



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Fusão Selectiva por Laser (SLM) como processo de eleição para a produção de componentes multimaterial

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

Selective Laser Melting as an elective technology for manufacturing multimaterial parts

Autor

Gonçalo Vaz Martins Garcia de Oliveira

Orientadoras

Maria Teresa Freire Vieira

Cristina Fernandes

Júri

Presidente	Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Orientador	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra
Vogais	Professor Doutor Artur Jorge dos Santos Mateus Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Leiria



Coimbra, Setembro, 2017

“A vida é linda, o problema é que muitos confundem lindo com fácil”

Quino, em ”Mafalda”

Agradecimentos

O meu maior e incondicional obrigado vai para os meus pais, que sempre me deram as maiores provas de amor e a quem devo toda a minha educação. Deixo também um obrigado à minha irmã Maria por ter aturado um irmão tão chato e a toda a minha família pela motivação e carinho que me deram. Tenho muito orgulho em todos vocês.

Quero agradecer à Professora Doutora Maria Teresa Vieira por ser prova que o trabalho e a dedicação são forças sem igual para o conhecimento e deixo-lhe o meu muito obrigado por me ter inspirado nesse sentido. Agradeço, também, à Doutora Sofia e à Doutora Paula e ao resto do pessoal do laboratório que sempre me ajudaram quando precisei. Obrigado Daniel, Cristiano, Artem, Renata, Camilo, Xavi, João, Patrícia e Ritas.

Deixo o meu agradecimento à Palbit por toda a participação e apoio que deu, em particular à Doutora Cristina e ao Engenheiro Daniel, que foram os responsáveis por esta parceria, e aos restantes engenheiros pela amabilidade e divertimento com que me acolheram no seu local de trabalho. Um gigante obrigado ao Filipe que fez comigo a “Team Palbit”. Deixo, também, um obrigado ao CDRsp e ao PAMI por terem apoiado e possibilitado o trabalho que foi feito nesta dissertação de mestrado.

Por último quero agradecer aos meus amigos, porque sem eles a vida não era tão colorida. Começo por agradecer aos amigos de curso por serem aqueles com que partilhei a maioria da minha vida académica e mais me diverti. Em particular ao Miguel e ao André pelas inúmeras horas que passámos juntos e não esquecendo a mítica equipa das Febras do TóZé: Adriana, Sousa, Melo, Sébastien, Rita e Brito, obrigado pela vossa companhia. Deixo o meu profundo obrigado ao grupo do Projecto Tau por ser uma segunda família que me acolheu e formou enquanto pessoa. Agradeço também ao CUMN pelos dois primeiros anos de faculdade que em muito me ensinaram a crescer. Obrigado Mariana, António e D’Orey pelos espectaculares momentos que passámos juntos. Finalmente, um agradecimento aos amigos de longa data que são prova que a amizade é intemporal. Muito obrigado ao Rui, à Catré e à Bicker por me acompanharem desde os dias da escola e ao João, ao Francisco e à Filipa por serem os amigos que há mais anos tenho comigo.

Resumo

Na indústria de ferramentas de corte de alto-desempenho há uma procura actual de soluções mais eficazes de ligação permanente de pastilhas de corte, em carboneto de tungsténio, com o seu suporte em aço ferramenta. Uma tecnologia, que se tem vindo a afirmar nos últimos anos, no domínio dos metais e ligas metálicas, é a Fusão Selectiva por Laser – SLM, que pode vir a constituir para uma solução viável na produção destes componentes em “multimaterial”, mesmo que um dos materiais seja o carboneto de tungsténio (material de eleição para operações de corte). Esta tecnologia possui grande versatilidade no processamento rápido de materiais, para o fabrico de componentes com elevada complexidade geométrica. Neste contexto, a dissertação procurou encontrar soluções para otimizar o processo de ligação entre dois materiais com propriedades térmicas e mecânicas díspares (carboneto de tungsténio e aço ferramenta). A criação de interfaces ajustáveis às propriedades de cada um dos materiais através da modificação das superfícies por revestimentos finos e com elevada adesão ao substrato, foi a solução estudada. Através do processo de pulverização catódica foi depositado aço/pó de aço; aço/pó de WC; e aço/pastilha de WC-Co. Da solução pó de aço revestido com aço resultou a possibilidade de ter uma superfície final com um acabamento espelho, inusitado em superfícies resultantes da produção por SLM. As outras soluções ajudaram a compreender os mecanismos de falha que ocorrem durante a junção WC/aço e encontrar novas aproximações ao problema.

Palavras-chave: Fusão Selectiva a Laser (SLM), Pulverização Catódica, Carboneto Tungsténio, Aço ferramenta H13, Ligação Metal-Cerâmico.

Abstract

Nowadays, the high-performance cutting tools industry is looking for more efficient solutions for the permanent joining of tungsten carbide inserts with tool steel holders. One technology, that is gaining market in the metal and metal alloy domain, is Selective Laser Melting – SLM, that may become a viable solution with the production of this multimaterial components, even if one of this materials is tungsten carbide (cutting tools preferred material). This technology has great versatility with rapid material processing for the production of components with high geometric complexity. In this context, this work looked for solutions to optimize the joining process of two materials with very different thermal and mechanic properties (tungsten carbide and tool steel). The creation of adjustable interfaces for the properties of each material, through the surface modification by thin-film coating with high substrate adhesion, was the solution studied. With the use of the sputtering technique, it was sputtered steel/steel powder; steel/WC powder; and steel/WC-Co base. From the steel coated steel powders solution, resulted the possibility to have a final surface with a mirror like finish, which is not common in surfaces of components produced with SLM. The other solutions, helped to comprehend the missing mechanisms that occur during WC/steel joining and to find new approaches to the problem.

Keywords Selective Laser Melting (SLM), Sputtering, Tungsten Carbide, H13 Tool Steel, Metal-Ceramic Joining.

Índice

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
Nomenclatura.....	xv
Símbolos	xv
Siglas	xv
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Ligação metal-cerâmico.....	3
2.2. Fusão Selectiva por Laser	6
2.2.1. SLM e H13	7
2.2.2. SLM e WC.....	7
2.2.3. SLM e ligação entre materiais	8
2.3. SLM e pó revestido.....	10
2.3.1. Pó de WC.....	10
2.3.2. SLM e WC revestido a aço.....	11
2.3.3. Pó de aço.....	12
2.4. Moagem de Alta Energia (MAE).....	13
3. Procedimento e Metodologia Experimental	15
3.1. Caracterização dos pós.....	17
3.2. Processo de Pulverização Catódica.....	19
3.3. Processo de Fusão Selectiva por Laser	21
3.4. Caracterização após SLM	23
4. Resultados e Discussão.....	25
4.1. Caracterização dos pós.....	25
4.1.1. Análise granulométrica (1º e 2ºS).....	25
4.1.2. Análise da forma das partículas (º3S).....	27
4.1.3. Análise da composição química e física (4ºS).....	29
4.1.4. Análise da escoabilidade	31
4.2. Caracterização das Amostras produzidas por SLM	33
4.2.1. Estudo 1	33
4.2.2. Estudo 2	37
4.2.3. Estudo 3	39
4.2.4. Estudo 4	46
5. Conclusões.....	47
Referências Bibliográficas.....	49
Anexo A.....	55
Anexo B.....	61
Anexo C.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Factores que interferem na ligação metal-cerâmico devido a coeficientes de dilatação diferentes (adaptado [1]).	3
Figura 2.2. Interfaces de metal-cerâmico com transferência de massa [3]: em gradiente ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$;) (a); $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$. (com formação de TiSi , Ti_5Si_3 e TiN) (b); $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (com formação de CuAlO_2 .) (c).	4
Figura 2.3. Interfaces metal-cerâmico sem transferência de massa [3]: há mulite/ Mo (a); $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b).	5
Figura 2.4. Processo de produção por SLM (adaptado de [6]).	6
Figura 2.5. SLM de aço-cobre [16] (a); SLM de alumínio-cobre [15] (b).	9
Figura 2.6. Micrografia da interface aço 316L/cobre C18400 [16] (a); Micrografia da interface $\text{AlSi10Mg}/\text{cobre C18400}$ após corte por FIB (Focused Ion Beam) [15] (b).	9
Figura 2.7. Pó WC não revestido (a); pó WC revestido com aço 304 enriquecido com Ni (b) [19].	11
Figura 2.8. WC com revestimento/ligante de aço 304L: após prensagem seguida de sinterização(a); por SLS (Selective Laser Sintering) (b) [20].	12
Figura 2.9. Pó de aço 316L não revestido (a); pó de aço 316L revestido com aço 316L (b) [21].	12
Figura 3.1. Equipamento de Pulverização Catódica (a); Alvo montado no sistema magnetron (é visível a influencia do campo magnético do magnetron depois de algum tempo de deposição) (b).	19
Figura 3.2. Equipamento SLM®125HL da SLM Solutions GmbH.	21
Figura 4.1. Análise granulométrica dos pós de WC revestidos durante 24h a partir da pulverização catódica de 316L.	26
Figura 4.2. Análise granulométrica dos pós de H13 revestidos 1h por pulverização catódica de H13.	27
Figura 4.3. Partículas de pó de aço H13 revestidas durante 1h com H13 (SEM), 1.000x (a); 2.000x (b).	27
Figura 4.4. Partículas de pó de WC (6 μm) antes do revestimento por pulverização catódica do aço 316L (SEM): 2.000x (a); 10.000x (b).	28
Figura 4.5. Partículas de pó de WC (6 μm) após revestimento (24h) por pulverização catódica do aço 316L (SEM): 2.000x (a); 10.000x (b).	29
Figura 4.6. Análise qualitativa do revestimento (EDS).	29
Figura 4.7. DRX dos pós WC revestidos a aço 316L.	31
Figura 4.8. Após SLM de pós de H13 revestidos com H13.	33

Figura 4.9. Peças 3, 4, 2 e 5 (figura): Peça 3 (100×) (a); Peça 4 (100×) (a peça 1 é idêntica à peça 4) (b). Peça 2 (50×) (c); Peça 5 (50×) (d).	34
Figura 4.10. DRX do revestimento das amostras produzidas em SLM com pós de H13 revestidos a H13.....	36
Figura 4.11. Duas amostras de bases WC não revestidas onde se fez a tentativa de produzir por SLM uma estrutura com pó de aço H13 revestidos com H13.	38
Figura 4.12. Secção da peça da direita, onde não ocorreu o arrancamento da camada: 100× (a); 50× (b).	38
Figura 4.13. Superfície da base de WC revestida durante 6h com aço H13 (a); Tentativa de produção de pó de aço H13 sobre a base de WC revestida com H13 (b).	39
Figura 4.14 Canto direito da Figura 4.13 b 50x (a); 100x (b); 200x (c) secção onde há sobreposição e deformação das linhas de passagem do laser (100x) (d).	40
Figura 4.15. Face lateral da amostra depois de polida (a); zona em destaque (50x); (b); 200x (c)	41
Figura 4.16. Microestrutura da secção lateral: (a) 1000x. (b) 15000x da zona Z2. Base WC (c) 10000x	43
Figura 4.17. Distribuição dos principais elementos da secção em estudo: (a) Ferro; (b) Tungsténio; (c) sobreposição dos mapas do Ferro e do Tungsténio; (d) Crómio; (e) Cobalto; (f) Titânio.	45
Figura 4.18. Tentativa de produção de amostras com o pó WC revestido a 316L sobre uma base de aço H13 (a); Ampliação sobre a amostra do canto superior esquerdo (b).	46
Figura A.1. Esquema da interacção do laser com a camada de pós depositada [13].	55
Figura A.2. Esquema dos parâmetros de funcionamento do SLM [13].	57
Figura A.3. Representação óptica da estrutura tridimensional numa amostra de 316L (SD – direcção de passagem do laser, BD – direcção de construção, TD – direcção transversal) [42].	59
Figura A.4. Microestrutura de grão fino característica da produção por SLM (a); maior ampliação (b). [42].	59
Figura B.1. Esquema simplificado do processo de Pulverização Catódica [46].	62
Figura B.2. Esquema do processo de nucleação e crescimento dum filme fino de revestimento sobre um substrato [45].	63
Figura C.1. Movimento das esferas no interior da taça (a); Colisão esfera-pó-esfera para a formação de ligas (b) [25].	65
Figura C.2. Tempos que demoram as partículas de pó a atingirem um estado de equilíbrio (exemplo com pó de TiB ₂) (a); (b) Esquema da caracterização de processos metastáveis [25]	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Estratégia de processamento	16
Tabela 3.2. Fornecedor dos pós	17
Tabela 3.3. Composição química do pó de aço H13 (% ponderal) [8]	17
Tabela 3.4. Condições de deposição para ambos os pós	20
Tabela 3.5. Condições específicas de deposição para cada pó	20
Tabela 3.6. Principais características da máquina SLM®125HL [28]	22
Tabela 3.7. Parâmetros de produção das amostras por SLM.....	23
Tabela 4.1. Comparação entre os elementos presentes no revestimento com o alvo de H13 sem e com adição de placas de aço inox 316L, respectivamente.....	30
Tabela 4.2. Teste de escoabilidade dos pós	32
Tabela 4.3. Rugosidade da Superfície	35
Tabela 4.4. Porosidade e densidade de três amostras	36
Tabela 4.5. Dureza média com pó de H13 revestido.....	37
Tabela 4.6. Elementos encontrados nas dez zonas.....	42

NOMENCLATURA

Símbolos

d_{50} – Diâmetro médio da distribuição do tamanho de partícula

e – Espessura da camada de pó

E_d – Densidade energética

h – Espaçamento entre cada centro de passagem do laser

n – Número inteiro

P – Potência do laser

v – Velocidade de passagem do laser

η – Fase Eta do diagrama de fases do sistema WC

θ – Ângulo de incidência

λ – Comprimento de onda

Siglas

3-D – *Three Dimensions*

BD – *Building Direction*

CAD – *Computer-Aided Design*

CDRsp – Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado do Produto

CEMMPRE – Centro de Engenharia Mecânica Materiais e Processos

CET – Coeficiente de dilatação

DRX – Difrakção de Raios X

EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

FIB – *Focused Ion Beam*

HIP – *Hot Isostatic Pressing*

MAE – Moagem de Alta-Energia

RPM – Rotações Por Minuto

SD – *Scanning Direction*

SEM - Scanning Electron Microscopy

SLM – Selective Laser Melting

SLS – Selective Laser Sintering

TD – Transversal Direction

1. INTRODUÇÃO

A engenharia compete pelo desenvolvimento de materiais e processos que superem as exigências da produção e inovação. A rapidez, a complexidade, a eficiência e a versatilidade dos processos de produção que hoje a indústria pretende, exige materiais com novas estruturas e propriedades capazes de tornar os novos processos possíveis. Actualmente o objectivo é construir peças com um comportamento desenhado à medida da sua aplicação, deste modo, há que combinar materiais de classes diferentes com geometrias antes só possíveis virtualmente.

Uma das indústrias que procura estar à frente deste desenvolvimento tecnológico é a indústria das ferramentas de corte. Esta grande área de produção, necessita de ter uma oferta constante de ferramentas capazes de aguentar as mais altas exigências de desempenho mecânico que a indústria solicita. O denominado metal-duro, que não é mais que carboneto de tungsténio associado a um ligante metálico (normalmente cobalto), possui elevada dureza e resistência ao desgaste, que o torna ideal para aplicações de corte por arranque de aparas. Contudo, apesar das vantajosas propriedades deste composto, ele é também um material frágil e pouco resistente ao choque. Durante a sua aplicação, como ferramenta de corte, ele necessita de estar ligado a um substrato (suporte da ferramenta). Esta ligação pode ser de dois tipos, ligações não permanentes (ex. ligação mecânica por parafuso) e ligações permanentes (ex. brasagem). A brasagem é actualmente o processo mais utilizado de ligação permanente de componentes metálicos e cerâmicos na indústria das ferramentas de corte. É um processo barato, versátil e eficaz, mas que está longe de ser ideal, devido às limitações que induz nas propriedades mecânicas desejadas.

A Palbit® é uma empresa portuguesa de excelência criada há mais de cem anos, que trabalha em carboneto de tungsténio e fornece uma vasta gama de soluções para as áreas de negócio de ferramentas de corte, peças anti-desgaste e ferramentas para tratamento de pedra. O tema desta dissertação de mestrado surgiu de uma parceria com a empresa, numa tentativa de encontrar uma substituição para o processo actual de ligação permanente entre uma pastilha de corte em carboneto de tungsténio e o aço ferramenta (substrato). Assim, o objectivo deste trabalho foi estudar a viabilidade do processo de

Fusão Selectiva por Laser (SLM) como solução eficaz e rápida para uma ligação permanente, sem recurso a ligas de brasagem.

Uma das grandes potencialidades futuras do SLM é a produção/ligação de componentes multimaterial. É uma área ainda pouco desenvolvida e estudada, devido, em grande parte, às limitações do próprio processo. A produção de componentes em carboneto de tungsténio é particularmente difícil, devido às propriedades intrínsecas deste tipo de material, em particular na sua interacção com o laser. Numa tentativa de viabilizar a utilização de pós de carboneto de tungsténio para o processo de produção por SLM, foi analisado o comportamento de pós previamente revestidos com ligante metálico nanométrico por pulverização catódica.

Além disso, foi estudado o comportamento do substrato seleccionado em aço (H13 AISI), também, processado por SLM, a partir de pós revestidos, que apresentaram em outros estudos melhor desempenho que os não revestidos.

Por último, a interface carboneto de tungsténio/aço foi analisada em detalhe após a acção do SLM no pó de aço H13 depositado em carboneto de tungsténio produzido convencionalmente.

