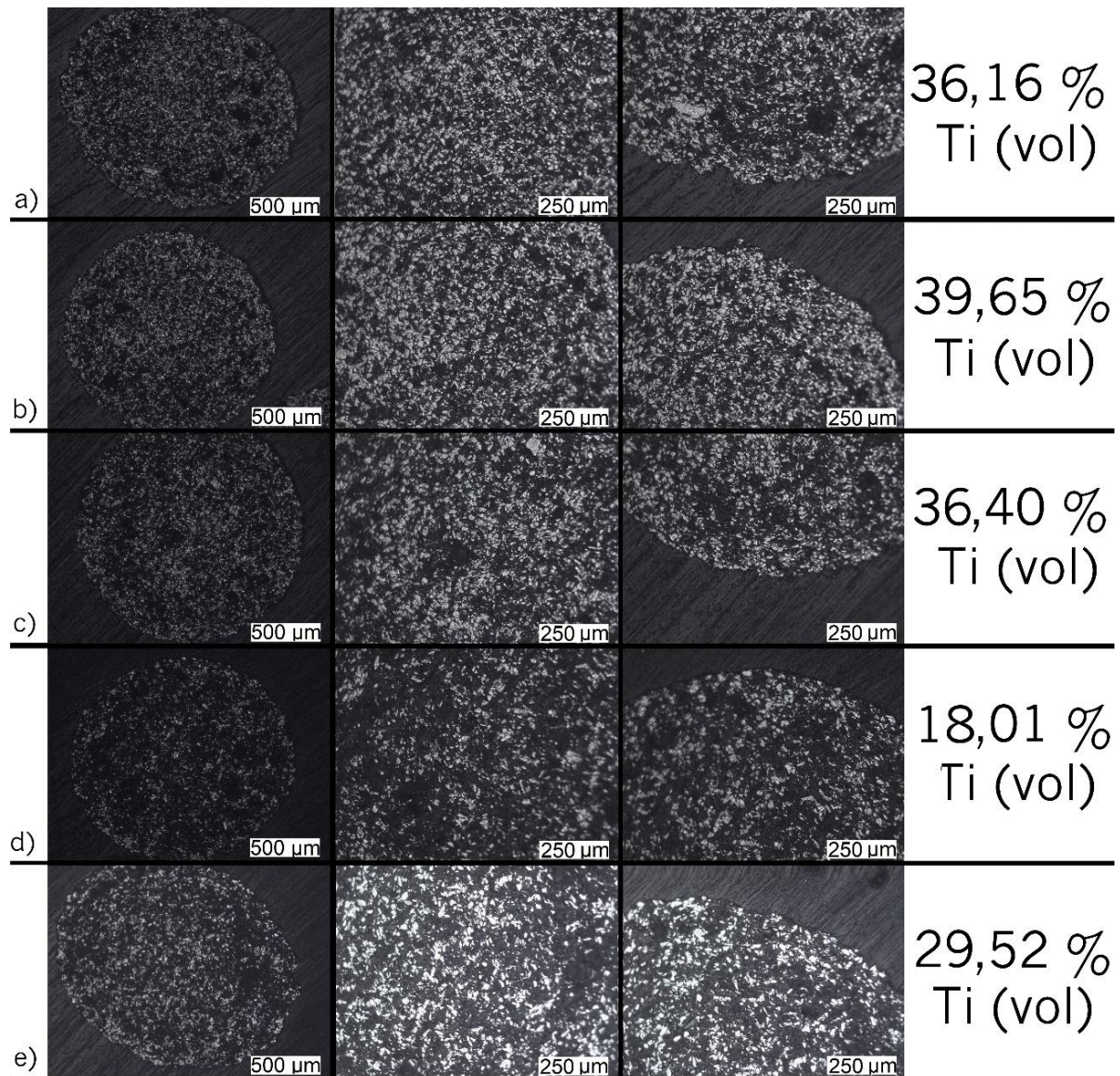


Figura 4.1: Imagens de microscopia óptica do 2º filamento e teor médio de Ti (% vol) associado:
Amostras a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

A extrusão do 3º filamento foi efetuada com maior teor volúmico de Ti, subindo este valor para 60% vol, de forma a verificar o teor máximo de incorporação de Ti no filamento com os parâmetros de extrusão utilizados nas extrusões anteriores. O procedimento utilizado foi igual ao dos filamentos anteriores. No entanto, a extrusão teve ser cancelada aproximadamente 4 minutos após o início do procedimento, devido a uma subida significativa do torque após o segundo minuto de extrusão, que poderia originar riscos para a integridade dos parafusos/motor da extrusora. Como seria de esperar, a pressão na fieira apresentou problemas semelhantes ao do torque, subindo

rapidamente para valores críticos de aproximadamente 75 bar. Estas subidas ocorreram devido a uma obstrução do canal de fluxo da fieira, associada a uma acumulação significativa de pó seco na fieira. Esta demonstra que com a subida do teor volúmico de Ti para 60%, o EVA perde a capacidade de molhar/envolver corretamente todo o Ti presente. Desta forma, não é possível efetuar a extrusão de um filamento com 60% vol em Ti com os parâmetros de extrusão utilizados ao longo deste trabalho.

Devido aos resultados da extrusão anterior, o quarto filamento foi extrudido utilizando o teor inicial de 54% vol de Ti. No entanto, foram utilizados novos pós de Ti com forma esférica, devido a complicações provenientes da etapa impressão, algo que será referido mais adiante nos resultados associados a essa etapa. A monitorização do torque e da pressão demonstrou que a alteração dos pós utilizados não afeta o procedimento, oscilando dentro dos mesmos valores observados durante a primeira e segunda extrusões. O filamento obtido apresentava uma textura e flexibilidade semelhantes à do segundo filamento. Após a extrusão foram efetuadas várias medições do diâmetro do filamento ao longo do seu comprimento. Os resultados destas medições encontram-se presentes na Tabela 4.2. Através destes valores foi calculado um diâmetro médio de $1,65 \pm 0,07$ mm.

Tabela 4.2: Valores do diâmetro do 4º filamento.

Diâmetro (mm)	Diâmetro Máximo (mm)	Diâmetro Mínimo (mm)	Desvio Padrão (mm)
1,65	1,74	1,54	0,07

Comparando estes valores com os obtidos para o segundo filamento, verifica-se que há uma maior variação dos diâmetros, bem como um aumento do diâmetro médio do filamento. Dada variação da força de puxo, devido a esta ter sido efetuada manualmente, o aumento do diâmetro do filamento estará associado ao uso de uma força de puxo média menor comparada com aquela exercida durante a recolha do 2º filamento. Da mesma forma, o aumento na variação dos diâmetros medidos sugere que durante a recolha ocorreu uma variação maior da força de puxo do que durante a recolha do 2º filamento.