Este trabalho está dividido por cinco partes: Introdução, Revisão Bibliográfica, Procedimentos e Metodologia Experimental, Resultados e Discussão, Conclusões. Na primeira parte são abordados os princípios relacionados com o tema do trabalho, fala-se da ligação metal-cerâmico, seguido do processo de SLM, da pulverização catódica e da moagem de alta-energia. Na segunda parte, são referidos todos os procedesses usados na componente experimental. Na terceira parte, fala-se primeiro dos resultados da caracterização dos pós revestidos e, de seguida, dos quatro estudos feitos, o Estudo 1,2,3 e 4. A última parte, engloba as principais conclusões que puderam ser feitas da análise dos resultados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são explicados os principais processos e metodologias adotados ao longo deste trabalho. Em primeiro lugar, são abordadas as propriedades necessárias e as dificuldades que advêm de uma ligação metal-cerâmico. Uma vez que se recorreu ao processo de SLM para a produção da ligação, e à pulverização catódica para preparação dos pós, também é apresentada uma revisão sobre estas tecnologias. No entanto, é apresentado, também, o efeito de uma tecnologia alternativa de modificação de pós que poderia ser uma alternativa viável à pulverização catódica - moagem de alta energia.

2.1. Ligação metal-cerâmico

Os metais e os cerâmicos fazem parte de duas classes de materiais cujas propriedades podem ser significativamente diferentes entre si. Consequentemente, conseguir fazer a união estrutural entre estes dois tipos de material torna-se muitas vezes uma tarefa difícil ou mesmo impossível. A propriedade fundamental, que induz defeitos significativos na possível ligação metal-cerâmico, resulta dos valores diferentes dos coeficientes de dilatação dos materiais envolvidos (Figura 2.1). Em particular, é de salientar que ao induzirem a ocorrência de tensões residuais na interface de ligação, conduzem à propagação de fissuras [1]. Em consequência, a interface de ligação entre o metal e o cerâmico é a zona mais crítica de todo o conjunto.

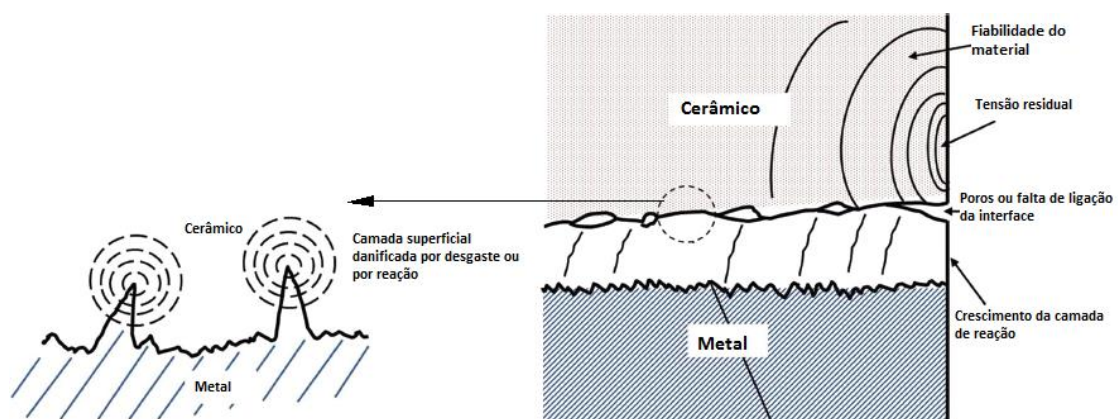
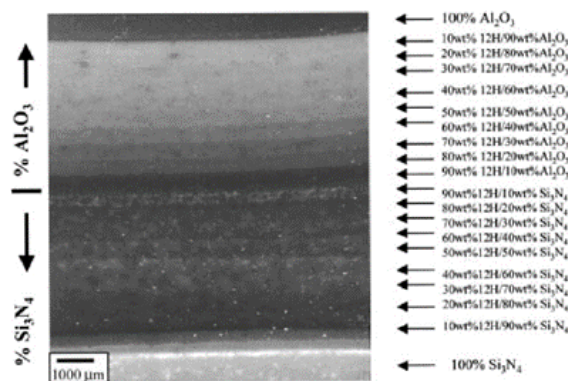


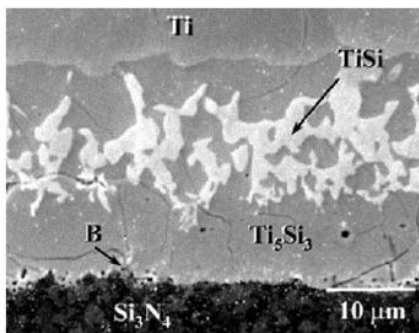
Figura 2.1. Factores que interferem na ligação metal-cerâmico devido a coeficientes de dilatação diferentes (adaptado [1]).

A interface criada entre um metal e um cerâmico depende do processamento e do tipo de materiais. Existem dois tipos de interface, com e sem transferência de massa [2]. À primeira interface designa-se ligação por reacção química (Figura 2.2). Nesta ligação é criada uma interface, cujas propriedades diferem da parte metálica e da cerâmica. Esta interface facilita a adesão inicial entre as partes a unir, mas pode possuir fases frágeis, como alguns intermetálicos ou soluções sólidas que causem a diminuição das propriedades, e logo, a resistência da ligação. Em geral, com o aumento da espessura desta interface, há a diminuição da resistência da ligação.

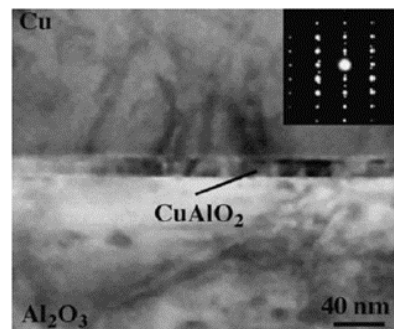
O segundo tipo de interface tem uma ligação que é predominantemente física (adesiva) (Figura 2.3). Estas ligações, onde não há intervenção de fontes de energia térmica e mecânica, não são adequadas para aplicações estruturais.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.2. Interfaces de metal-cerâmico com transferência de massa [3]: em gradiente ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$;) (a); $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$. (com formação de TiSi , Ti_5Si_3 e TiN) (b); $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (com formação de CuAlO_2 .) (c).

De momento, os principais processos de ligação metal-cerâmico são: ligação por ultrassons, ligação anódica, ligação por microondas, ligação em verde (antes de sinterização), ligação superplástica, ligação eutética gás-metal, brasagem, soldadura por fricção, ligação por difusão, soldadura a laser e ligação por descarga eléctrica [1], [3]. A brasagem é um processo muito utilizado na indústria, devido à vasta gama de materiais que consegue unir e às ligações fortes e estáveis que são conseguidas [4]. Este processo consiste na ligação de dois componentes através de um filamento metálico. Este filamento possui um ponto de fusão abaixo dos materiais a unir, para que se possa fazer a fusão e facilitar a ligação entre as partes. Contudo, é necessário o recurso a uma atmosfera inerte ou vácuo para que não ocorra oxidação durante o processo. A principal desvantagem da brasagem está no material de ligação, que tem quase sempre propriedades inferiores às peças a unir. Tal pode impedir que se aproveite ao máximo o potencial esperado da ligação. Uma outra desvantagem, geradora de tensões residuais, que também é detectada noutros processos de ligação, resulta, não só da possível diferença dos coeficientes de dilatação, entre os diversos materiais em jogo, como também de eventuais mudanças de fase.

Neste sentido, eliminar a liga de brasagem pela utilização de SLM, é um objectivo primordial. No entanto, é de notar que os problemas da diferença dos coeficientes de dilatação dos materiais a ligar, continua a ser um problema subjacente.

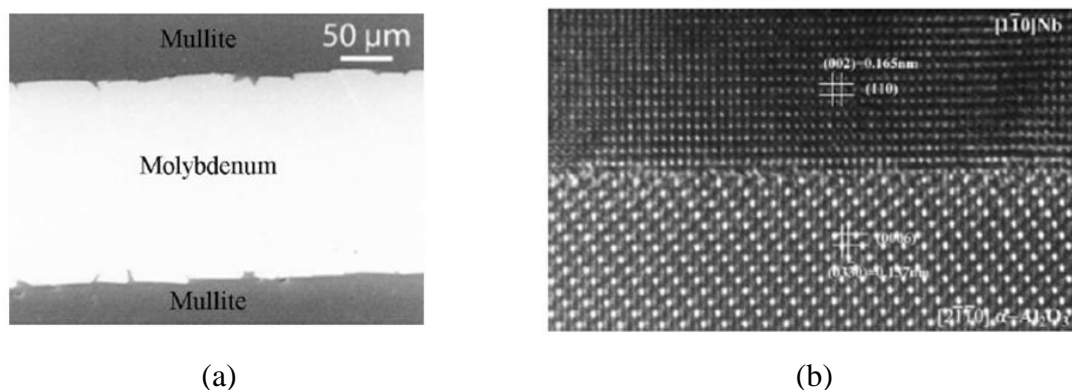


Figura 2.3. Interfaces metal-cerâmico sem transferência de massa [3]: mullite/Mo (a); Nb/Al₂O₃(b).

2.2. Fusão Selectiva por Laser

O SLM é um processo de manufactura aditiva, donde, é possível criar, sobre o material pré-existente, outro com uma ligação que resulta da ocorrência de uma fase líquida do material a adicionar durante o processo.

O fabrico pretendido ocorre no interior de uma máquina equipada com um laser, normalmente de fibra, uma mesa porta-substrato, um distribuidor de pós e uma atmosfera de gás inerte (Figura 2.4). A produção faz-se camada a camada, cada uma com 30-50 μm . Assim que a deposição fica feita, o laser incide sobre esta camada de pó e segue uma trajectória que coincide com a forma da primeira secção de corte traçada a computador. Durante esta fase dá-se a fusão e consolidação dos pós sempre que o laser efectua uma passagem (ver Anexo A). Finalizado o trajecto do laser, a posição do porta-substrato desce o suficiente para que se possa depositar uma nova camada de pós e repete-se o processo. A produção acaba quando todas as camadas de pó tiverem sido depositadas [5].

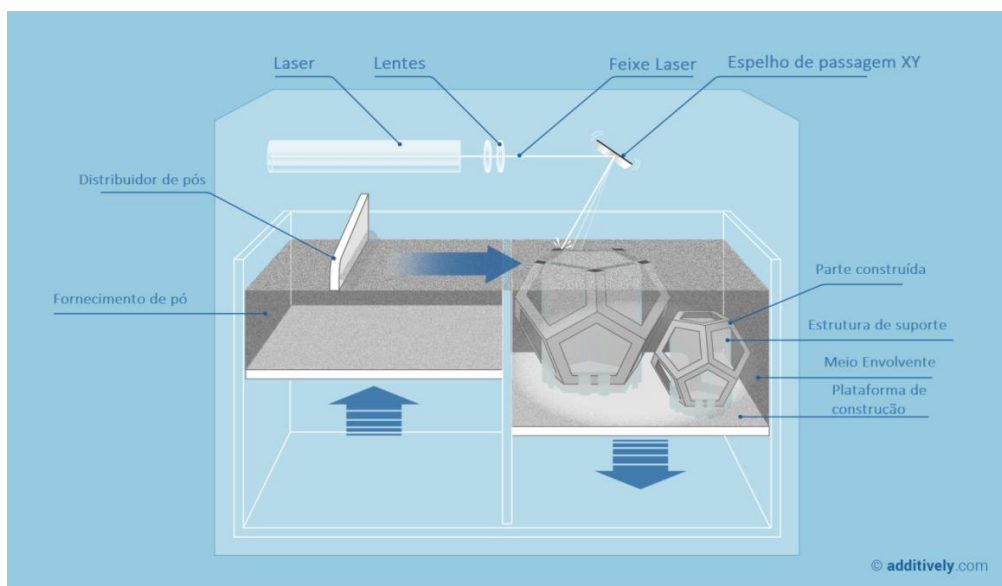


Figura 2.4. Processo de produção por SLM (adaptado de [6]).

Um dos maiores desafios do SLM é sem dúvida a possibilidade de substituir a presença de um terceiro material numa ligação entre dois materiais. Os materiais que se pretendem ligar são o carboneto de tungsténio, com ligante cobalto, e o aço ferramenta, denominado H13. Assim, serão apresentados os desenvolvimentos da investigação,

primeiro de cada um dos materiais constituintes da ligação pretendida, e por último, os trabalhos realizados, por outros autores, no que concerne a ligação propriamente dita entre materiais distintos.

2.2.1. SLM e H13

A otimização de parâmetros para a produção do aço H13 foram essencialmente realizadas por Mazur *et al.* [7] e Laakso *et al.* [8]. Ambas as investigações realizadas, chegaram à conclusão que a densidade energética deve variar entre os 80 e os 100 J.mm⁻³, para que se consiga um bom compromisso entre as propriedades mecânicas, porosidade e acabamento superficial. Safka *et al.* [9] indicam como outros parâmetros adequados, o uso de uma potência de 175 W, uma velocidade de varrimento de 600 mm/s e um espaçamento de 120 µm; demonstrou, também, que diferentes orientações de construção da peça conduzem a diferenças nas propriedades mecânicas. Por outro lado, Mertens *et al.* [10] demonstraram que a temperatura do porta-substrato é significativa e concluiu que as peças se tornam mais homogêneas, logo com melhores propriedades mecânicas, com o aumento do aquecimento do porta-substrato até 400°C.

2.2.2. SLM e WC

É patente no fabrico de WC por SLM, a existência de enormes dificuldades resultantes essencialmente na definição de uma densidade energética necessária para atingir elevadas temperaturas de fusão, típicas dos cerâmicos. Além disso, mesmo em cermets, onde a fase metálica pode desempenhar um papel crucial, mesmo em deposições de pequena espessura, há sempre um risco elevado de falhas e de delaminação de camadas devido às fortes variações térmicas estabelecidas no aquecimento e arrefecimento. Acresce o facto que há, na maior parte dos casos, ainda, uma má escoabilidade dos pós, que deriva do pequeno tamanho de partícula ou da capacidade de formar agregados/aglomerados que podem aumentar o atrito entre partículas. Os poucos componentes produzidos com materiais cerâmicos apresentavam elevada rugosidade superficial e propriedades inferiores às resultantes dos processos convencionais [11], [12]. No que diz respeito, ao carboneto de tungsténio, WC-Co, foi estudada por diferentes autores, a interacção entre os vários

parâmetros de fabrico por SLM e a percentagem de cobalto nas peças finais; para se atingir elevada densidade volúmica, era necessário usar elevada de densidade energética ou aumentar a percentagem de cobalto [13]. Por outro lado, o estudo feito por Domashenkov *et al.* [14], com pós de WC-Co micrométricos e nanométricos, mostrou que o ciclo térmico do processo SLM impede a produção de peças com 100% de densificação e sem falhas, qualquer que seja o tamanho de partícula, embora, os pós nanométricos tenham conduzido a propriedades mecânicas mais homogêneas. De notar, que a ocorrência da decomposição do WC com a temperatura do processo induz a formação de $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$.

2.2.3. SLM e ligação entre materiais

A produção de componentes multi-material por SLM ainda é um conceito novo e limitado pelo conhecimento e desenvolvimento do próprio processo. Existem duas investigações levadas a cabo por Liu *et al.* [15] e Sing *et al* [16], as quais procuraram estudar a ligação da liga de cobre C18400 com o aço 316L e a liga de alumínio AlSi10Mg, respectivamente (Figura 2.5). Em ambos os casos foi conseguida uma boa ligação na zona da interface e bons resultados nos testes de resistência mecânica. Em comparação com o comportamento de amostras produzidas por SLM com um só material, o bi-material revelou ter uma resistência à tracção superior às amostras constituídas apenas por cobre e uma resistência à tracção inferior para as amostras constituídas exclusivamente por alumínio e aço, respectivamente. Relativamente ao tipo de interface criada, no caso da ligação 316L-C18400, consegue-se perceber uma zona de mistura de elementos através de difusão, com uma espessura de 750 μm , o que demonstra uma boa diluição entre os dois (Figura 2.6 (a)). Ocasionalmente foram encontradas falhas, causadas maioritariamente pelo cobre devido á sua elevada reflectividade e condutividade térmica. O caso da ligação do AlSi10Mg com o C18400 foi idêntico, com uma separação mais clara entre os dois e uma zona de interface com 200 μm de espessura (o que representa cerca de quatro camadas de pó) (Figura 2.6. (b)). Na interface também ocorreram algumas falhas e foi detectada a formação do composto intermetálico Al_2O_3 .

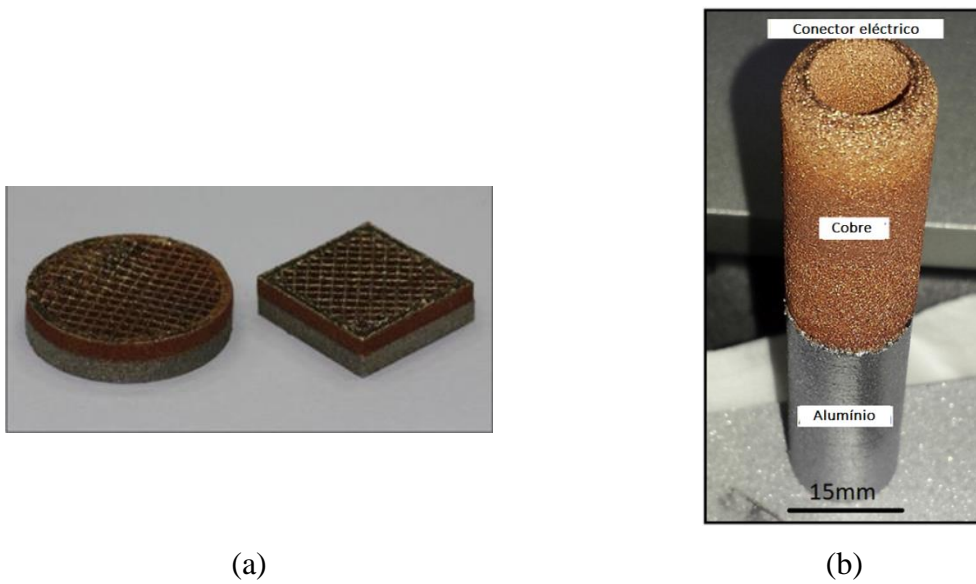


Figura 2.5. SLM de aço-cobre [16] (a); SLM de alumínio-cobre [15] (b).

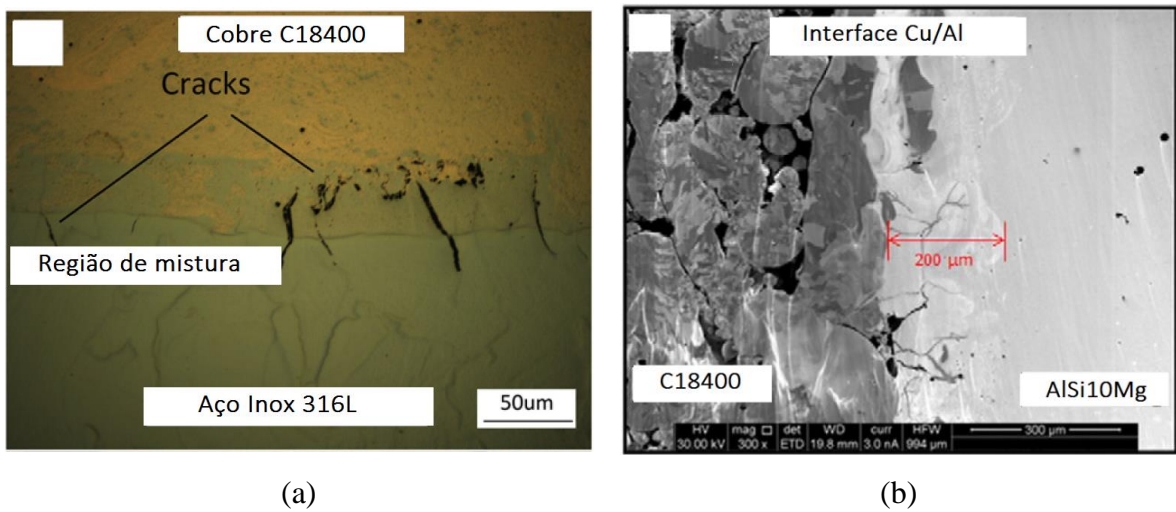


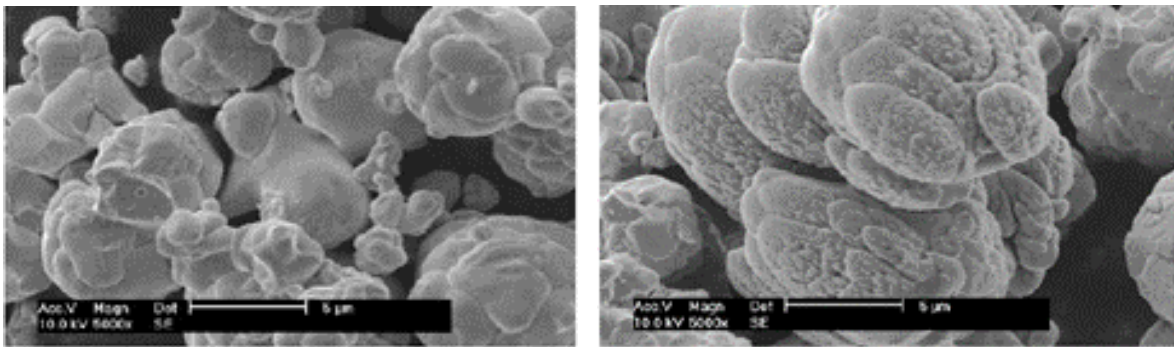
Figura 2.6. Micrografia da interface aço 316L/cobre C18400 [16] (a); Micrografia da interface AlSi10Mg/cobre C18400 após corte por FIB (Focused Ion Beam) [15] (b).

2.3. SLM e pó revestido

Em geral, a alteração das características das superfícies dos pós contribui de uma forma mais eficaz para a ligação interparticular, ou seja, uma diminuição pós-processamento de poros. No entanto, no SLM a justificação de um tratamento de pós, poderá beneficiar, não para a formação de uma fase líquida precoce, mas para a modificação da superfície de pós pela criação de fases desejáveis, por difusão, ou seja, para a ocorrência de fases que assumam o papel de ligante após processamento. Por outro, podem modificar as características ópticas da superfície dos pós (emissividade e absorção) de modo a aumentar a eficácia do processo (ver Anexo B).

2.3.1. Pó de WC

As propriedades da superfície de pós de WC revestidos com aço 304 na interacção com o meio ambiente foram investigadas por C.M. Fernandes et al (2006) [17]. Os pós revestidos revelaram um ligeiro aumento de resistência à oxidação em comparação com pós não revestidos, que aumentava com o aumento da espessura do revestimento. O limite de temperatura de tratamento térmico, sem a ocorrência de oxidação, passou de 450°C para 550°C, com um revestimento de 10 % m/m de material ligante. Mais tarde, demonstrou que a formação da fase η , em pós WC revestidos com aço 304L AISI, começa a 750°C e termina a 1400°C (temperatura máxima estudada) [18]. O estudo revelou que, devido à elevada uniformidade da distribuição do ligante e do tamanho nanométrico, faz com que maior contacto entre o WC e o ligante e uma menor distância de difusão, levando a que a fase η se forme mais facilmente comparativamente com outros processos de mistura convencionais. Castanho *et al* [19] demonstraram que o processo de pulverização catódica faz um revestimento total e uniforme da superfície dos pós (Figura 2.7 (a)), quer em WC revestido com níquel ou com aço 304L. Em ambos os casos, a morfologia do revestimento era colunar e possuía alguma porosidade. Contudo, a escoabilidade dos pós, que está relacionada com o atrito entre partículas, é mais influenciada pela composição do revestimento do que pela morfologia superficial do filme. O revestimento com Ni não melhorou a escoabilidade dos pós de WC, enquanto o revestimento com aço 304L aumentou substancialmente a escoabilidade através da diminuição do atrito entre partículas.



(a)

(b)

Figura 2.7. Pó WC não revestido (a); pó WC revestido com aço 304 enriquecido com Ni (b) [19].

2.3.2. SLM e WC revestido a aço

Cavaleiro *et al* [20] produziram pós de WC revestidos, por pulverização catódica com um aço 304L, para o processo de SLS (Sinterização Selectiva por Laser), tecnologia aditiva em que a consolidação dos pós é por sinterização, ou seja, não há fusão total dos pós (Figura 2.8). Este processo é muito idêntico ao processo de SLM, com a exceção de que em vez da fusão apenas há sinterização dos pós. Nesta investigação, concluíram que houve estratificação do aço 304L, e que para produzir componentes completamente densos seria necessário uma potência de laser superior, assim como uma maior quantidade de ligante. Durante o processo de produção houve difusão de carbono do WC para o revestimento de aço e difusão de certos elementos do aço para o WC, o que levou à formação da fase η , fase inadequada para o bom desempenho da pastilha. Apesar da perda de ligante, por evaporação de material (3 wt. %) pelo efeito do laser, poderá ser possível a utilização da pulverização catódica também para o processo de SLM.

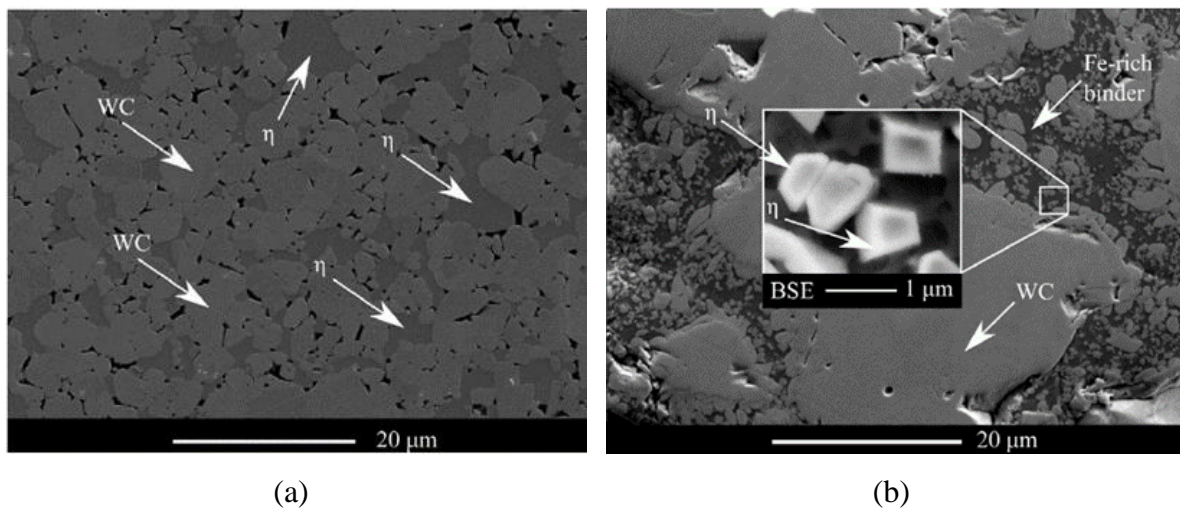


Figura 2.8. WC com revestimento/ligante de aço 304L: após prensagem seguida de sinterização(a); por SLS (Selective Laser Sintering) (b) [20]

2.3.3. Pó de aço

Estudos realizados sobre revestimento de aço com aço, também demonstraram que revestir pós com o mesmo material da sua constituição, pode melhorar as propriedades superficiais, devido à mudança do tamanho de grão passar de uma escala micrométrica para uma nanométrica (Figura 2.9) [21]–[23].

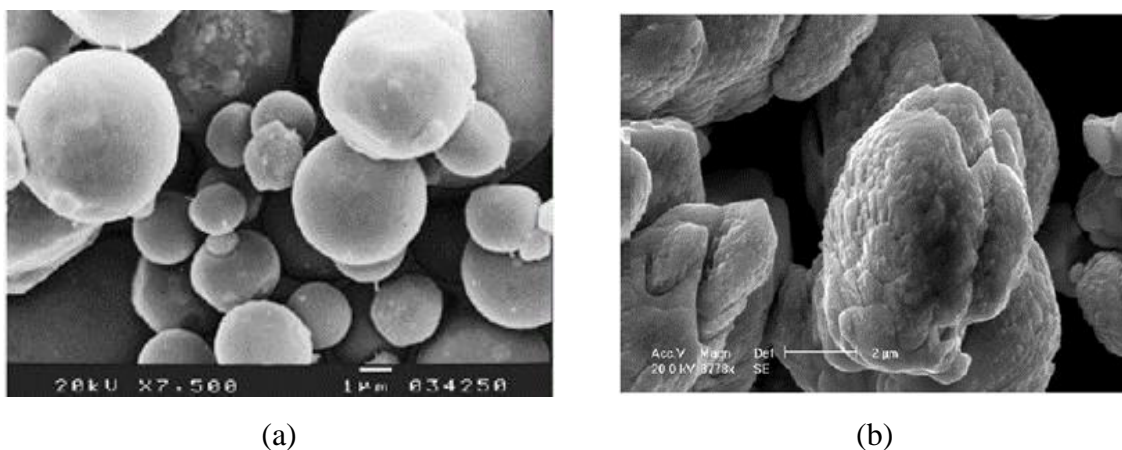


Figura 2.9. Pó de aço 316L não revestido (a); pó de aço 316L revestido com aço 316L (b) [21]

O aumento do número de defeitos à superfície motivado pela presença de uma estrutura nanométrica, resultante do revestimento produzido por pulverização catódica, segundo os autores, pode ser suficiente para criar uma fase líquida à temperatura de

sinterização, como foi observado em processos de pulverometalúrgicos convencionais. No entanto, alguns autores mostraram que em SLM, pode, em determinadas condições induzir uma diminuição significativa da absorção da energia produzida pelo laser, logo ser contra produtora [24].

2.4. Moagem de Alta Energia (MAE)

Na moagem de alta-energia (MAE), no caso do pó utilizado ser do mesmo material, dá-se apenas a redução do tamanho de partícula, mas caso se juntem elementos diferentes, dá-se uma síntese mecânica [25] e [26] (ver Anexo C), e que pode ser uma alternativa económica ao revestimento por pulverização catódica.

A preparação de pós de carboneto de tungsténio por MAE já foi utilizada na produção por SLM. Deste modo, foi produzido um compósito de WC/Ni₂W₄C(M₆C) a partir de uma mistura de W-Ni-grafite [27]. Devido à má escoabilidade dos pós, a camada foi feita “in situ”. Após SLM destes pós tratados por MAE, assistiu-se a um incremento da dureza e a uma evolução da forma do tamanho grão, conforme o aumento da densidade energética.

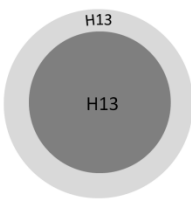

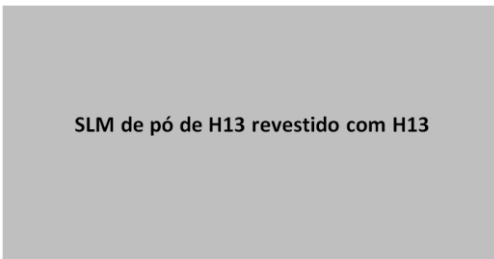


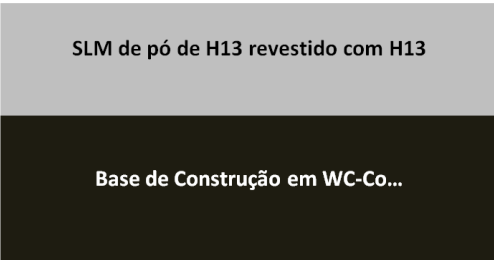
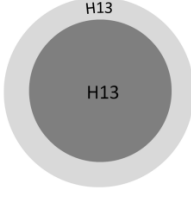
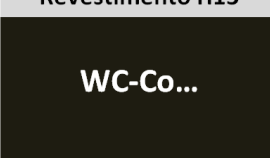
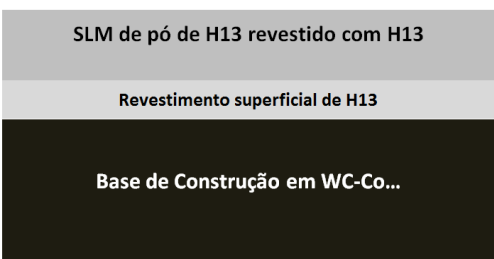
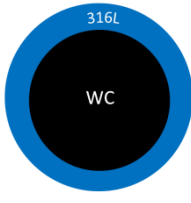

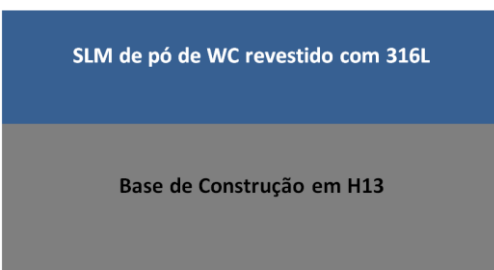
Contudo, estes resultados são controversos, pois ensaios preliminares com pós de WC + pós de H13 tratados por MAE, não revelaram atingir os resultados dos conseguidos pela deposição de uma camada fina, a partir de H13 pulverizado catodicamente.

3. PROCEDIMENTO E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O estudo realizado está dividido por duas partes: a primeira parte integra toda a preparação dos pós que vão ser utilizados; inclui a caracterização dos pós e os parâmetros da pulverização catódica; a segunda parte integra a produção de provetes usados para avaliação das características e propriedades após processamento por SLM.

A estratégia que foi adoptada para estudar a viabilidade da ligação aço-WC-Co por SLM está descrita na Tabela 3.1. O primeiro estudo que foi realizado procurou compreender se o revestimento de pó, com o mesmo material do pó, influenciava de alguma forma as propriedades finais da peça produzida por SLM. Por isso, foram produzidas peças a partir de pó de aço H13 revestido com H13 pulverizado catodicamente. No segundo estudo, processou-se pó de H13 revestido com H13 sobre uma base de construção em WC-Co maciço. No terceiro estudo, foi usada uma base de WC-Co maciça com revestimento numa das faces de aço H13 pulverizado. Finalmente, o quarto estudo, resultou de um processo inverso dos anteriores, onde foi tentado estabelecer uma ligação aço-WC através da fusão do revestimento com aço 316L do WC pó, sobre uma base de construção em aço H13.

Tabela 3.1. Estratégia de processamento

Estudo	Estrutura dos pós revestidos	Base de construção	Esquema de processamento SLM
1			
2			
3			
4			

3.1. Caracterização dos pós

Sendo este um trabalho feito em parceria com a empresa Palbit, os materiais que foram seleccionados são os mesmos que a própria usa para a produção de ferramentas de corte. Nesse sentido, a componente cerâmica será feita a partir de pó de carboneto de tungsténio (WC) e a componente metálica em pó de aço ferramenta H13 (ver Tabela 3.2 e Tabela 3.3).