De forma a melhorar a qualidade do quarto filamento em termos do seu diâmetro e homogeneidade, foi efetuada uma nova extrusão utilizando um reómetro capilar. Tal como na recolha durante a extrusão, foi necessário aplicar um conjunto de medidas de forma a compensar a falta de rolos de puxo. Adicionalmente, devido ao facto de que neste caso a extrusão do filamento ser efetuada na vertical, sentido descendente, foi necessário minimizar o efeito da gravidade, de forma a reduzir o estiramento que este induz no filamento à saída da capilar (fieira). Para resolver estes problemas, foram aplicadas duas medidas. A primeira consistiu em utilizar um perfil em L, em alumínio polido, colocando-o imediatamente à saída da fieira, como se pode observar na Figura 4.2. Desta forma o filamento seria capaz de deslizar ao longo do perfil, reduzindo o estiramento, bem como arrefecer mais rapidamente devido ao contacto com esta superfície fria e com elevada condutividade térmica. Este procedimento facilitou a recolha do filamento, de forma a garantir uma maior estabilidade na sua forma e diâmetro. A segunda medida consistiu, tal como na extrusão, em efetuar a recolha manualmente. Tal foi necessário de forma a impedir que o filamento fosse retido no perfil em L devido ao atrito induzido durante o deslizamento.

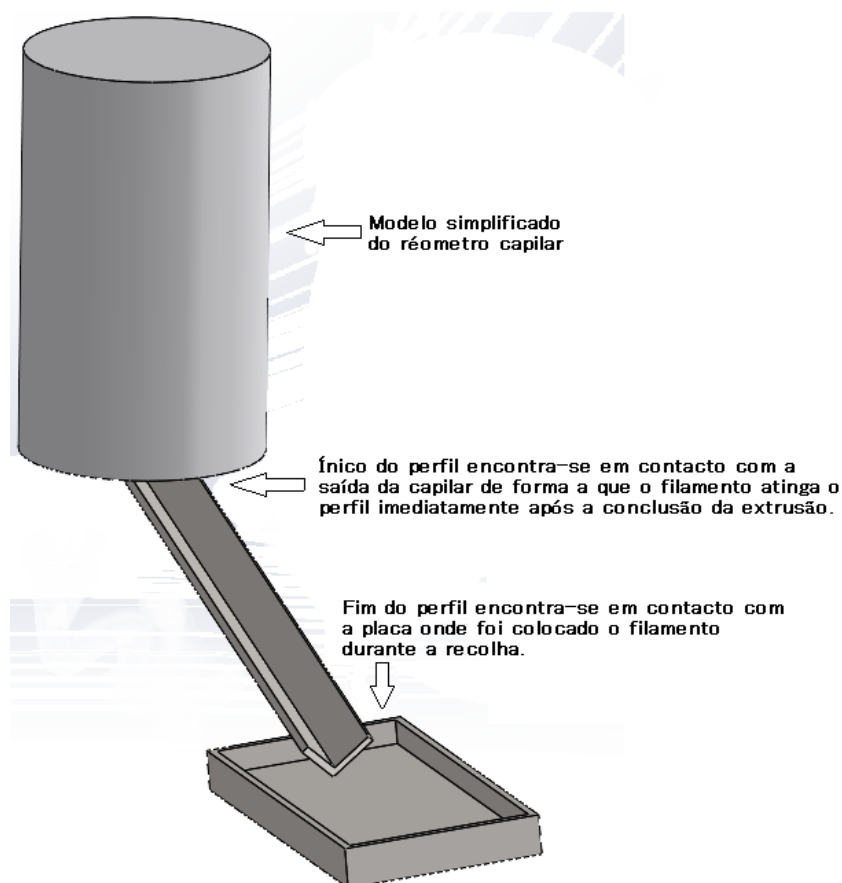


Figura 4.2: Esquema do procedimento efetuado para a extrusão secundária do 4º e 5º filamentos utilizando um reómetro capilar.

Após este procedimento, o diâmetro do filamento foi medido em várias secções. Os valores para esta medição encontram-se na Tabela 4.3. Através destes resultados é possível concluir que a extrusão do filamento no reómetro foi benéfica na alteração das dimensões do filamento, originando um diâmetro médio superior ao dos casos anteriores, de $1,72 \pm 0,06$ mm. O desvio-padrão deste filamento, embora ligeiramente menor, ainda é demasiado elevado para a etapa de impressão. Durante o procedimento não foram observadas bolhas de ar, concluindo-se assim que a variação do diâmetro do filamento, tal como na extrusão, deve ter origem no erro humano associado à recolha.

A homogeneidade do filamento foi analisada através da determinação da % vol de Ti no filamento, utilizando os dois métodos já mencionados na secção de Materiais e Métodos. As imagens obtidas por microscopia ótica das amostras do 4º filamento encontram-se na Figura 4.3. Através destas imagens é possível concluir que mesmo após a extrusão do filamento através do reómetro, a homogeneidade da mistura contínua a

ser extremamente baixa. Os resultados da % vol de Ti nas diferentes zonas do filamento, obtidos pelo método de análise de imagem, encontram-se na Figura 4.3. Os resultados obtidos pelo cálculo do teor de Ti (% vol) através do método das densidades encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: % vol. de Ti em cada amostra do 4º filamento calculado.

Amostra	Massa do EVA (g)	Volume de EVA (cm³)	Massa de Ti (g)	Volume de Ti (cm³)	% vol de Ti
1	0,0429	0,0451	0,2226	0,0495	52,31
2	0,0513	0,0540	0,2601	0,0578	51,70
3	0,0497	0,0524	0,2704	0,0601	53,44
4	0,0483	0,0508	0,2652	0,0589	53,70
5	0,0394	0,0415	0,2439	0,0542	56,66
6	0,0417	0,0439	0,2766	0,0615	58,36
7	0,0397	0,0418	0,2761	0,0614	59,51
8	0,0412	0,0434	0,2619	0,0582	57,29
				Filamento	55,37

A % vol. de Ti determinada através dos dois métodos difere do valor nominal (54% vol). O valor obtido pelo método das densidades, resultando em 55 ± 3 % vol, é apenas uma estimativa do teor volúmico de Ti que seria teoricamente esperado de acordo com as medidas e peso do filamento, assumindo a homogeneidade dos materiais. No entanto, com base nas imagens obtidas por microscopia ótica dos 2º e 4º filamentos, estes possuem na realidade um elevado grau de heterogeneidade, com variações significativas da % vol. de Ti ao longo do seu comprimento. Desta forma, o valor obtido pelo método das densidades não representa a % vol. de Ti real do 4º filamento, e é menos preciso do que o teor determinado através do método de análise de imagem.