Tabela 3.2. Fornecedor dos pós

Pó	Fornecedor	Produção	Tamanho de partícula [μm]
Carboneto de tungsténio (WC)	Palbit	–	$d_{50} = 6$
Aço ferramenta H13	SLM solutions GmbH	Atomização em gás	$d_{50} = 32,1$

Tabela 3.3. Composição química do pó de aço H13 (% ponderal) [8]

	C	Cr	V	Mo	Mn	Si
H13	0,410	5,000	0,990	1,340	0.420	1,060

Um dos maiores cuidados que se deve ter com o trabalho experimental é a correcta preparação e caracterização dos materiais usados. É fundamental que toda a componente prática feita esteja identificada para que se possa tornar numa referência válida para outros trabalhos científicos. Desta forma, a caracterização dos pós foi baseada na designação dos 4S's (*Size, Size distribution, Shape and Structure*).

Para analisar o tamanho e distribuição das partículas de pó, recorreu-se à análise granulométrica por espectrometria de difracção laser. Esta análise é baseada na dispersão de radiação electromagnética incidente nas partículas de pó e que varia consoante o tamanho de cada partícula. O equipamento utilizado foi o Mastersizer3000 da empresa Malvern, com dispersante líquido de água e recorrendo ao modelo Fraunhofer.

Na caracterização da forma das partículas, recorreu-se ao processo de microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy* – SEM). Este processo permite visualizar a topografia da superfície das partículas através duma elevada ampliação de imagem, conseguida com a detecção de electrões que foram emitidos da interacção com a superfície da amostra. O equipamento usado foi o FEI Quanta 400 FEG da empresa FEI *company*, utilizando uma energia de feixe de 15 keV.

O método de difracção de raio x (DRX) foi usado para determinar a composição física dos pós. Através da difracção de raios x incidentes sobre uma amostra e com o recurso à Lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), é possível relacionar o comprimento de onda da radiação electromagnética com o ângulo de difracção e o espaçamento da rede numa amostra cristalina. Esses raios-X difractados são posteriormente detectados, processados e contados, originando um padrão ou gráfico com picos que representam um determinado elemento ou composição física. Os difractogramas de raios X foram feitos usando a geometria de Bragg-Brentano no equipamento X'Pert da Philips, com anticátodo de cobalto (comprimento de onda $\lambda(K_{\alpha 1})=0,178896$ nm e $\lambda(K_{\alpha 2})=0,179285$ nm). As condições de aquisição do difractómetro foram: um passo de 0,04°/s e o tempo de 1 segundo.

A escoabilidade dos pós foi medida recorrendo ao método flodex. É um simples método de medição que usa discos com orifícios de diferentes diâmetros por onde o pó tem de passar. É possível determinar a escoabilidade através do coeficiente de atrito entre partículas $k = \frac{grd_{pour}}{2}$ [Pa], onde g é a aceleração da gravidade [m/s], r o raio do orifício do disco [mm] e d_{pour} a densidade aparente [$\times 10^3$ Kg/m³]. O equipamento é o FlodexTM da empresa Hanson Research.

3.2. Processo de Pulverização Catódica

Para fazer o revestimento dos pós por Pulverização Catódica, foi utilizado o equipamento que foi projectado e desenvolvido no Grupo de Nanomateriais e Microfabricação do CEMMPRE[®], no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (Figura 3.1(a)). Neste equipamento, o alvo é montado num sistema em corrente contínua com magnetrão (Figura 3.1 (b)) e o substrato possui um sistema de vibração feito especificamente para o revestimento de pós. Possui ainda uma fonte de potência, uma fonte do sistema de vibração, um controlador do fluxómetro de Árgon, três controladores de pressão e duas bombas de vácuo: uma bomba primária e uma bomba turbomolecular, que permite atingir pressões muito baixas da ordem dos 10^{-6} Pa. O magnetrão possui, ainda, um sistema de refrigeração com circulação de água fria que permite que o alvo não atinja temperaturas excessivamente elevadas e danifique a máquina.



(a)



(b)

Figura 3.1. Equipamento de Pulverização Catódica (a); Alvo montado no sistema magnetrão (é visível a influencia do campo magnético do magnetrão depois de algum tempo de deposição) (b)

Utilizaram-se dois sistemas de vibração diferentes no revestimento dos pós. O sistema de vibração 1 foi utilizado no revestimento de pós de H13 e o sistema de vibração 2 foi utilizado no revestimento de pós de WC. O sistema de vibração 1 foi desenvolvido com o intuito de tornar mais funcional e industrializado o processo de revestimento. Possui uma massa excêntrica que se encontra ligada a um motor e que através do seu movimento rotativo provoca a vibração do porta-substrato fixo (tina em aço) que se encontra montado

directamente por cima. O sistema de vibração 2 é um sistema mais eficaz e versátil que o sistema de vibração 1, mas é também mais frágil e complexo. Possui uma coluna de som com uma potência máxima de 200W onde se coloca o porta-substrato (tina em aço) directamente por cima da membrana de vibração e se monta um sistema de fixação que restringe o movimento da tina ao movimento exclusivo da membrana.

O alvo de H13 que foi utilizado teve a adição de dez placas (10×20 mm) de aço inoxidável 316L, com o objectivo de aumentar a presença de níquel no revestimento e promover uma microestrutura austenítica de forma a melhorar a ductilidade do revestimento em aço.

Previamente a serem colocados na câmara, os pós foram secos num forno a 110°C durante 2h e posteriormente peneirados para quebrar grandes aglomerados. As condições de deposição encontram-se descritas na Tabela 3.4 e Tabela 3.5.

Tabela 3.4. Condições de deposição para ambos os pós

Área do Alvo	$4,5 \times 10^4 \text{ mm}^2$ (150 × 300 mm)
Distância do pó ao alvo	100 mm
Pressão antes da deposição	$3,0 \times 10^{-6} - 7,0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$
Pressão durante a deposição	$4,0 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
Potência de deposição	600 W
Gás utilizado	Árgon (com 99,99% pureza)
Frequência de vibração	Ajustada antes de cada deposição

Tabela 3.5. Condições específicas de deposição para cada pó

Substrato	Pós H13	Pós WC
Alvo	H13	Aço 316L
Sistema de Vibração	1	2
Tamanho de partícula	32,1 μm	6 μm
Massa	120 g (de cada vez)	50 g (de cada vez)
Tempo de deposição	1h	24h
Intensidade de Corrente	1,0 – 1,6 A	2,0 – 2,15 A
Diferença de potencial	370 – 570 V	280 – 320 V

Para o estudo 3, uma das bases feitas em WC foi revestida numa das faces com aço H13. A deposição foi feita nas mesmas condições que o revestimento de pós, sem a necessidade de ter uma mesa de vibração. O tempo de deposição foi de 6h e previamente a serem revestidas foi feito o polimento da superfície com um kit da Akasel para carbonetos sinterizados.

3.3. Processo de Fusão Selectiva por Laser

Todo o processo de fabrico das amostras foi feito no CDRsp (Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado do Produto), numa máquina Selective Laser Melting® System SLM®125HL da empresa SLM Solutions GmbH (Figura 3.2). As características da máquina estão descritas na Tabela 3.6.



Figura 3.2. Equipamento SLM®125HL da SLM Solutions GmbH.

Tabela 3.6. Principais características da máquina SLM®125HL [28]

Tipo de laser	Laser de fibra(Yb)
Potência máxima	400 W
Comprimento de onda	1070 nm
Diâmetro do feixe laser	70–100 µm
Velocidade máxima do laser	10 m/s
Espessura de camada	20-75 µm
Tamanho mínimo de parede	140 µm
Velocidade de construção	25 cm ³ /h
Tamanho máximo da base de construção	125 × 125 mm ²
Tamanho mínimo da base de construção	50 × 50 mm ²
Temperatura de pré-aquecimento	200°C
Tipo de atmosfera	Árgon (99,992%)
% Máxima de oxigénio	0.2
Pressão relativa	1-1,2 kPa

Todos os pós, previamente a serem usados, foram colocados numa estufa a 100°C durante 1 hora e peneirados para desfazer grandes aglomerados. No estudo 1 e 2 produziram-se amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 1 mm de altura. No estudo 3 produziram-se amostras quadradas com 13 mm de lado e 4 mm de altura sobre os respectivos substratos. Os principais parâmetros de produção das amostras encontram-se descritos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Parâmetros de produção das amostras por SLM

Estudo	1	2	3	4
Pós	H13 revestido com H13	H13 revestido com H13	H13 revestido com H13	WC revestido com 316L
Base	H13	WC	WC revestido a H13	H13
Potência do Laser	175 W			
Velocidade do Laser	600 mm/s			
Espessura de camada	30 μm			
Distância de passagem do laser	120 μm			
Temperatura da base	200°C			

3.4. Caracterização após SLM

A preparação da superfície das amostras foi feita com recurso ao kit de polimento disponibilizado pela Akasel para carbonetos sinterizados e aços ferramenta.

A análise da morfologia superficial foi feita utilizando a microscopia óptica e a microscopia electrónica de varrimento (SEM). Embora o fundamento do processo de SEM seja o mesmo, é necessário fazer a preparação da amostra. É feito um ataque químico para tornar visível as fronteiras de grão com diferentes tonalidades. O reagente de ataque utilizado é uma mistura de 95 mL de etanol para 5 mL de HNO₃, também conhecido como Nital. A máquina de SEM é a mesma que foi referenciada anteriormente e o microscópio óptico utilizado é da empresa ZEISS designado como microscópio binocular ZEISS Axio Lab A com fototubo e câmara de vídeo acoplada - SONY CCD-IRIS.

A análise da composição física foi feita com difracção por raio x (DRX) para compreender que fases foram formadas com a fusão do material através de laser. O processo de análise e a máquina são os mesmos que na análise dos pós.

Para medir a porosidade das amostras usou-se a técnica de porosímetria de mercúrio. É uma técnica que se baseia nos fenómenos de capilaridade e recorre à intrusão de mercúrio a uma dada pressão numa amostra sólida, para que os poros presentes se preencham, permitindo o cálculo da distribuição de tamanho dos poros abertos. O equipamento utilizado é o modelo Autopore IV 9500 da marca Micromeritics.

A dureza de ambas as partes da amostra foi obtida num processo de ultramicrodureza. Através da medição da deformação plástica numa superfície em função de uma carga aplicada, é possível calcular o valor da dureza do material. O processo é feito com um indentador em diamante Vicker e uma carga aplicada de 1 N, fazendo 60 passos por etapa e mantendo a carga máxima e mínima durante 30 segundos. O equipamento utilizado foi o Fischercope H100 da empresa Fischer Instruments.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira parte deste capítulo, são analisados os valores resultantes da caracterização dos pós que foram revestidos por pulverização catódica (pós de H13 revestidos com H13 e pós de WC revestidos com 316L). Na segunda parte, a análise é global, abrange os resultados dos quatro estudos realizados. No estudo designado por 1 são analisadas os componentes produzidos por SLM, a partir de pós aço H13 exclusivamente revestidos por pulverização catódica de H13. No Estudo 2 e 3, são analisadas as peças produzidas com aço H13 revestido com H13, mas em que o substrato e de WC-Co maciço revestido (Estudo 3) e não revestido (Estudo 2) com H13. E por fim, no Estudo 4, é analisado o comportamento dos pós de WC revestidos por pulverização catódica com 316L no processamento por SLM.

4.1. Caracterização dos pós

Tal como noutros processos pulverometalúrgicos, os pós a utilizar devem ser caracterizados no que diz respeito aos seus 4Ss.

4.1.1. Análise granulométrica (1º e 2ºS)

A análise granulométrica dos pós de WC revestidos durante 24h a partir de 316L (Figura 4.1), revela que o diâmetro médio das partículas aumentou de 6 para 7 μm , indicativo da presença de revestimento. A distribuição do tamanho de partícula é um pouco alargada e não simétrica, havendo partículas entre os 2 e 13 μm . Em estudos anteriores [19], [29], o tamanho de partícula de pó de WC com $d_{50}=9 \mu\text{m}$ quando revestido com aço 304, durante 10h, apresentou um tamanho médio de partícula de 12 μm , ou seja um aumento de 3 μm . Tal pode ser explicado pelo número de partículas a revestir ser maior quando se tem um menor tamanho de partícula. Ou seja, como o pó de WC de 6 μm apresenta um maior número de partículas do que o pó WC de 9 μm , a sua superfície específica, também aumenta e conseqüentemente a espessura do revestimento de cada partícula diminui. O aumento da superfície específica a revestir representa também um

aumento da quantidade de material que se consegue depositar nos pós. Logo, usar pó de WC com um tamanho de partícula baixo permite, também, aumentar a percentagem de ligante de aço.

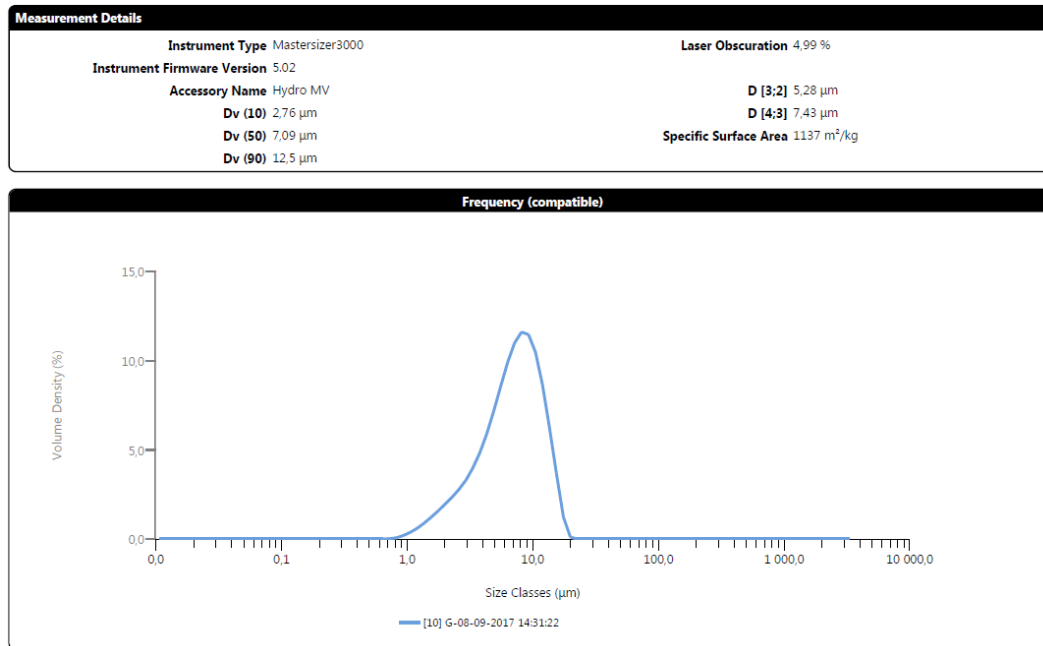


Figura 4.1. Análise granulométrica dos pós de WC revestidos durante 24h a partir da pulverização catódica de 316L.

A análise granulométrica do pó de H13 revestido 1h com H13 está apresentado na Figura 4.2. O tamanho de partícula quase não alterou com o revestimento, indicador de partículas insuficientemente revestidas, que pode ser atribuído a tempo de deposição insuficiente. É possível que alterando as condições de deposição se consiga uma melhor homogeneização da espessura do revestimento, através do uso de um sistema de vibração mais eficaz (o sistema de vibração 2, por exemplo) e maior tempo de deposição.

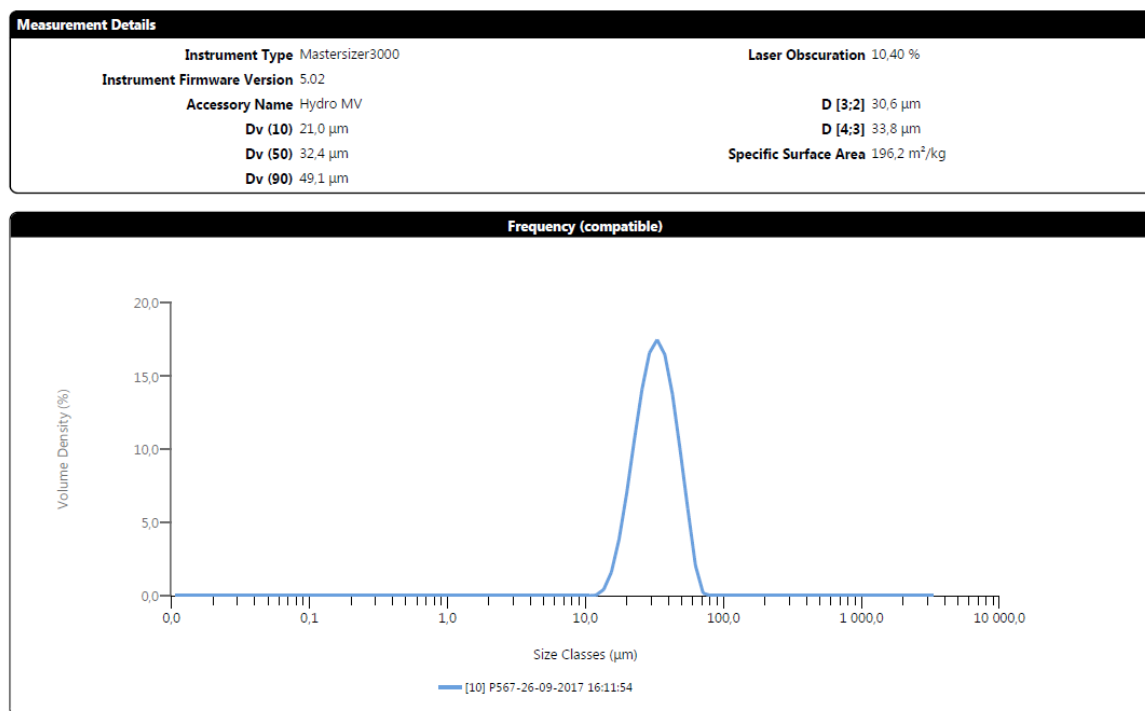


Figura 4.2. Análise granulométrica dos pós de H13 revestidos 1h por pulverização catódica de H13.

4.1.2. Análise da forma das partículas (º3S)

Na Figura 4.3 é possível visualizar os pós de H13 revestidos com H13. Tal como esperado da análise granulométrica, nem todas as partículas de aço ficaram revestidas totalmente. As partículas não revestidas apresentavam uma forma esférica quase perfeita, e as revestidas tinham uma forma esférica, mas com uma morfologia superficial irregular.

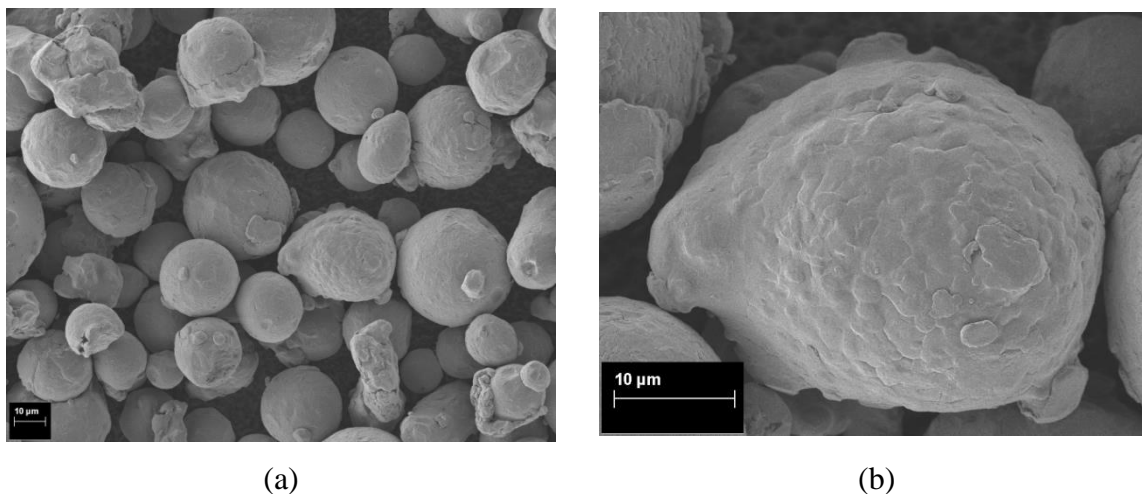


Figura 4.3. Partículas de pó de aço H13 revestidas durante 1h com H13 (SEM), 1.000x (a); 2.000x (b)

A Figura 4.4 mostra os pós de WC antes do revestimento. As partículas têm forma irregular e apresentam uma forte aglomeração típica de pós cerâmicos com este tamanho de partícula. Na Figura 4.5 estão visíveis os pós de WC revestidos com aço 316L. Neste caso, quase todas as partículas estão revestidas com o aço, contudo, com um tempo de deposição de 24h é espectável que o revestimento das partículas seja total e uniforme. É possível que o sistema de vibração 2 necessite ainda de alguns ajustes para que a vibração das partículas seja mais uniforme e consequentemente melhore ainda mais a qualidade do revestimento.

Um método rápido para identificar o revestimento de partículas de WC com aço é colocar um íman junto ao pó e verificar se o campo magnético provoca agitação e orientação das partículas de pó. Embora o aço 316L seja considerado um aço austenítico, e consequentemente não magnético, quando se faz a deposição por pulverização catódica, a sua composição fásica é alterada, deixando de ser austenítica e passando a ser martensítica, devido às velocidades de arrefecimento que ocorrem na deposição.

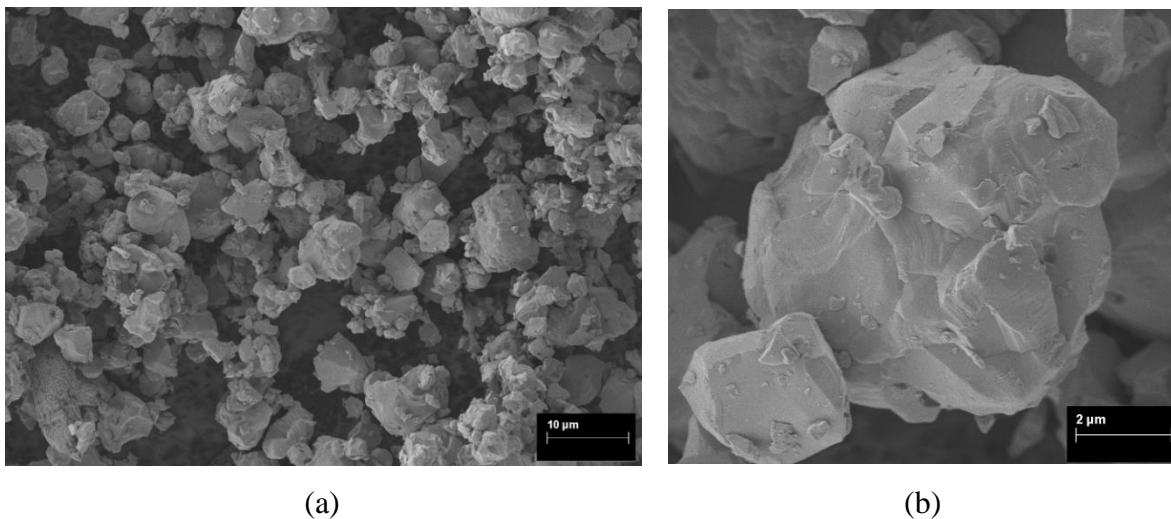


Figura 4.4. Partículas de pó de WC (6 µm) antes do revestimento por pulverização catódica do aço 316L (SEM): 2.000x (a); 10.000x (b)

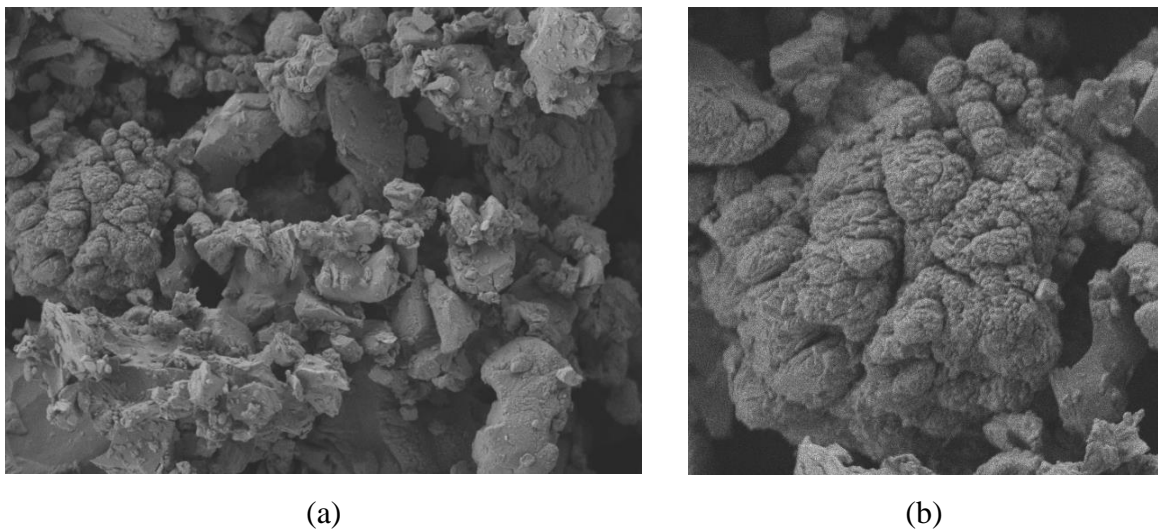


Figura 4.5. Partículas de pó de WC (6 μm) após revestimento (24h) por pulverização catódica do aço 316L (SEM): 2.000x (a); 10.000x (b).

4.1.3. Análise da composição química e física (4^ºS)

Foi feita a análise da composição física do revestimento do alvo de H13, antes e depois da adição das placas de aço inox 316L. Através da existência do Ni no revestimento é perceptível a influência da adição do aço 316L no alvo (Figura 4.6.). Na Tabela 4.1, está compilada a percentagem ponderal dos vários elementos detectados pela análise EDS. Sem a adição das placas, a presença dos elementos típicos do aço H13 é evidenciada. Após adição das placas, o cromo e o níquel apresentam valores mais elevados devido a estes elementos serem os dominantes nas placas.

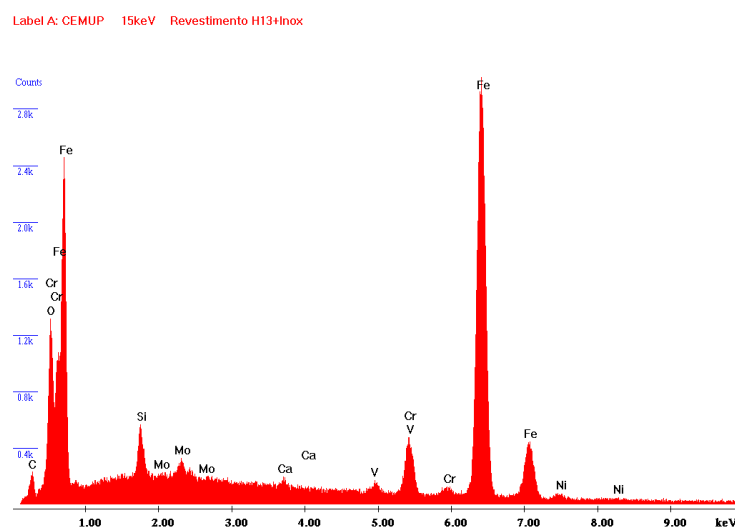


Figura 4.6. Análise qualitativa do revestimento (EDS)

Tabela 4.1. Comparação entre os elementos presentes no revestimento com o alvo de H13 sem e com adição de placas de aço inox 316L, respectivamente.

Elemento [Wt%]	Alvo H13	Alvo H13 + Inox
Fe	89,31	91,64
Cr	4,54	5,75
V	0,94	0,83
Ni	-	1,77
Mo	1,34	-
Si	1,11	-
C	2,78	-
Total	100,00	100,00

A escolha do alvo para fazer o revestimento dos pós de WC sofreu alterações ao longo do trabalho. Inicialmente, o objectivo seria usar um alvo de H13 para revestir os pós de WC, de modo a que estes tenham a mesma reflectividade que a dos pós de H13 revestidos a H13, e que o revestimento servisse também de ligante para as partículas de WC, durante o processo de SLM. Contudo, a exequibilidade e a taxa de utilização de um alvo de H13 revelou ser muito reduzida e pouco eficaz. O uso do sistema de magnetirão não permite que os alvos sejam magnéticos, porque a interacção de ambos os campos magnéticos, impede a manutenção do plasma durante a deposição. O H13 é um aço magnético à temperatura ambiente, e só existe uma alternativa possível para viabilizar a sua utilização como alvo, que é a reduzir significativamente a espessura do alvo, até ao ponto em que o magnetismo do H13 seja fraco o suficiente para não interferir com o campo magnético do magnetirão.

Os pós de H13 foram revestidos, mas os pós de WC não chegaram a ser revestidos porque ao fim de 12 h o alvo encontrava-se empenado e prestes a furar. Neste sentido, e procurando uma abordagem prática mais real e coerente, foi escolhido um alvo de aço austenítico 316L (não magnético). Embora o 316L não seja um aço normalmente utilizado para ferramentas de corte de alta-desempenho, a sua utilização como ligante para pós de WC já revelou ser um bom substituto do cobalto [30]. Na Figura 4.7 é apresentada a análise por DRX dos pós de WC revestidos, onde é perceptível os picos referentes a WC (vermelho) e da ferrite/martensite (azul).

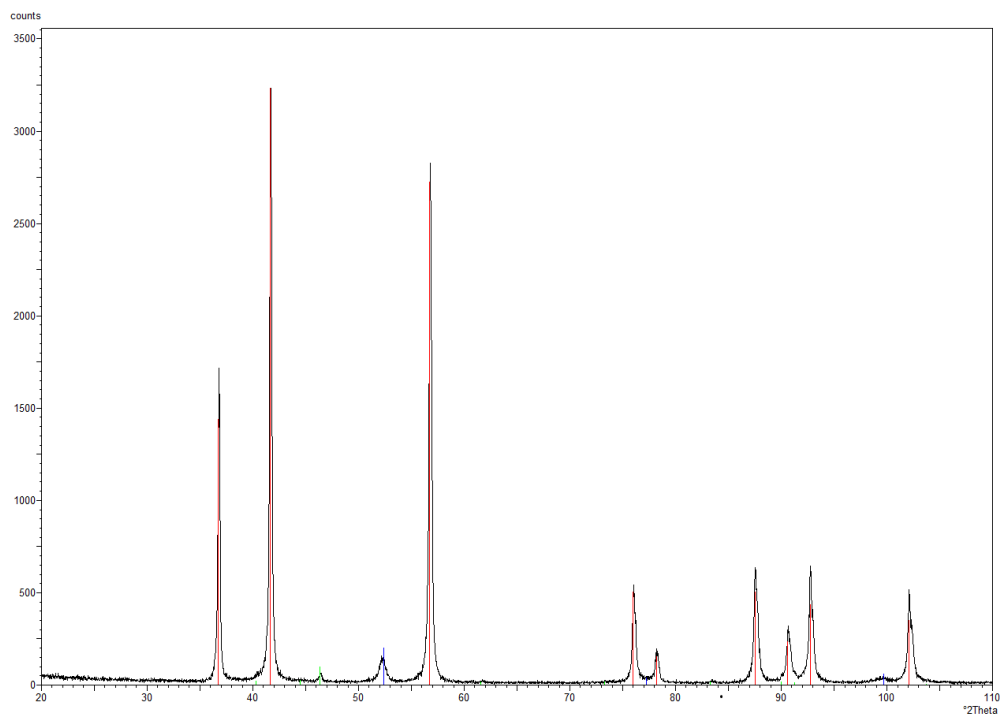


Figura 4.7. DRX dos pós WC revestidos a aço 316L

4.1.4. Análise da escoabilidade

Todos os 4S's têm influência na escoabilidade dos pós, no entanto o 5° S (Superfície) é um factor determinante nesta característica, e a escoabilidade dos pós no processo de SLM é uma propriedade fundamental, para o correcto funcionamento do sistema de produção. Os pós têm que ser capazes de fluir suficientemente bem pela abertura do distribuidor de pós e têm que ter a capacidade de se espalharem numa camada uniforme, quando o distribuidor os alinha com um medidor. Por estas razões, é aconselhado o uso de pós metálicos com uma forma esférica e um tamanho de partícula entre os 20 e os 50 μm e se possível revestidos. No entanto, produzir pós cerâmicos com esses tamanhos de partícula e com forma esférica, torna-se um processo bastante dispendioso. Nesse sentido, o recurso a pós de processos de produção convencionais, onde a forma é irregular e o tamanho de partícula não excede os 9 μm , passou a ser o alvo de estudo.

A pulverização catódica já provou ser um método eficaz para diminuir o atrito entre partículas e conseqüentemente pode ser um forte contributo para melhorar a escoabilidade dos pós. No entanto, é necessário demonstrar que o decréscimo possível do

atrito entre partículas é suficiente para atingir a escoabilidade necessária para o processo de SLM. Visto que, de momento, existem poucas normas explícitas para a medição da escoabilidade de pós usados no processo de SLM, o critério adoptado foi a comparação dos valores de atrito entre partículas (método Flowdex) e a análise visual do comportamento [31]. Na Tabela 4.2 estão os resultados da medição do atrito entre partículas utilizadas na presente dissertação. Os pós de H13 sofreram uma ligeira diminuição do coeficiente de atrito, enquanto os pós WC diminuíram para metade do seu valor inicial após revestimento com aço. Este resultado está de acordo com estudos feitos anteriormente em condições semelhantes [19], [21]. Contudo, os valores da escoabilidade para os pós de WC revestidos continuam a não ser suficientes para o processo de SLM [31]. Há estudos que avaliam a aptidão dos pós para SLM em quatro categorias de comportamento visual ($\phi = \{1,2,3,4\}$, sendo ϕ a classificação óptica da escoabilidade dos pós). Os pós de H13 possuem um $\phi=1$ que significa muito boa escoabilidade sem aglomerados, em contrapartida os pós de WC revestidos possuem uma classificação de $\phi=4$, que significa escoabilidade insuficiente e tendência para a formação de muitos aglomerados.

Em conclusão, mesmo revestidos, os pós de WC usados em processos convencionais, não possuem, propriedades suficientemente adequadas para atingir um nível de escoabilidade mínimo para o processo de SLM. De facto, apesar do revestimento melhorar substancialmente a escoabilidade dos pós, o pequeno tamanho das partícula de pó e a sua forma irregular são factores de grande importância para o sucesso de produção.

Tabela 4.2. Teste de escoabilidade dos pós

Pós	m [g]	V [$\times 10^{-6}$ m ³]	$d_{\text{pour}} [\times 10^3$ Kg/m ³]	r [$\times 10^{-3}$ m]	k [Pa]
H13 (32 μ m)	50	12	4,17	3	60,3
H13 com 1h de revestimento	50	13	3,85	2,5	47,1
H13					
WC (6 μ m)	50	9	5,55	12	326,3
WC com 24h de revestimento	50	15	3,33	9	146,8
316L					

4.2. Caracterização das Amostras produzidas por SLM

4.2.1. Estudo 1

No primeiro estudo foram produzidas com sucesso cinco peças em pó de aço H13 revestido com H13 (Figura 4.8).



Figura 4.8. Após SLM de pós de H13 revestidos com H13

Numa primeira análise, as diversas peças evidenciam um brilho metálico intenso típico de um acabamento superficial de polimento. Em geral, as peças produzidas por SLM de aço H13 possuem um acabamento superficial com maior rugosidade e correspondente a uma cor cinzenta sem brilho.