O teor volúmico de Ti obtido através da análise das imagens do 4º filamento resultou num valor de 12 ± 2 % vol. Este valor é significativamente mais baixo que o valor teórico esperado. Devido aos resultados obtidos pelo 2º filamento, seria de esperar que a razão desta diferença fosse a falta de homogeneidade, e consequente seleção de uma

secção do filamento com teor reduzido. Embora o filamento tivesse sido extrudido através de um reómetro com o intuito de melhorar a sua homogeneidade, é possível concluir que este processo teve o efeito oposto. Devido a tal, foram desenvolvidas áreas com um teor de Ti significativamente reduzido, coincidentes com a secção do 4º filamento onde foram retiradas as amostras para a análise microestrutural, desta forma obtendo um teor volúmico de Ti extremamente reduzido.

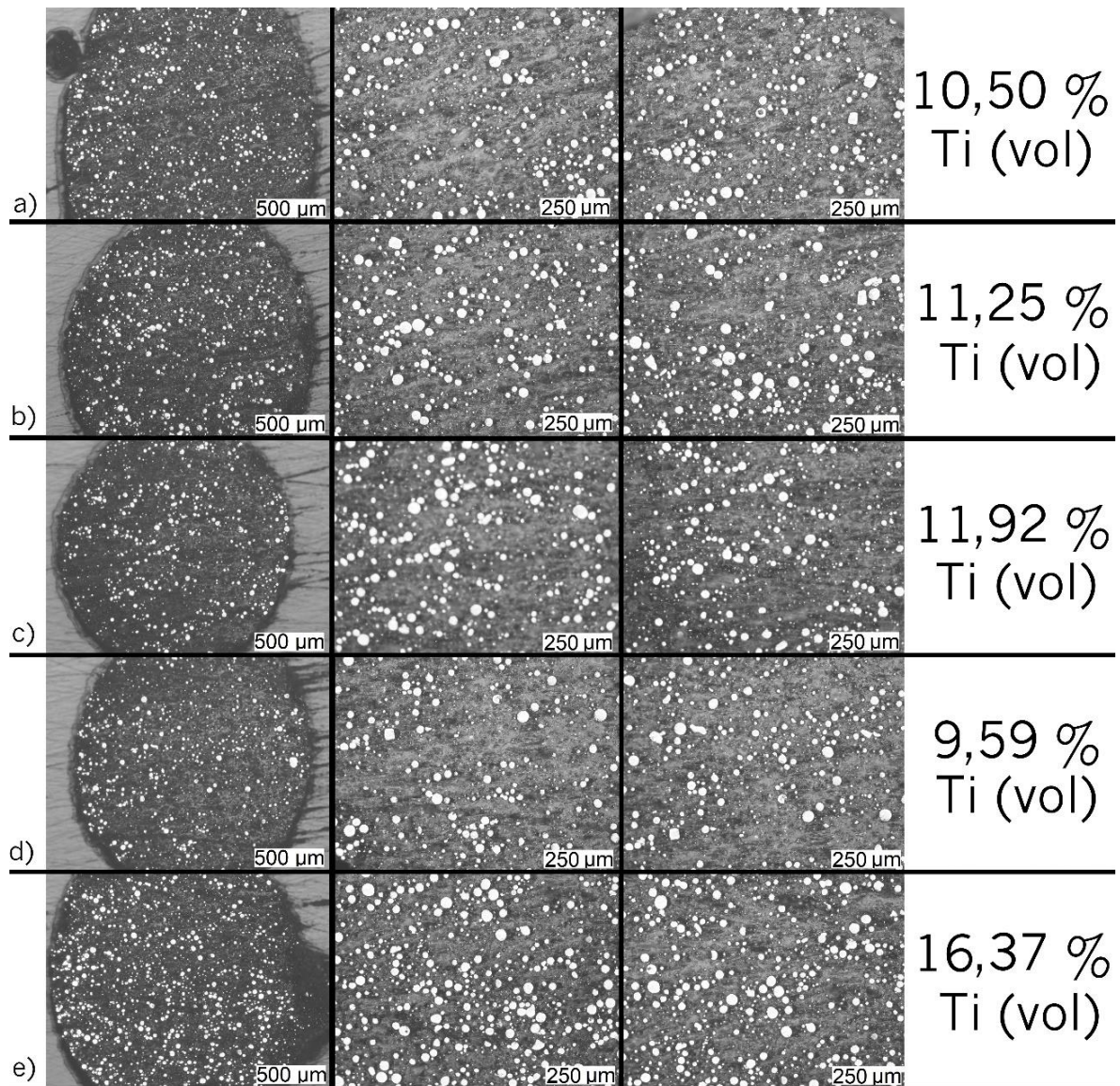


Figura 4.3: Imagens de microscopia óptica do 4º filamento e teor médio de Ti (% vol) associado:

Amostras a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5

A produção do último filamento, o quinto, foi efetuada de forma idêntica à do quarto, nos estágios de composição (na extrusora) e posterior extrusão no reómetro

capilar. No entanto, no reómetro utilizaram-se grânulos de maior tamanho e de forma irregular. Os resultados da extrusão foram inesperados, uma vez que o filamento resultante não possuía consistência suficiente para ser recolhido sem sofrer rotura. Adicionalmente, a textura deste filamento era extremamente rugosa, com várias imperfeições superficiais. Durante a extrusão foi observada a rutura de várias bolhas de ar, sugerindo que a razão por detrás dos defeitos observados, em comparação com a extrusão do quarto filamento, poderiam resultar da existência excessiva de ar no interior do reservatório, retido, em parte, no extrudido. A alteração dos parâmetros de extrusão, sobre a forma de um aumento da temperatura de pré-aquecimento e de extrusão para 150 °C, ou da velocidade de descida do pistão para 3,25 cm/min resultou na mesma qualidade de filamento obtido na extrusão inicial, desta forma reforçando a ideia que a falta de compactação dos grânulos no reservatório é a principal causa na falha da extrusão de um filamento adequado. O uso de grânulos maiores com forma irregular poderá reduzir significativamente o grau de empacotamento destes, resultando numa maior quantidade de vazio dentro do reservatório a ser preenchido por ar. Desta forma, seria necessário assegurar o uso de grânulos com melhor grau de empacotamento.

4.2. Impressão 3D de Amostras

Dos filamentos extrudidos, apenas foram utilizados os 2º e 4º filamentos para a impressão de amostras. Adicionalmente, entre cada tentativa de impressão, foram extrudidas pequenas quantidades de um filamento de PLA através da impressora de forma a limpar e remover os vestígios de filamento de Ti/EVA.

A primeira tentativa de impressão foi efetuada utilizando o segundo filamento. De forma a promover uma melhor flexibilidade, de acordo com o fabricante de filamentos altamente carregados com pós metálicos, o filamento foi pré-aquecido a uma temperatura de 70 °C. Os parâmetros iniciais de impressão utilizados encontram-se detalhados na 1ª tentativa da Tabela 3.5. Estes foram escolhidos uma vez que são aconselhados para a impressão com outros filamentos metálicos de teor volúmico em pó semelhante, tais como um filamento de PLA com 48% vol em cobre, ou um filamento de PLA com 49% vol em bronze.

Utilizando estes parâmetros não foi possível concluir a impressão da amostra. Foram observados dois problemas, o primeiro dos quais consistiu na rotura do filamento durante a impressão. É possível que o pré-aquecimento do filamento seja uma das causas principais da rotura, uma vez que embora promova um aumento da flexibilidade, também promove a diminuição da resistência do filamento, não conseguindo suportar a força de puxo induzida pelas engrenagens de puxo da impressora, responsáveis pela alimentação do filamento, durante a impressão. Adicionalmente, o uso de uma velocidade de impressão demasiado elevada induz uma maior velocidade de puxo e consequentemente uma maior força aplicada no filamento, facilitando a rotura. O segundo problema observado consistiu na acumulação de material parcialmente fundido no interior da fieira, bem como na proximidade das engrenagens. A acumulação de material no interior da fieira sugere que os pós de Ti utilizados no 2º filamento possuem uma distribuição de tamanho de partícula demasiado elevada bem como uma morfologia demasiado irregular, levando que as partículas de Ti mais grosseiras obstruam a fieira (*nozzle*). Por outro lado, a acumulação de material fundido nas engrenagens da impressora ocorre devido ao fluxo de material, fundido na cabeça de extrusão, sem sentido contrário ao desejado. Pensa-se que este fenómeno ocorre devido ao diâmetro do filamento utilizado ser demasiado pequeno, dando origem a um espaço livre entre o filamento e a entrada da cabeça de extrusão da impressora, através do qual o fluxo de material será menos restritivo que o fluxo através do *nozzle*.

As restantes tentativas de impressão foram efetuadas sem pré-aquecimento, alterando a temperatura de impressão, bem como substituindo a fieira inicial com 0,40 mm de diâmetro, por uma nova fieira com 0,80 mm de diâmetro. A subida da temperatura de impressão para 210 °C permitiu efetuar a impressão sem a rotura do filamento, embora ainda esta tivesse de ser cancelada devido a acumulação de material no interior da fieira e na proximidade das engrenagens de puxo da impressora. A substituição da fieira por uma de maior diâmetro foi efetuada de forma a facilitar o escoamento do material, e assim, reduzir a força necessária para alimentar o filamento. No entanto, ambas as tentativas de impressão efetuadas com a nova fieira tiveram de ser canceladas devido à sua obstrução. Face aos resultados das impressões efetuadas até este momento, é possível concluir que o filamento utilizado é inadequado para a

impressão de amostras devido a possuir um diâmetro demasiado baixo, e devido a ser composto por partículas de Ti com uma forma irregular. Devido a estas razões, a extrusão do próximo filamento para impressão foi efetuada com recurso a pós de Ti com uma morfologia esférica.

Após a extrusão do 4º filamento, este foi utilizado para efetuar impressões, começando com os parâmetros iniciais disponíveis na Tabela 3.6. É de notar que a temperatura inicial planeada para efetuar a primeira impressão era 130 °C, dada a elevada qualidade do filamento após este ter sido extrudido a esta temperatura através do reómetro. No entanto, o software de controlo da impressora utilizada não permite selecionar esta temperatura para a impressão a esta temperatura por ser demasiado baixa. Por este motivo a temperatura inicial foi alterada para 150 °C, sendo este o valor mais baixo permitido. A fiavel também foi alterada, utilizando de novo uma com um diâmetro de 0,4 mm, na expectativa que a alteração dos pós de Ti fosse suficiente para resolver o problema da tendência para obstruir a fiavel.

A 1ª tentativa de impressão teve de ser cancelada pouco depois de iniciar o processo, uma vez que a impressora não foi capaz de depositar o material em cima da cama, ficando este retido na fiavel. Durante esta tentativa, não foi observada a acumulação de material nas engrenagens, nem a rotura do filamento. A falta da capacidade de deposição do material por parte da impressora pode ser atribuída aos parâmetros de impressão utilizados nomeadamente, uma velocidade de impressão demasiado elevada, que não dá tempo a que o filamento funda na cabeça de extrusão. Por outro lado, a temperatura de impressão utilizado poderia ser demasiado baixa, tornando o filamento demasiado viscoso. De forma a clarificar esta situação, foram efetuadas mais tentativas alterando os parâmetros de impressão.

Da 2ª a 6ª tentativa, a impressão foi efetuada a diferentes temperaturas, progressivamente mais elevadas. Embora a temperatura de deposição tenha sido aumentada para 230 °C, nenhuma das tentativas originou a deposição do filamento, sugerindo que o problema estaria na velocidade de impressão.

Nas tentativas de impressão seguintes, a velocidade de impressão foi alterada, começando por a reduzir para 30 m/s na 7ª tentativa. Os resultados desta foram idênticos aos das tentativas anteriores, demonstrando a incapacidade de depositar o filamento. No entanto, uma *nozzle* com diâmetro baixo requer uma pressão elevada para que ocorra o escoamento do material, exigindo desta forma um filamento capaz de exercer uma força elevada. Desta forma, a 8ª tentativa de impressão foi efetuada com os mesmos parâmetros de impressão, mas com uma fieira com um maior diâmetro de 0,8 mm, reduzindo a pressão necessária para que esta seja mais compatível com a pressão induzida após a redução da velocidade de impressão.

A alteração da fieira em conjunto com a diminuição da velocidade de deposição foi suficiente para que ocorresse alguma deposição do filamento. No entanto esta foi muito limitada, depositando apenas a primeira camada de filamento associada ao perímetro externo do componente a imprimir. Dada esta melhoria dos resultados, foi efetuado uma nova tentativa de impressão, reduzindo a velocidade de deposição para 25 m/s. Utilizando esta velocidade, a impressora foi capaz de depositar continuamente o filamento, desenvolvendo as primeiras duas camadas completas do componente a imprimir sem falhas. Após finalizar a construção da segunda camada, o filamento começou a acumular-se na periferia exterior da fieira, causando problemas na deposição das camadas seguintes. A adesão por parte do filamento à periferia exterior da fieira sugere que esta poderia conter restos de filamento de impressões anteriores, que depois entraram em contacto com o filamento, arrastando-o.