O brilho metálico observado resulta de várias passagens do laser, na última camada, sem adição de pó, que provocou numa refusão superficial, que corrigiu a rugosidade típica da última camada de pó fundida.

4.2.1.1. Análise da Morfologia Superficial

As imagens de microscopia óptica (Figura 4.9) revelam em maior detalhe o aspeto da superfície produzida no aço H13 revestido, após processamento por SLM. As marcas do caminho de passagem do laser são claramente visíveis na peça 3. Estas são regulares e com o mesmo distanciamento, e na zona do centro de incidência do laser parece haver marcas de recristalização do material. Nas peças 1 e 4 há também a presença de marcas unidirecionais, que podem ter origem nas várias passagens do laser. Nas peças 2 e 5 são visíveis defeitos macroscópicos, mais notáveis na peça 5. A deformação na peça 5 pode ter origem numa má adesão das últimas camadas de pó, que quando sujeitas às

passagens finais do laser, sofreram o “enrugamento” da superfície, devido às variações bruscas de temperatura.

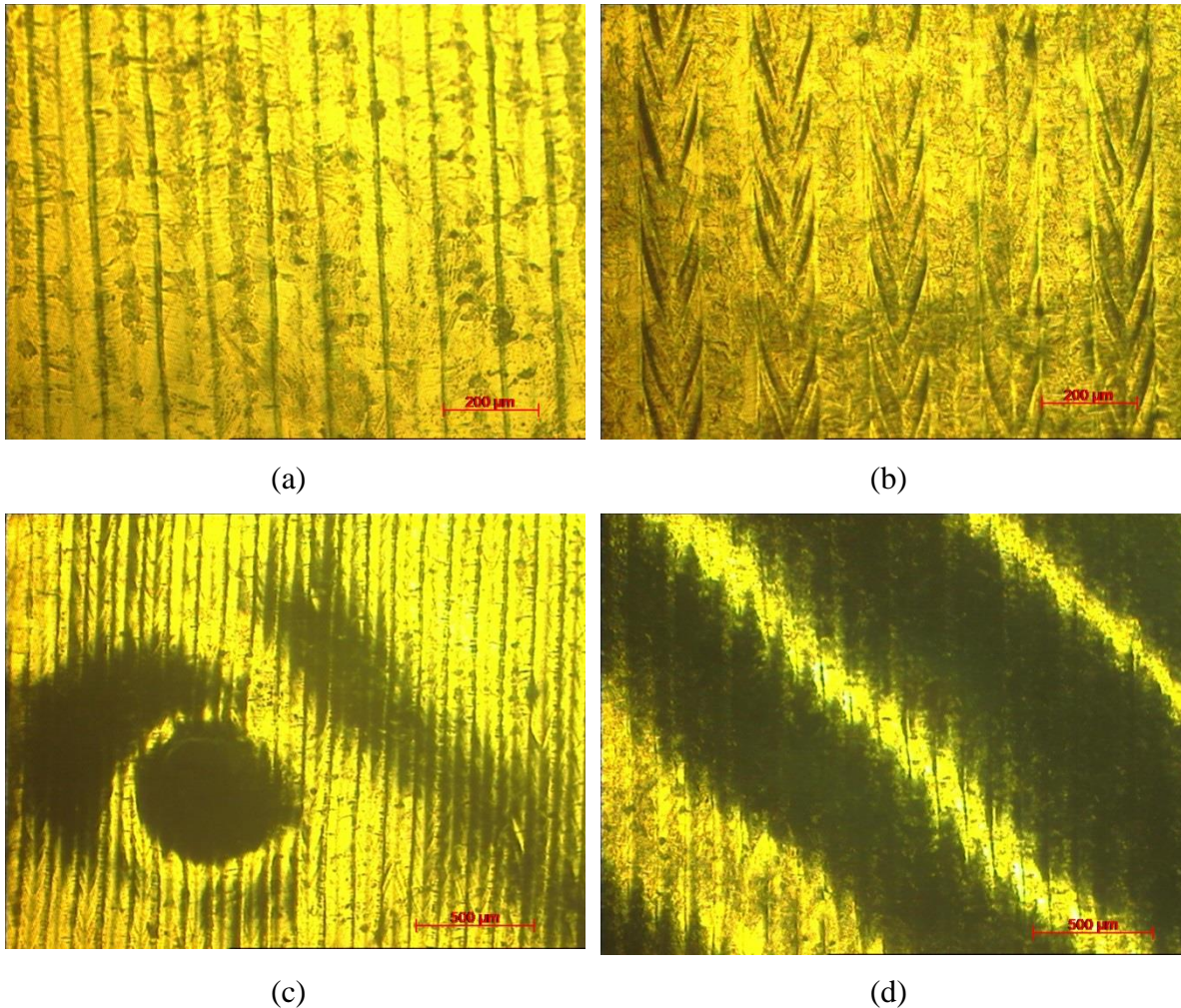


Figura 4.9. Peças 3, 4, 2 e 5 (figura): Peça 3 (100×) (a); Peça 4 (100×) (a peça 1 é idêntica à peça 4) (b). Peça 2 (50×) (c); Peça 5 (50×) (d).

A rugosidade superficial de 1 e 4 foram medidas, e na verdade correspondiam às que apresentavam maior brilho (Tabela 4.3). As várias passagens do laser permitiram um refinamento ainda maior do grão à superfície ao ponto de permitir um acabamento idêntico a uma peça que foi maquinada.

Na Tabela 4.3 estão também evidenciados os resultados de estudos similares após processamento por SLM, com outros pós de aço ferramenta - H20 e aço 316L, com e sem pós-processamento da superfície. Numa primeira análise, é perceptível que a

qualidade do acabamento superficial das peças de H13 é muito superior à dos outros aços. Mesmo com pós-processamento, o menor valor de Ra da superfície correspondente à peça processada a partir de pós de 316L continua a ser superior aos valores obtidos em 1 e 4.

Tabela 4.3. Rugosidade da Superfície

Peças	Ra (μm) – Rugosidade Média	Rq (μm) – Rugosidade quadratic média	Rz (μm) – altura média pico-vale
1	1,21	1,57	13,66
4	1,28	1,60	10,72
H20 com pós- processamento [32], [33]	3,00-3,78	-	-
H20 sem pós- processamento [34]	12,10	-	-
316L com pós- processamento [34], [35]	2,00-5,82	-	-
316L sem pós- processamento [34]	14,90	-	-

4.2.1.2. Análise Fásica (DRX)

Duas zonas distintas foram analisadas nas peças produzidas por SLM: a face superior, que corresponde à última camada de pó refundida; e uma zona interior correspondente ao centro da peça. Na primeira foi possível identificar martensite revenida, enquanto na zona interior, o teor de martensite com austenite foi mais predominante. Esta diferença na composição fásica é justificada pelo tratamento térmico que a última camada de pó sofreu comparativamente com as interiores.

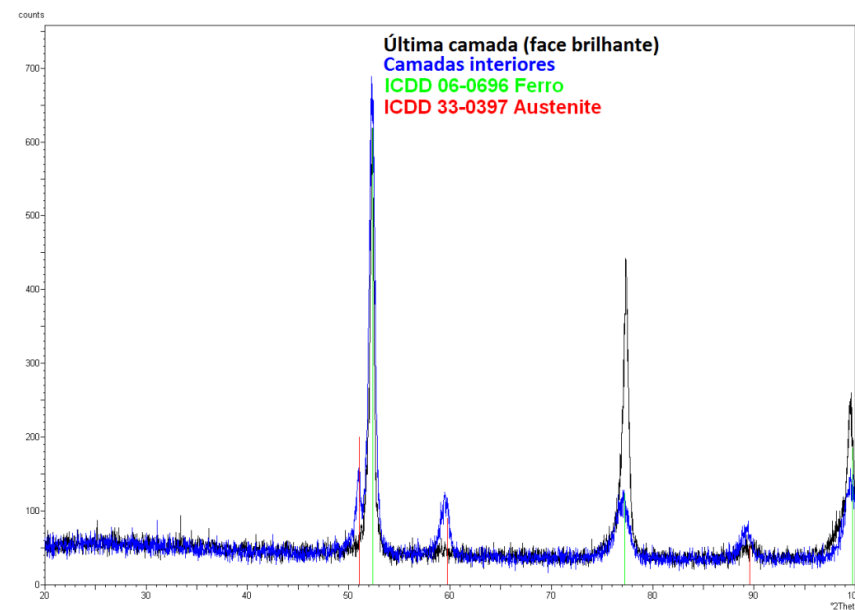


Figura 4.10. DRX do revestimento das amostras produzidas em SLM com pós de H13 revestidos a H13.

4.2.1.3. Análise da porosidade e densidade

Os resultados dos testes de porosidade e densidade (Tabela 4.4.) revelam a existência de valores de porosidade inferiores a 3%. Valor pouco significativo, se comparado com outras peças produzidas com pós de H13 em condições operatórias similares, mas a partir de pós não revestidos. Tal também foi detectado no que diz respeito ao tamanho médio dos poros, onde as peças resultantes de pós revestidos tinham menor tamanho de poros dos que as provenientes de pós similares mas não revestidos. Estes resultados podem ser atribuídos a um preenchimento mais eficaz dos espaços vazios durante a fusão do revestimento das partículas.

Tabela 4.4. Porosidade e densidade de três amostras

Peças	1	2	5	H13 não revestido [36]
Porosidade [%]	2,63	2,59	1,52	3,97 – 7,73
Diâmetro médio do poro (2V/A) [µm]	45,93	42,01	26,12	40,0 – 136,97
Densidade aparente [g/cm ³]	7,29	7,14	7,17	4,82 – 6,11

4.2.1.4. Análise da dureza

Os resultados dos testes de dureza da superfície das peças revelaram valores de dureza e de módulo elasticidade similares aos medidos em peças produzidas por SLM com os mesmos pós de H13, mas não revestidos (Tabela 4.5). Em ambos os casos, apresentam valores de dureza bastante superiores às do aço H13 (vazado) no estado recozido e mesmo temperado e revenido. Este comportamento pode ter suporte no facto da microestrutura ser de grão muito fino, mas também, devido à martensite formada durante os ciclos de aquecimento e arrefecimento repetidos causados pela passagem do laser sobre o pó e que promovem um tratamento térmico.

A diminuição de E observado em relação ao H13 convencional, poderá ter justificação na porosidade existente.

Tabela 4.5. Dureza média com pó de H13 revestido.

	Dureza [GPa]	Módulo de Young [GPa]
H13 revestido 1h com H13	$7,0 \pm 0,3$	187 ± 11
H13 sem revestimento [36]	$6,8 \pm 0,4$	186 ± 20

4.2.2. Estudo 2

A produção de pós de aço H13 revestidos com aço sobre uma base de construção em WC foi realizada após construção de uma estrutura de encaixe para a base de WC maciço. Após início de deposição de pós e tratamento por SLM, a partir da quinta camada, começou a haver destacamento da base; a Figura 4.11 mostra o resultado final, onde é visível o arrancamento das camadas de construção. Há zonas, onde ocorreu apenas a fusão parcial do aço com a base. De destacar a zona superior da peça à direita, onde parece ter havido uma melhor adesão das camadas de pó, sem se verificar qualquer destacamento.

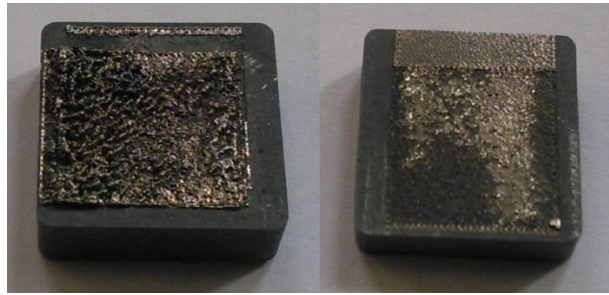
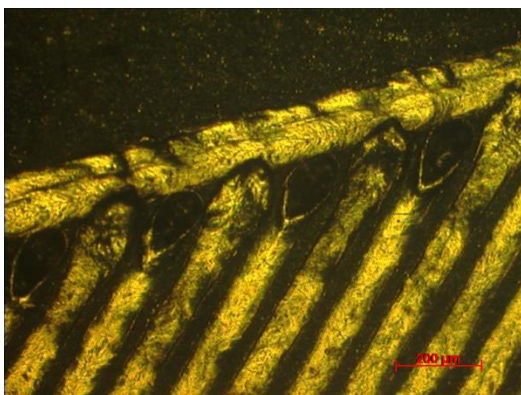


Figura 4.11. Duas amostras de bases WC não revestidas onde se fez a tentativa de produzir por SLM uma estrutura com pó de aço H13 revestidos com H13.

4.2.2.1. Análise da Morfologia Superficial

Na Figura 4.12 é apresentada uma imagem ampliada sobre a zona da pastilha, onde parece ter havido uma boa adesão da camada de pó com a base, e onde são visíveis caminhos mais claros que representam as zonas de fusão do pó. Idealmente, a fusão do pó devia levar a uma camada uniforme como as patentes no Estudo 1. Estas linhas demonstram que não houve uma boa molhabilidade do aço com a superfície da base, neste caso WC (Ferne et al. [3]). Esta é provavelmente a causa que levou à falta de adesão. Também, são visíveis algumas fissuras ao longo dos cordões que foram formados e que se devem às tensões internas que ocorrem durante o arrefecimento do aço.

Deste estudo, é de realçar a presente necessidade de otimizar a superfície do WC para promover a molhabilidade com o aço fundido, que poderá ser atingida por revestimento estável à temperatura de fusão do aço.



(a)



(b)

Figura 4.12. Secção da peça da direita, onde não ocorreu o arrancamento da camada: 100× (a); 50× (b).

4.2.3. Estudo 3

Este estudo é idêntico ao anterior, à exceção que uma das faces da base de WC foi revestida com aço H13 ($t_{\text{dep.}} = 6 \text{ h}$). O objectivo deste revestimento seria facilitar a adesão do fundido à base. Na Figura 4.13 (b) continua ser bastante evidente a separação que houve entre as camadas e a base de construção. Embora, o revestimento da superfície da base pareça ter facilitado a ligação com as primeiras camadas, este não foi suficiente para superar as tensões internas resultantes dos diferentes coeficientes de dilatação entre os dois materiais. O destacamento iniciou-se num dos cantos. A construção da peça de H13 foi abortada no momento em que a curvatura assumiu um valor tão elevado que interferiria na passagem do distribuidor de pós.



Figura 4.13. Superfície da base de WC revestida durante 6h com aço H13 (a); Tentativa de produção de pó de aço H13 sobre a base de WC revestida com H13 (b).

4.2.3.1. Análise da Morfologia Superficial

Nas imagens ampliadas da superfície da peça (Figura 4.14 e Figura 4.15) são visíveis as diferenças de aspecto superficial relativamente às reveladas no Estudo 1. Em primeiro lugar (Figura 4.14), parece haver uma camada muito mais uniforme de aço e que se pode dever a sua uma melhor molhabilidade durante a fusão dos pós. As linhas da passagem do laser também são visíveis, embora apresentem uma forma bastante irregular. De notar que ao longo de toda a superfície há microfissuras e alguns poros. A Figura 4.15 mostra a imagem de uma face lateral depois de polida. Há muitas zonas desta face onde ocorreu a separação da camada de aço H13 com a base de WC. Nas secções ampliadas é visível a propagação de fissuras ao longo da zona de interface de ligação. O início da

propagação ocorreu tanto na zona da camada de aço como na zona de WC. No entanto, é possível distinguir a zona de ligação entre os dois materiais, através de uma diferença de tonalidades, onde a zona mais clara é do aço H13 e a zona mais escura a base de WC.

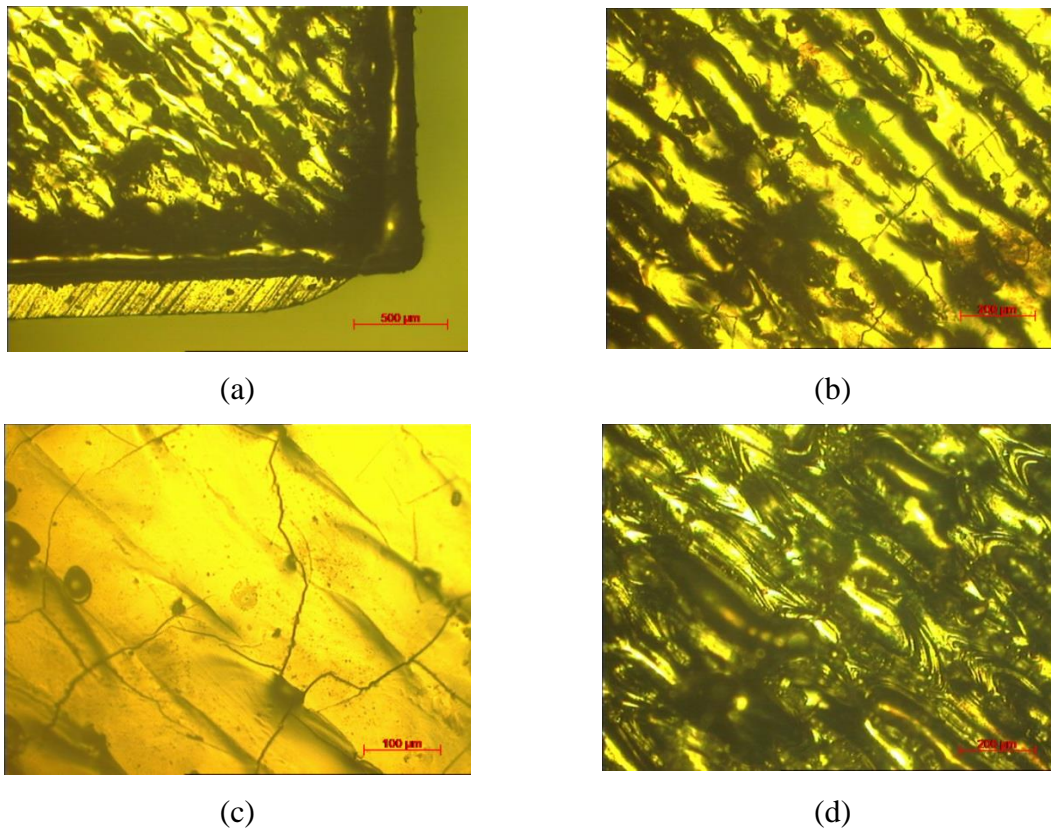


Figura 4.14 Canto direito da **Figura 4.13 b** 50x (a); 100x (b); 200x (c) secção onde há sobreposição e deformação das linhas de passagem do laser (100x) (d).