Após a limpeza da fieira, a impressão foi repetida usando os mesmos parâmetros. Os resultados desta tentativa foram idênticos aos da anterior, demonstrando que a razão da acumulação do material não seria o estado da fieira. De seguida foram efetuadas novas tentativas de impressão reduzindo a velocidade de deposição para 20 mm/s e 10 mm/s, na 10ª e 11ª tentativas respetivamente. Esta redução resultou, mais uma vez, na falta da capacidade de deposição do material. A última tentativa de impressão foi efetuada com a mesma velocidade de deposição e temperatura de impressão que a 9ª tentativa, mas com uma temperatura da cama superior de 90 °C. O aumento da temperatura da cama foi efetuado de forma a promover uma melhor

adesão entre o filamento e a cama, reduzindo o risco da adesão do material com a periferia da fieira. No entanto, os resultados obtidos foram idênticos aos da 9ª tentativa, depositando as primeiras duas camadas do componente a imprimir antes de aderir à periferia da fieira.

Embora seja observada uma melhoria progressiva dos resultados através da alteração dos pós utilizados para a produção do filamento, do aumento do diâmetro da fieira, bem como da redução da velocidade de deposição para 25 mm/s, este filamento continua a demonstrar pouca adequação para impressão, quando comparado com outros filamentos comerciais com uma base de PLA, e contendo teores volúmicos semelhantes de pós metálicos.

Após a última tentativa de impressão, a quantidade de filamento extrudido foi esgotada. Devido aos defeitos do 5º filamento, bem como a falta de tempo para efetuar uma nova extrusão, não foi possível a continuidade a este trabalho.

4.3. Remoção do Ligante

Antes de efetuar o processo de remoção do ligante foi necessário estabelecer um ciclo térmico. Este foi estabelecido tendo por base os resultados de ensaios DTA/TGA do 2º filamento, presentes nas Figura 4.4 e Figura 4.5.

O primeiro ensaio foi efetuado com o intuito de verificar as reações que ocorrem durante o aquecimento de uma amostra até 600 °C. É possível observar a ocorrência três reações endotérmicas durante o decorrer deste ensaio. A primeira reação ocorre entre 300 °C e 370 °C, e corresponde à eliminação do ácido etanoico do EVA [25] e tem associada uma pequena perda de massa. A segunda reação ocorre no intervalo 400 °C e 475 °C, e resultada da cisão da cadeia principal do EVA, resultando na rápida degradação do EVA restante, e consequentemente ocorre a maior perda de massa por parte do filamento. A reação final pode ser observada após o fim da degradação do EVA, começando a aproximadamente 480 °C. Esta reação corresponde à oxidação do Ti presente no filamento, e que ocorre continuamente até a temperatura final do ensaio. Devido a tal, pode ser observado um acréscimo de aproximadamente 4% do peso inicial da amostra. Uma vez que a remoção do ligante deve ser efetuada de forma que não

ocorra oxidação do filamento durante o processo, é necessário implementar um ciclo térmico de remoção do ligante minimize a oxidação do Ti.

Com o intuito de obter mais informação sobre o processo de degradação do EVA, foram efetuados um conjunto de três novos ensaios, com estágios de 30 minutos a 450, 475 e 500 °C. Estas temperaturas foram escolhidas devido a proximidade que têm com o fim da temperatura de degradação do EVA.

Através dos resultados, é possível verificar que uso de um estágio a temperaturas inferiores é benéfico para a remoção do ligante uma vez que nenhuma das amostras sofreu uma oxidação tão significativa como a amostra sem estágio. Este efeito também pode ser observado na redução da taxa de aumento da massa após a conclusão da degradação do EVA.

Os resultados mostram que um estágio a 500 °C permite obter o menor ganho de massa até a temperatura final de 600 °C. Embora após a conclusão do estágio a amostra apresente o maior ganho de massa, a taxa com que esta sobe é ligeiramente menor quando comparada às outras amostras, resultando em um ganho de massa de apenas 2% até 600 °C. Devido a estes resultados foi estabelecido um ciclo térmico com um estágio de 3 horas a 500 °C, utilizando uma taxa de arrefecimento e aquecimento idêntica de 5 °C/min.

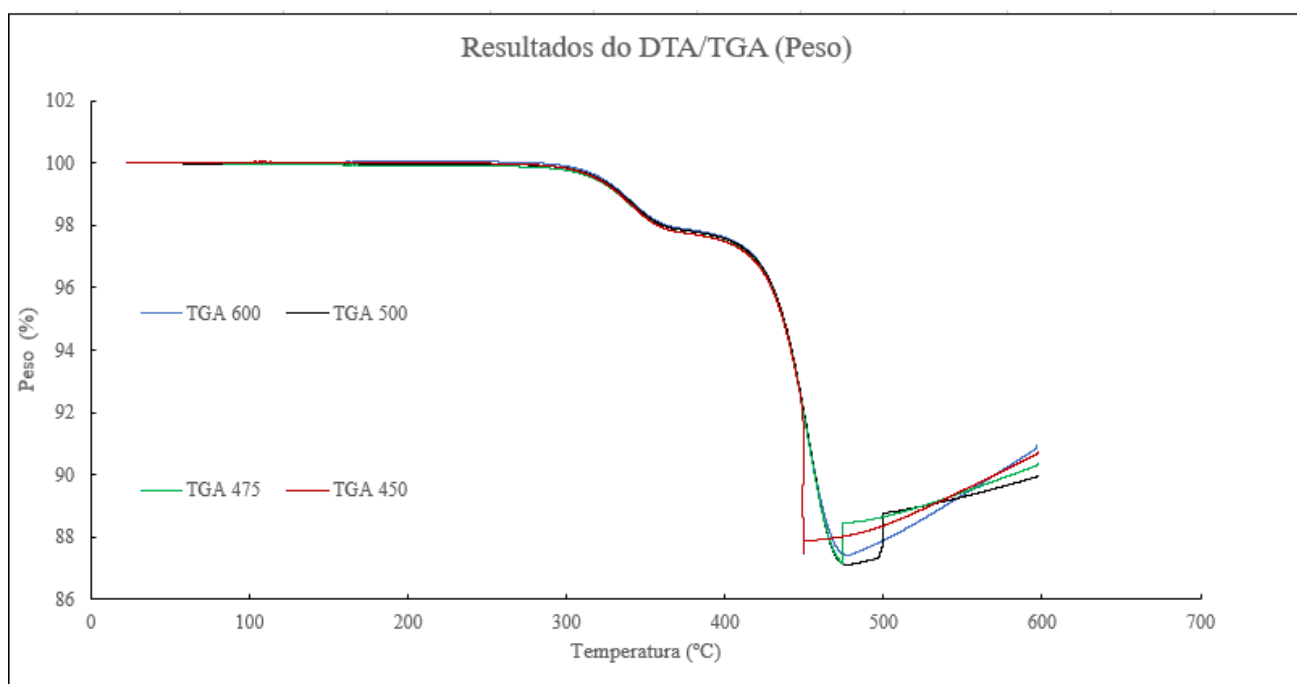


Figura 4.4: Curvas de DTA/TGA para os diferentes ciclos térmicos (Peso).

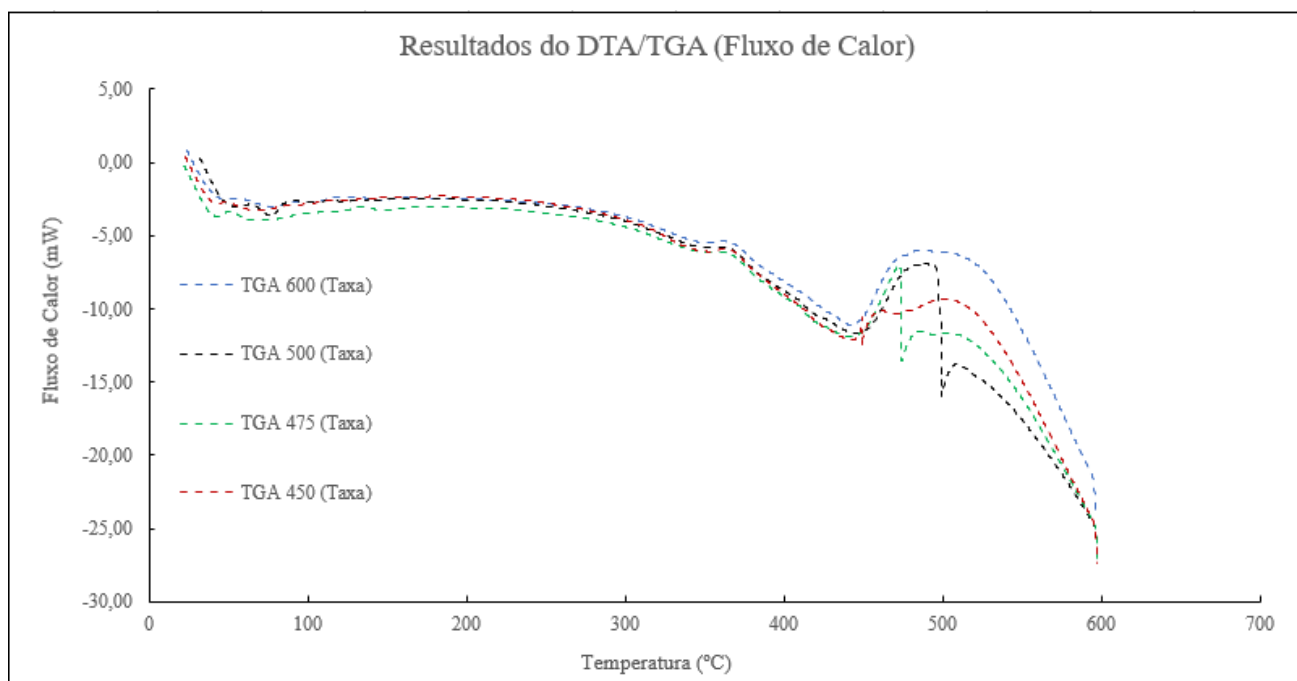


Figura 4.5: Curvas de DTA/TGA para os diferentes ciclos térmicos (Fluxo de Calor).

A de remoção do ligante foi depois aplicado a uma das duas amostras prensadas a 100 °C. A amostra prensada foi utilizada de forma a permitir verificar a eficácia do ciclo térmico de remoção do ligante antes de imprimir uma amostra com o filamento. Os resultados foram problemáticos, uma vez que a amostra colapsou, tendo sido incapaz

de manter a sua forma, tal como pode ser observado na figura 4.6. Adicionalmente, a base da amostra apresentava vários orifícios, enquanto a face superior manteve-se lisa. Estes resultados sugerem que devido á prensagem, o EVA ficou acumulado na superfície da base da amostra, saindo exclusivamente através desta durante o processo de remoção do ligante. É improvável que o ciclo térmico utilizado seja a principal razão para a remoção do ligante ter falhado, sendo mais provável que a amostra em si não fosse representativa dos resultados esperados quando for efetuada a aplicação do ciclo de remoção do ligante a uma amostra impressa.

De forma a confirmar esta hipótese, foi efetuada uma análise microestrutural de umas das duas amostras prensadas a 120 °C. Uma colagem contínua de várias imagens da secção transversal da amostra está apresentada na Figura 4.7. Através desta, é possível observar que a compressão das amostras do 2º filamento, resultou em uma distribuição relativamente homogénea dos pós de Ti. A secção da imagem associada à base da amostra apresenta uma concentração de EVA elevada comparativamente à face superior da amostra, onde existe uma elevada concentração de Ti. Estes resultados aparentam confirmar a hipótese de que a compressão resulta numa acumulação do EVA na base da amostra. Uma vez que as amostra prensadas não possuem a homogeneidade esperada para representar uma amostra impressa, estas não podem ser utilizadas para testar o ciclo de remoção do ligante escolhido.

Uma vez que não foi possível imprimir uma amostra no decorrer deste trabalho, e que as amostra prensadas não podem ser utilizadas para testar o ciclo de remoção, este processo não foi novamente efetuado.



Figura 4.6: Imagem da amostra do 2º filamento prensada após a remoção do ligante.