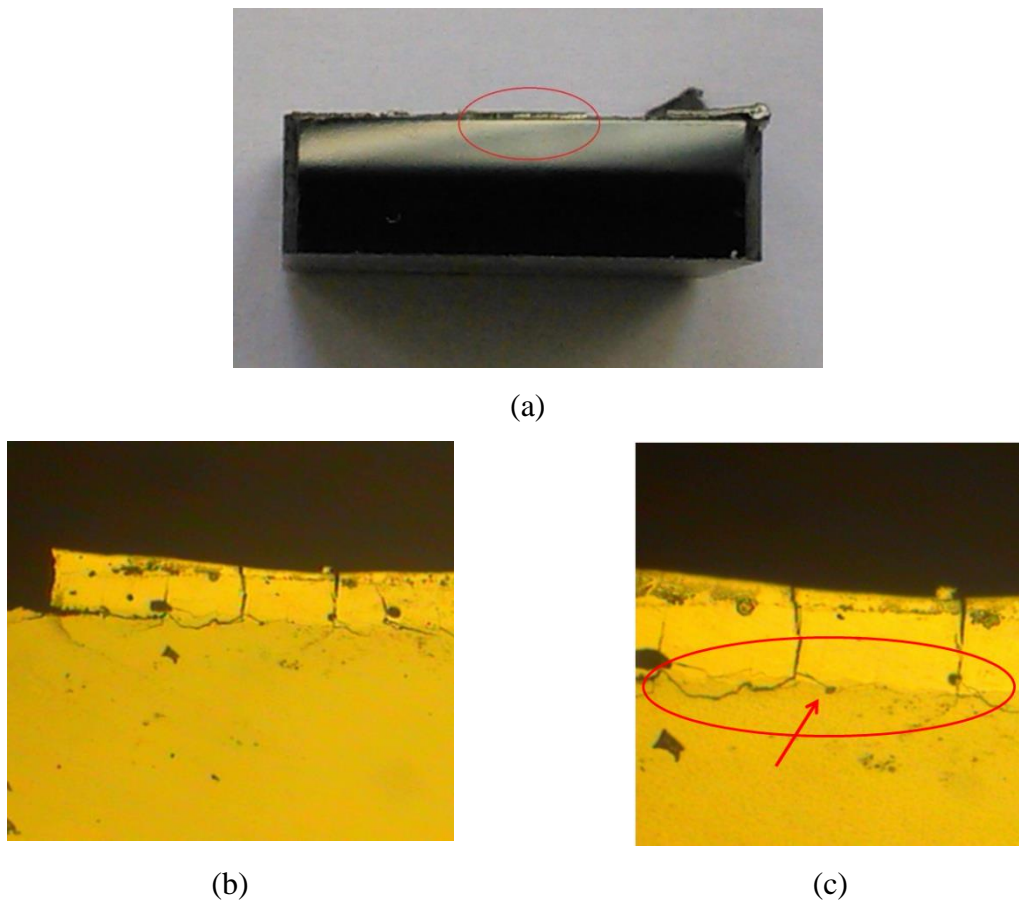


Figura 4.15. Face lateral da amostra depois de polida (a); zona em destaque (50x) (b); 200x (c)

4.2.3.2. Análise da interface de ligação (SEM)

Na Figura 4.16 (a) é apresentada uma imagem SEM da secção lateral, que inclui a zona de interface, entre a base de WC (zona mais branca) e as camadas de pó de H13 fundidas (zona mais cinzenta). Nesta imagem, estão analisadas por EDS as quatro principais zonas existentes ao longo da interface. A zona Z1 (mais escura) é constituída por ferro, crómio e níquel. Esta zona acaba por ser o local de menor densidade (daí ser representado por uma cor mais escura). É perceptível a propagação de uma fissura, que teve origem na base de WC, foi travada na zona Z1, acabando por deformar e colapsar à superfície. Na zona Z2 é possível distinguir vários elementos e composições distintas. As zonas Z3 e Z4 marcam duas zonas que ficam junto à interface de ligação da base WC com as camadas de aço H13. A zona Z3 tem quase todos os elementos constantes da composição química do aço H13, juntamente com tungsténio (carboneto), em contrapartida

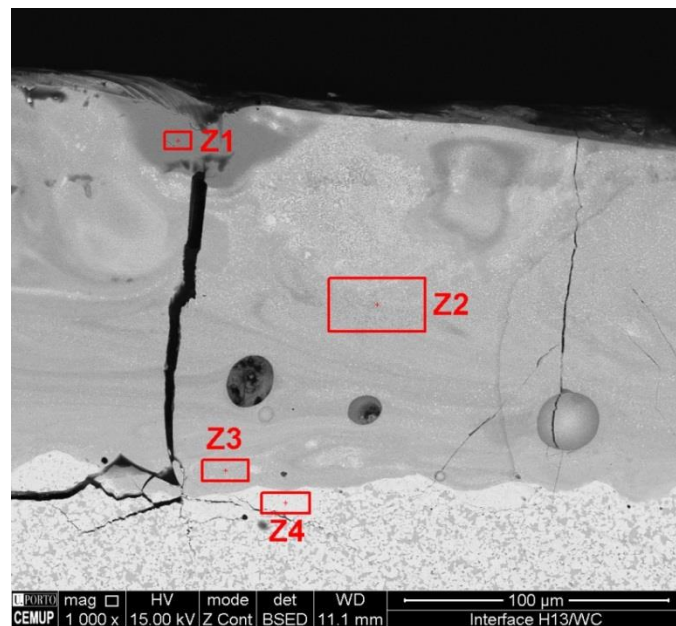
a zona Z4 é maioritariamente constituída por tungsténio (carboneto). Contudo, é de realçar que na zona Z5 há formas com uma geometria poligonal, de cor branca, que são resultantes da delaminação do substrato (carboneto de tungsténio maciço) por efeito de choque térmico, durante a fusão das camadas de H13, tal como ocorre no estudo realizado por A. Cavaleiro *et al* [20]. Na verdade, todo W detectado por EDS, não se trata de um elemento em solução sólida na matriz do H13, mas pequenas porções de WC resultantes da clivagem do WC maciço (substrato). Assim, é também justificável a detecção de Co e Ti (c), elementos essenciais do ligante usado no WC maciço (como se demonstra abaixo), e que devido à fractura, também se dispersaram no estado sólido na matriz fundida, cuja composição química é visível na denominada zona 6 e 7.

Como prova do afirmado anteriormente foi analisado em detalhe a superfície do WC (substrato); a zona 10 é uma zona constituída por tungsténio (carboneto), onde existe, como era de esperar, ligante (Z8 e Z9) Uma das zonas é rica em cobalto (Z8) e outra em titânio, nióbio e tântalo (Z9) (elementos presentes no ligante).

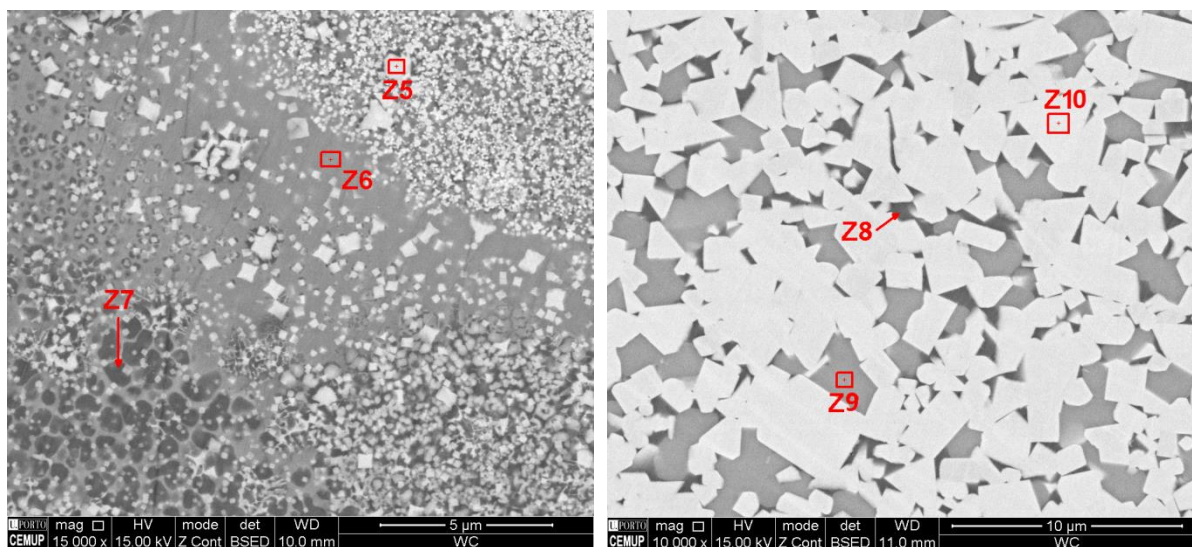
Na Tabela 4.6 estão resumidos os elementos encontrados nas várias zonas designadas por Z_i .

Tabela 4.6. Elementos encontrados nas dez zonas.

Elementos ($Z_i = \text{zona } i$)		Fe	Cr	Ni	Mo	C	Si	W	Co	Ti	Ta	Nb
Zona de aço	Z1	sim	sim	sim	sim	sim	sim	não	não	não	não	não
	Z2	sim	sim	não	sim	sim	sim	sim	não	sim	não	não
	Z3	sim	sim	não	sim	sim	sim	sim	não	sim	não	não
	Z4	não	não	não	não	sim	não	sim	sim	sim	não	não
	Z5	sim	sim	não	não	sim	não	sim	sim	sim	não	não
	Z6	sim	sim	não	sim	sim	não	sim	sim	não	não	não
	Z7	sim	sim	sim	sim	sim	não	sim	não	sim	não	não
Zona da base WC	Z8	não	não	não	não	sim	não	sim	sim	não	não	não
	Z9	não	não	não	não	sim	não	sim	não	sim	sim	sim
	Z10	não	não	não	não	sim	não	sim	não	não	não	não



(a)



(b)

(c)

Figura 4.16. Microestrutura da secção lateral: (a) 1000x. (b) 15000x da zona Z2. Base WC (c) 10000x

Na Figura 4.17 é mostrada a distribuição dos principais elementos (EDS), onde em (a) é visível a zona onde é predominante o elemento ferro, mas também onde há crómio (d), que constitui a zona onde foram fundidos os pós de H13 no processo SLM; e em (b) está evidenciada a distribuição global do tungsténio (carboneto). Naturalmente, a maior presença do tungsténio está no WC, mas é bastante perceptível que uma parte do carboneto de tungsténio se misturou na zona do aço. A Figura 4.17 (c) mostra uma sobreposição dos

mapas de ferro (a rosa) e tungsténio (a vermelho). É notável a presença do carboneto de tungsténio na zona Z2 e Z3. As Figura 4.17 (e) e (f) mostram os mapas do cobalto e do titânio, respectivamente, e demonstram que a sua predominância é na constituição da base de WC.

As análises que foram feitas permitiram compreender um pouco melhor os mecanismos que levaram à falha de ligação entre o aço H13 e o substrato (WC), quando o processamento adoptado foi o SLM. Apesar do carboneto de tungsténio ter uma densidade quase duas vezes superior à do aço, foi possível encontrar disperso em toda a zona fundida do aço, em particular na sua superfície, pequenos “pedaços” deste constituinte. Esta localização pode ter sido causada pelo efeito Marangoni. Este fenómeno, também encontrado no processo de soldadura, pode ajudar a explicar a presença de um elemento mais denso na superfície de outro menos denso. O efeito de Marangoni é normalmente usado para explicar uma interacção líquido-líquido, onde grandes diferenças nas tensões superficiais de dois líquidos levam a uma transferência de massa ao longo da interface que os separa. Este fenómeno pode acontecer devido a diferenças nos gradientes de temperatura, o que no caso em estudo, é presenciado pelas diferenças de temperatura na poça de fusão do aço e a superfície da base de WC. Os diferentes coeficientes de dilatação também contribuíram para este efeito. Como o carboneto de tungsténio tem um coeficiente de dilatação mais baixo do que o aço, durante a fase de arrefecimento, a zona do aço contrai muito mais em volume do que o cerâmico (WC), provocando tensões residuais junto à zona de interface. A acumulação destas tensões induz o aparecimento e propagação de fissuras, que vão provocar a separação das camadas de aço com a base de WC. Isto leva a concluir que não se consegue por SLM fazer uma ligação directa entre aço e WC. É possível que seja necessário mais do que um material, para ser criada uma interface de diluição das diferenças de propriedades entre o aço e o WC, mas também que contribua para a molhabilidade entre eles.

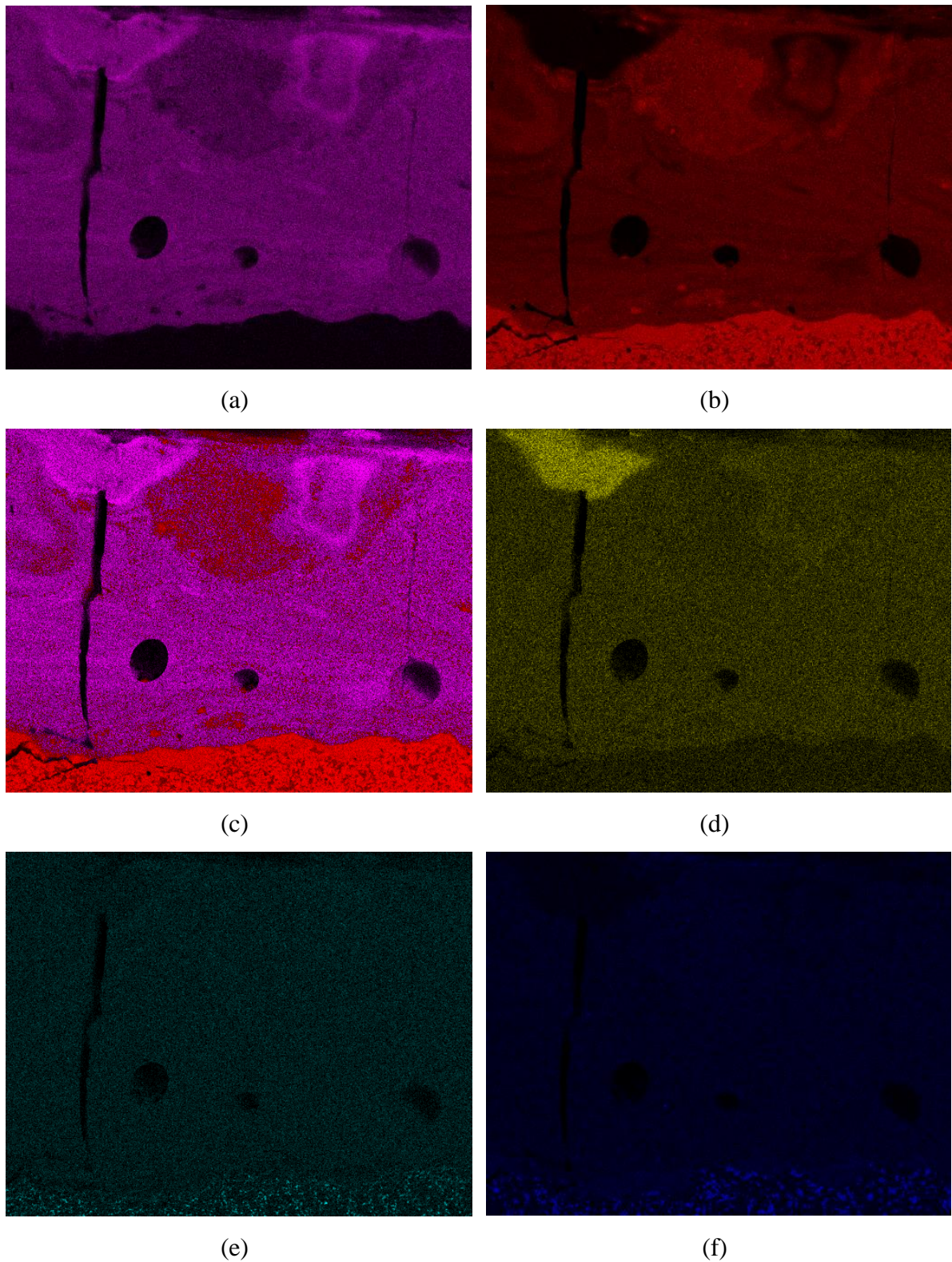
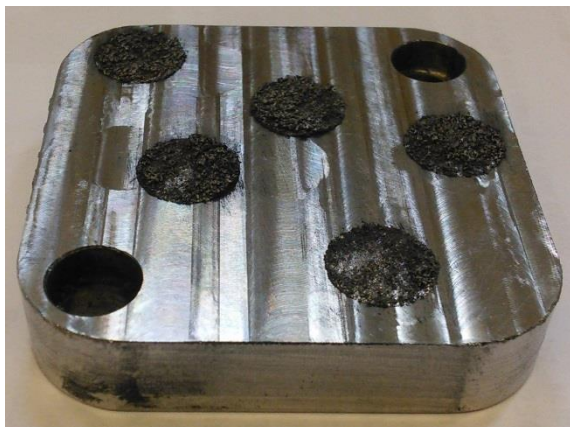


Figura 4.17. Distribuição dos principais elementos da secção em estudo: (a) Ferro; (b) Tungsténio; (c) sobreposição dos mapas do Ferro e do Tungsténio; (d) Crómio; (e) Cobalto; (f) Titânio.