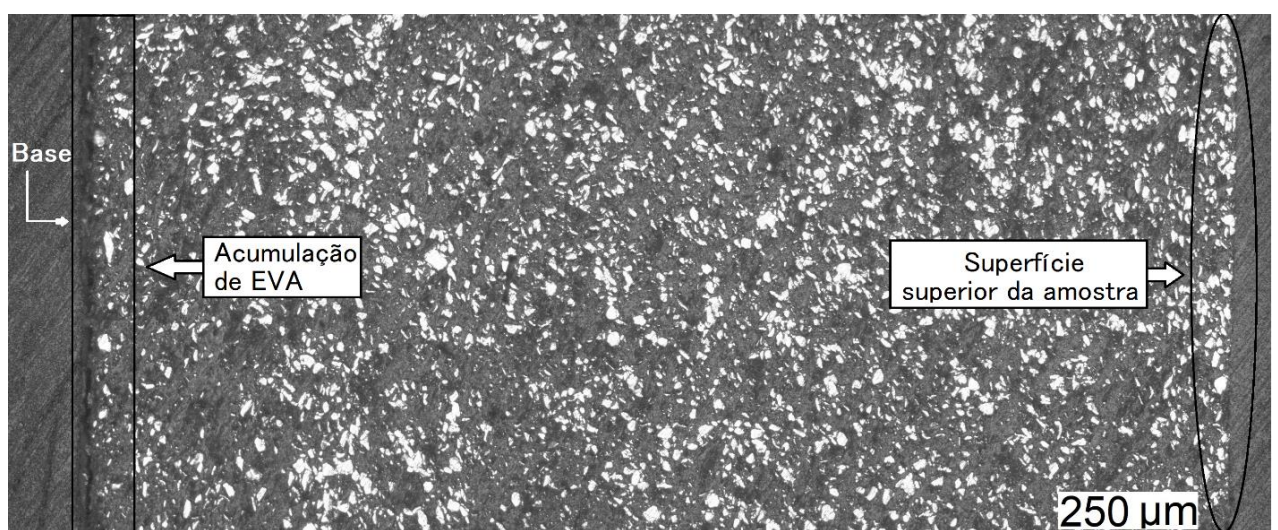


Figura 4.7: Imagem de microscopia ótica da secção transversal de uma amostra prensada do 2º filamento.

5. Conclusões

Com base nos resultados deste trabalho, é possível concluir que apesar de todos os problemas ocorridos, o uso do EVA, escolhido como o ligante, para a produção de componentes de Ti por FFF parece ter potencial devido a vasta gama de temperaturas a que este pode ser processado, o que oferece uma vantagem significativa no controlo das propriedades do feedstock em que é utilizado, através da alteração das temperaturas de processamentos.

A etapa de extrusão demonstrou que é possível extrudir filamentos de Ti com o EVA escolhido, desde que o conteúdo de Ti não exceda 54% vol. Infelizmente, dada a falta de uma automatização dos sistemas de alimentação e recolha, os resultados face à homogeneidade do filamento diferem do esperado. Adicionalmente, a falta de um sistema de recolha do filamento dificulta a obtenção de um filamento com diâmetro constante, algo necessário para um bom filamento de impressão.

A etapa de impressão demonstrou que os filamentos extrudidos são difíceis de imprimir, dando origem a vários problemas durante cada tentativa de impressão conforme os parâmetros impressão e o filamento utilizados. No entanto, existe a possibilidade de que uma otimização dos parâmetros de impressão permita imprimir uma amostra, atendendo à melhoria observada ao longo do processo de tentativa e erro efetuado na impressão.

Não foi possível verificar a eficácia do ciclo térmico de remoção do ligante desenvolvido dada a incapacidade de imprimir uma amostra adequada para testar os efeitos deste ensaio. Adicionalmente, uma vez que as amostras prensadas não representam corretamente uma peça impressa, dada a acumulação de EVA na superfície da base da amostra, estas também não puderam ser utilizadas para efetuar esta verificação.

6. Propostas para trabalhos futuros

6.1. Estado do trabalho

O trabalho laboratorial efetuado até ao momento de escrita foi insuficiente para confirmar se o EVA escolhido seria um ligante adequado para a produção de componentes por FFF, embora tenha demonstrado o seu potencial para tal.

O tempo para efetuar este trabalho foi infelizmente reduzido devido às restrições associadas com a pandemia, bem como devido a um atraso significativo na obtenção dos novos pós de Ti com morfologia esférica. Assim, não foi possível imprimir amostras e, conseqüentemente, testar as condições previstas para a remoção do ligante e a sinterização.

Ao longo deste trabalho foram efetuadas mudanças ao planeamento de etapas inicial representado na figura 6.1. No entanto, com base no trabalho experimental efetuado, foi desenvolvido um novo planeamento de etapas, mais realista (que represente melhor o que foi efetuado).

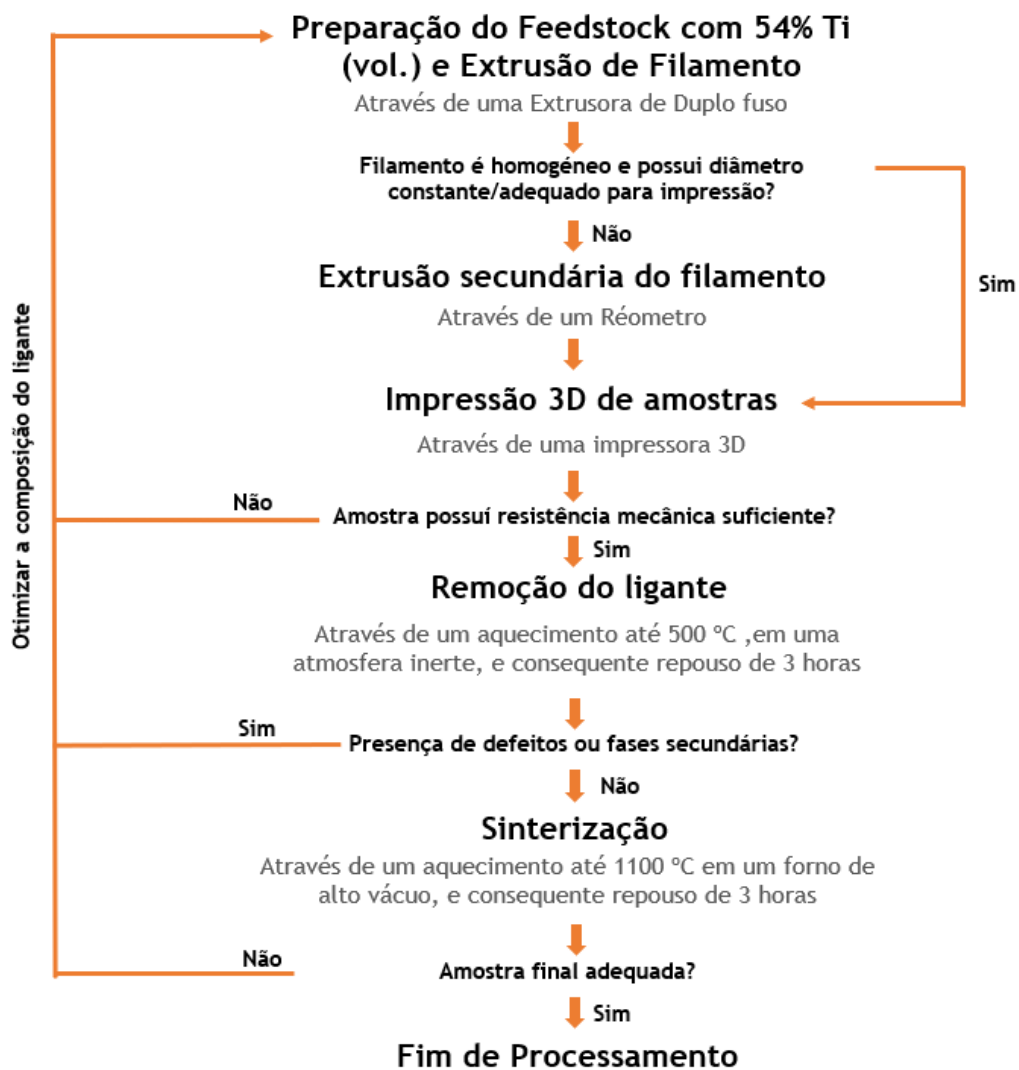


Figura 6.1: Diagrama do planeamento de etapas para o processamento de metais por FFF atualizado.

6.2. Propostas para Trabalhos

6.2.1. Propostas sem alteração do ligante

Mantendo o ligante utilizado neste trabalho, é importante que estudos futuros otimizem as condições de processamento utilizadas.

Os principais problemas observados com os filamentos produzidos estão associados às medidas aplicadas para compensar a falta de um sistema de alimentação automático, bem como à falta de um sistema de recolha do filamento. Através da implementação destes sistemas, é esperado que a variação no débito de alimentação dos materiais, bem como a variação no diâmetro do filamento possam ser minimizadas,

resultando assim num filamento de melhor qualidade. Na extrusora, o uso de uma fieira com uma geometria de canal de fluxo mais adequada poderá evitar a acumulação de pó no seu interior. A utilização de um maior diâmetro do canal de saída também poderá favorecer a produção de um filamento de maior diâmetro.

Desta forma é importante repetir o procedimento de extrusão do filamento com os parâmetros utilizados, mas com a implementação de sistemas de alimentação e de recolha do filamento, bem como utilizando uma extrusora com uma geometria da fieira mais adequada.

A otimização dos parâmetros de impressão também deve permitir com que esta seja efetuada com sucesso. A escolha de uma distância superior entre a fieira e cada camada, bem como uma redução ligeira da velocidade de deposição, são alterações que face aos últimos resultados obtidos, devem permitir resolver o problema de adesão do material depositado na periferia da fieira.

Referências

- [1] D. Pranzo, P. Larizza, D. Filippini, and G. Percoco, "Extrusion-based 3D printing of microfluidic devices for chemical and biomedical applications: A topical review," *Micromachines*, vol. 9, no. 8, 2018, doi: 10.3390/mi9080374.
- [2] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges," *Compos. Part B Eng.*, vol. 143, no. December 2017, pp. 172–196, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [3] C. Zitelli, P. Folgarait, and A. Di Schino, "Laser powder bed fusion of stainless steel grades: A review," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 7, 2019, doi: 10.3390/met9070731.
- [4] D. Dev Singh, T. Mahender, and A. Raji Reddy, "Powder bed fusion process: A brief review," *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 350–355, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.415.
- [5] Z. jue Tang *et al.*, "A review on in situ monitoring technology for directed energy deposition of metals," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 108, no. 11–12, pp. 3437–3463, 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05569-3.
- [6] A. Dass and A. Moridi, "State of the Art in Directed Energy Deposition : From," *Coatings*, 2019.
- [7] M. Kaur and K. Singh, "Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 102, no. April, pp. 844–862, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.04.064.
- [8] T. Grzegorz Gawet, "Review of additive manufacturing methods," *Solid State Phenom.*, vol. 308, no. July, pp. 1–20, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.308.1.
- [9] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, N. Soro, D. Kent, and M. S. Dargusch, "Additive manufacturing of low-cost porous titanium-based composites for biomedical applications: Advantages, challenges and opinion for future development," *J.*

- Alloys Compd.*, vol. 827, p. 154263, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154263.
- [10] Y. Yang, C. Zhang, D. Wang, L. Nie, D. Wellmann, and Y. Tian, "Additive manufacturing of WC-Co hardmetals : a review," pp. 1653–1673, 2020.
 - [11] S. Roshchupkin, A. Kolesov, A. Tarakhovskiy, and I. Tishchenko, "A brief review of main ideas of metal fused filament fabrication," *Mater. Today Proc.*, vol. 38, pp. 2063–2067, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.142.
 - [12] S. Cano *et al.*, "Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation," *Addit. Manuf.*, vol. 26, no. January, pp. 117–128, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.01.001.
 - [13] metode penelitian Nursalam, 2016 and A. . Fallis, "濟無No Title No Title," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
 - [14] 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 (Basel)*, vol. 11, no. 5, 2018, doi: 10.3390/ma11050840.
 - [15] Y. Zhang, S. Bai, M. Riede, E. Garratt, and A. Roch, "A comprehensive study on fused filament fabrication of Ti-6Al-4V structures," *Addit. Manuf.*, vol. 34, no. April, p. 101256, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101256.
 - [16] P. Singh, Q. Shaikh, V. K. Balla, S. V. Atre, and K. H. Kate, "Estimating Powder-Polymer Material Properties Used in Design for Metal Fused Filament Fabrication (DfMF3)," *Jom*, vol. 72, no. 1, pp. 485–495, 2020, doi: 10.1007/s11837-019-03920-y.
 - [17] 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, no. September, p. 100861, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100861.
 - [18] 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 (Basel)*., vol. 13, no. 21, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/ma13214718.
- [19] W. Lengauer *et al.*, "Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 82, no. February, pp. 141–149, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.04.011.
- [20] M. K. Agarwala, R. Van Weeren, A. Bandyopadhyay, A. Safari, S. C. Danforth, and W. R. Priedeman, "Filament Feed Materials for Fused Deposition Processing of Ceramics and Metals," *Proc. of the Solid Free. Fabr. Symp.*, pp. 451–458, 1996, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/2152/70277>.
- [21] C. Kukla, S. Cano, D. Kaylani, S. Schuschnigg, C. Holzer, and J. Gonzalez-Gutierrez, "Debinding behaviour of feedstock for material extrusion additive manufacturing of zirconia," *Powder Metall.*, vol. 62, no. 3, pp. 196–204, 2019, doi: 10.1080/00325899.2019.1616139.
- [22] L. Gorjan, L. Reiff, A. Liersch, and F. Clemens, "Ethylene vinyl acetate as a binder for additive manufacturing of tricalcium phosphate bio-ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 13, pp. 15817–15823, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.260.
- [23] 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.
- [24] E. Gordo *et al.*, "Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-Alumina composites," *Key Eng. Mater.*, vol. 704, no. Mmc, pp. 28–37, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.704.28.
- [25] R. A. Shanks, S. McRae, and M. Pannirselvam, "Thermomechanical properties of polypropylene isomers and copolymers," *Chemeca 09*, no. January 2009, p. 228, 2009.