4.2.4. Estudo 4

Neste estudo não foi possível produzir com sucesso peças a partir de pó WC revestido por aço 316L fundido sobre uma base em aço H13. O estudo foi impossível devido ao nível de escoabilidade insuficiente que os pós de WC revestidos a 316L tiveram. Mesmo numa tentativa de deposição manual dos pós, a camada que foi espalhada era irregular em espessura e apresentava zonas de falhas e aglomeração. As zonas de passagem do laser mostram uma grande incoerência na consolidação das camadas, sendo visíveis secções onde não há adesão à superfície da base nem entre camadas sucessivas de pó (Figura 4.18). Grande parte do insucesso de produção resultou da falta de capacidade em criar camadas uniformes de pó. Desta forma, é difícil de avaliar se o revestimento em aço contribui ou não como ligante das partículas de WC, durante o processo de SLM.

O comportamento à fusão destes pós é justificado de forma semelhante por Cavaleiro *et al.* [20]. Onde após algumas camadas de pó tratado por SLM começaram a aparecer fissuras e arrancamento de camadas, devido às tensões internas/térmicas que se foram acumulando. Da análise das peças produzidas foi possível identificar que o revestimento de aço funcionou como elemento ligante das partículas de WC. De notar que este estudo foi realizado com potências e velocidades de passagem do laser muito inferiores às usadas nesta dissertação.



(a)



(b)

Figura 4.18. Tentativa de produção de amostras com o pó WC revestido a 316L sobre uma base de aço H13 (a); Ampliação sobre a amostra do canto superior esquerdo (b).

5. CONCLUSÕES

O foco deste trabalho incidiu sobre o estudo da produção de componentes multimaterial através do processo de Fusão Selectiva por Laser. Foi estudada a viabilidade de utilização de pós cerâmicos convencionais, fazendo a sua modificação da superfície com um revestimento no mesmo material metálico que constitui o outro material (aço), através do recurso ao processo de pulverização catódica. Com objectivo da reflexão do laser ser análoga ao pó de aço H13, este foi revestido igualmente com H13. Também foi procurado efectuar ligações a partir de WC maciço, com e sem revestimento de H13.

As principais conclusões deste estudo estão resumidas nos pontos seguintes:

- - A pulverização catódica continua a ser um processo eficaz para aumentar a escoabilidade de pós cerâmicos e permite a adesão de um revestimento metálico estável que serve de ligante durante o processo de consolidação dos pós;
- - Durante o processo de pulverização catódica é fundamental que haja um sistema de vibração eficaz, que permita o movimento constante de todas as partículas de pó e conduza a um revestimento de todas as partículas de pó com uma espessura similar;
- -. O uso de pós de WC convencionais, com pequeno tamanho de partícula e forma irregular, tornam impossível a deposição de uma camada de pó uniforme e livre de falhas. Confirmando os critérios estabelecidos para o funcionamento correto do processo de SLM, que só deve permitir a utilização de pós com muito boa escoabilidade;
- - O revestimento de pós metálicos com uma camada nanométrica do mesmo material, permite não só diminuir o atrito interparticular, como ajuda, a preencher poros, durante a distribuição das camadas de pó na mesa de produção;
- - A última camada de pó deve ser varrida, mais de que uma vez, pelo laser, sem qualquer adição de pó, permitindo a refusão da superfície e assim melhorar o acabamento superficial, diminuindo a rugosidade e consequentemente aumentando o brilho;

- - Os componentes produzidos por SLM, têm tendência a ter microestrutura de grão fino, devido às elevadas velocidades de arrefecimento, que levam a valores de dureza superiores a componentes maciços temperados, que em geral não ultrapassam 5,4 GPa.
- - A deposição de H13 directamente sobre WC através do SLM não é possível, uma vez que o gradiente térmico entre os dois materiais, gera tensões capazes de laminar o carboneto de tungsténio e tornar impossível qualquer ligação entre os materiais.
- - A ligação aço-WC necessita de uma interface amigável que permita diluir o efeito da diferença de coeficientes de dilatação e concomitantemente aumentar a molhabilidade entre eles.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. B. Uday, M. N. Ahmad-Fauzi, A. M. Noor, and S. Rajoo, “Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal,” in *Joining Technologies*, InTech, 2016.
- [2] J. M. Howe, “Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1 Chemical bonding, chemical reaction, and interfacial structure,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 233–256, Jan. 1993.
- [3] J. A. Fernie, R. A. L. Drew, and K. M. Knowles, “Joining of engineering ceramics,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 54, no. 5, pp. 283–331, Sep. 2009.
- [4] by IoT NORTHROP, “The joining of tungsten carbide hardmetal to steel,” vol. 87, no. 5, pp. 125–135, 1987.
- [5] D. Gu, *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [6] “Laser Melting - Additively - your access to 3D printing,” 2017. [Online]. Available: <https://www.additively.com/en/learn-about/laser-melting>. [Accessed: 01-Sep-2017].
- [7] M. Mazur, M. Leary, M. Mcmillan, J. Elambasseril, and M. Brandt, “SLM additive manufacture of H13 tool steel with conformal cooling and structural lattices,” *Rapid Prototyp. J. Iss Rapid Prototyp. J. Iss Rapid Prototyp. J.*, vol. 22, no. 3, pp. 504–518, 2016.
- [8] P. Laakso, Tuomas Riipinen, Anssi Laukkanen, Tom Andersson, Antero Jokinen, Alejandro Revuelta, Kimmo Ruusuvoori, “Optimization and simulation of SLM process for high density H13 tool steel parts,” *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 26–35, 2016.
- [9] J. Šafka, M. Ackermann, and L. Voleský, “Structural properties of H13 tool steel parts produced with use of selective laser melting technology,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 709, no. July, p. 12004, Apr. 2016.
- [10] R. Mertens, B. Vrancken, N. Holmstock, Y. Kinds, J. P. Kruth, and J. Van Humbeeck, “Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical

- properties of H13 tool steel SLM parts,” *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 882–890, 2016.
- [11] J. Wilkes, Y.-C. Hagedorn, W. Meiners, and W. Konrad, “Additive manufacturing of ZrO₂ Al₂O₃ ceramic components by selective laser melting,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 19, no. 1, pp. 51–57, 2013.
- [12] H. Yves-Christian, W. Jan, M. Wilhelm, W. Konrad, and P. Reinhart, “Net shaped high performance oxide ceramic parts by Selective Laser Melting,” *Phys. Procedia*, vol. 5, no. PART 2, pp. 587–594, 2010.
- [13] E. Uhlmann, A. Bergmann, and W. Gridin, “Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting,” vol. 35, pp. 8–15, 2015.
- [14] A. Domashenkov, A. Borbély, and I. Smurov, “Structural Modifications of WC/Co Nanophased and Conventional Powders Processed by Selective Laser Melting,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 6914, no. May, p. 10426914.2016.1176195, 2016.
- [15] S. L. Sing, L. P. Lam, D. Q. Zhang, Z. H. Liu, and C. K. Chua, “Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Intermetallic phase formation between AlSi10Mg and C18400 copper alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 107, pp. 220–227, Sep. 2015.
- [16] Z. H. Liu, D. Q. Zhang, S. L. Sing, C. K. Chua, and L. E. Loh, “Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 94, pp. 116–125, Aug. 2014.
- [17] C. M. Fernandes, A. M. R. Senos, and M. T. Vieira, “Particle surface properties of stainless steel-coated tungsten carbide powders,” *Powder Technol.*, vol. 164, no. 3, pp. 124–129, Jun. 2006.
- [18] C. M. Fernandes, A. M. R. Senos, and M. T. Vieira, “Control of eta-carbide formation in tungsten carbide powders sputter-coated with (Fe/Ni/Cr),” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 310–317, 2007.
- [19] J. M. Castanho, M. T. Vieira, C. M. Fernandes, A. M. R. Senos, and M. Matos, “Coated WC powders by sputtered nanostructured Ni and stainless steel,” *Vacuum*, vol. 82, no. 12, pp. 1404–1406, Aug. 2008.
- [20] A. J. Cavaleiro, C.M. Fernandes, A.R. Farinha, C.V. Vestel, J. Jhabvala, E. Boillat,

- A.M.R. Senos, M.T. Vieira , “The role of nanocrystalline binder metallic coating into WC after additive manufacturing,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 131–138, Jan. 2017.
- [21] M. T. Vieira, A. G. Martins, F. M. Barreiros, M. Matos, and J. M. Castanho, “Surface modification of stainless steel powders for microfabrication,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 201, no. 1–3, pp. 651–656, May 2008.
- [22] J. M. Castanho, M. T. Vieira, M. Matos, and B. Trindade, “Nanostructured coated powders for structural net shape components,” *J. Alloys Compd.*, vol. 434–435, no. SPEC. ISS., pp. 383–385, 2007.
- [23] M. Matos, J. M. Castanho, and M. T. Vieira, “Composite copper/stainless steel coated powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 483, no. 1–2, pp. 460–463, Aug. 2009.
- [24] O. Emadinia, A. C. Machado, A. R. Farinha, B. Trindade, and M. T. Vieira, “New Powder for Additive Manufacturing.”
- [25] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001.
- [26] M. Sopicka-Lizer, *High-energy ball milling : mechanochemical processing of nanopowders*. CRC Press, 2010.
- [27] D. Gu and W. Meiners, “Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by Selective Laser Melting,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 29–30, pp. 7585–7592, Nov. 2010.
- [28] “Selective Laser Melting Machine SLM 125 | SLM Solutions.” [Online]. Available: <https://slm-solutions.com/products/machines/selective-laser-melting-machine-slm-125>. [Accessed: 01-Sep-2017].
- [29] C. M. Fernandes, A. M. R. Senos, and M. T. Vieira, “Versatility of the sputtering technique in the processing of WC-Fe-Ni-Cr composites,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 23, pp. 4915–4921, 2012.
- [30] C. M. da S. Fernandes, “A pulverização catódica na produção de compósitos de carbonto de tungstênio,” 2008.
- [31] A. B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, and K. Wegener, “Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing,” *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 1, no. 1–2, pp. 9–20, Jun. 2016.
- [32] J. Milovanovic, M. Stojkovic, and M. Trajanovic, “Metal Laser Sintering for Rapid

- Tooling in Application to Tyre Tread Pattern Mould,” in *Sintering - Methods and Products*, InTech, 2012.
- [33] K. Abdel Ghany and S. F. Moustafa, “Comparison between the products of four RPM systems for metals,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 12, no. 2, pp. 86–94, Mar. 2006.
- [34] J. Delgado, J. Ciurana, and C. A. Rodríguez, “Influence of process parameters on part quality and mechanical properties for DMLS and SLM with iron-based materials,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 60, no. 5–8, pp. 601–610, May 2012.
- [35] E. Yasa, J. Deckers, and J. Kruth, “The investigation of the influence of laser re-melting on density, surface quality and microstructure of selective laser melting parts,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 17, no. 5, pp. 312–327, Aug. 2011.
- [36] D. A. Gatões and M. T. Vieira, “Implementação de processos híbridos step-by-step para produção de componentes metálicos com geometrias complexas,” 2016.
- [37] T. G. Spears and S. A. Gold, “In-process sensing in selective laser melting (SLM) additive manufacturing,” *Integr. Mater. Manuf. Innov.*, vol. 5, no. 2, pp. 1–25, 2016.
- [38] J.-P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, and T. H. C. Childs, “Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 56, no. 2, pp. 730–759, 2007.
- [39] Y. Li, K. Zhou, S. Beng Tor, C. Kai Chua, and K. Fai Leong, “Heat transfer and phase transition in the selective laser melting process,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 108, no. April, pp. 2408–2416, 2017.
- [40] EPMA, “Introduction to Additive Manufacturing Technology,” 2015.
- [41] N. K. Roy, A. Yuksel, and M. A. Cullinan, “ μ -SLS of Metals: Physical and thermal characterization of Cu- nanopowders,” *Int. Solid Free. Fabr. Symp.*, pp. 772–788, 2015.
- [42] J. Suryawanshi, K. G. Prashanth, and U. Ramamurty, “Mechanical behavior of selective laser melted 316L stainless steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 696, pp. 113–121, Jun. 2017.
- [43] R. V. Stuart, *Vacuum technology, thin films, and sputtering : an introduction*. New York : Academic Press, 1983.
- [44] I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa, *Handbook of sputter deposition technology : fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials, and MEMS*. Elsevier, 2012.

- [45] M. T. Vieira and A. Cavaleiro, *Engenharia de superfícies e degradação e protecção de superfícies*. 1995.
- [46] C. Suryanarayana, *Non-equilibrium processing of materials*. 1999.
- [47] A. R. Farinha, “Consolidação dinâmica com explosivo como pulverotecnologia para microfabricação,” 2012.

ANEXO A

O princípio de funcionamento do SLM encontra-se na energia que é fornecida pelo laser e aquela que é absorvida pelos pós em que incide [37]. Esta energia absorvida necessita de ser suficiente para que se dê a fusão do pó e se crie uma zona líquida, chamada de poça de fusão (ver Figura A.1). Caso a energia não seja suficiente, os pós não atingem a sua temperatura de fusão e acabam por apenas sinterizar. Por outro lado, se o pó absorver energia em excesso, pode ocorrer a evaporação de elementos e a formação de porosidades derivadas dos gases que ficam retidos durante a solidificação da poça de fusão. Há, por isso, uma janela de densidades energéticas que são favoráveis para a formação de uma poça de fusão estável. Esta torna-se uma zona crítica para que se dê a adesão entre camadas de pó. É, pois, fundamental que haja uma boa molhabilidade entre camadas de maneira a que se consiga uma boa consolidação do material e não aconteça a delaminação da peça ou o aparecimento de fracturas e porosidades [38]. A zona líquida acaba por solidificar no instante em que o laser deixa de incidir sobre ela. Podem, então, distinguir-se dois grupos de factores que têm impacto no princípio de funcionamento do SLM: os que influenciam a energia fornecida pelo laser e os que influenciam a energia absorvida pelos pós.

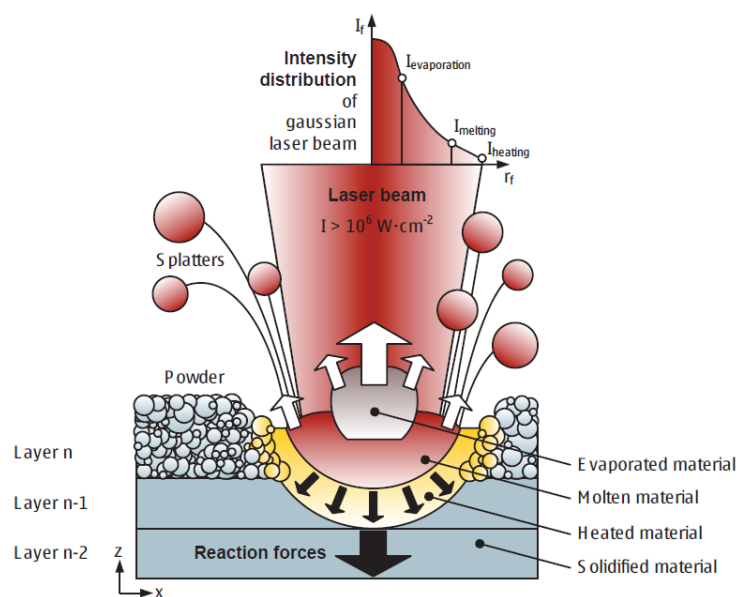


Figura A.1. Esquema da interação do laser com a camada de pós depositada [13].

Os factores que influenciam a energia fornecida pelo laser são os factores associados aos parâmetros e funcionalidades da máquina e quem podem ser controlados pelo utilizador. É importante começar por referir que a energia do laser não é toda igual ao longo do seu diâmetro de incidência. Na verdade, a energia do laser segue uma distribuição gaussiana, o que significa que o centro do foco do laser é a zona de maior energia e consequentemente a zona onde se consegue atingir as temperaturas mais elevadas [39]. À medida que se aproxima da periferia do foco do laser, a energia incidente tende a diminuir, e, consequentemente, a temperatura atingida. Ou seja, existe um gradiente de temperaturas a que o pó fica sujeito quando o laser passa por ele. Para efeitos de cálculo, esta distribuição é desprezada e considera-se que a energia é igual para todo o diâmetro do foco do laser. Existem ainda duas justificações que levam a desprezar tal efeito: a diminuição do diâmetro do laser com instrumentação cada vez mais precisa e o facto da distância entre centros de passagem do laser ser suficientemente próxima para compensar a distribuição gaussiana de energia.

A energia do laser em SLM é normalmente designada por densidade energética (E_d) e é apresentada na Equação (0.1).

$$E_d = \frac{P [W]}{v \left[\frac{mm}{s} \right] \times h [mm] \times e [mm]} \left[\frac{J}{mm^3} \right] \quad (0.1)$$

Onde P é a potência do laser, v a velocidade de passagem do laser, h a distância entre cada centro de passagem do laser e e a espessura da camada de pós depositada (Figura A.2).

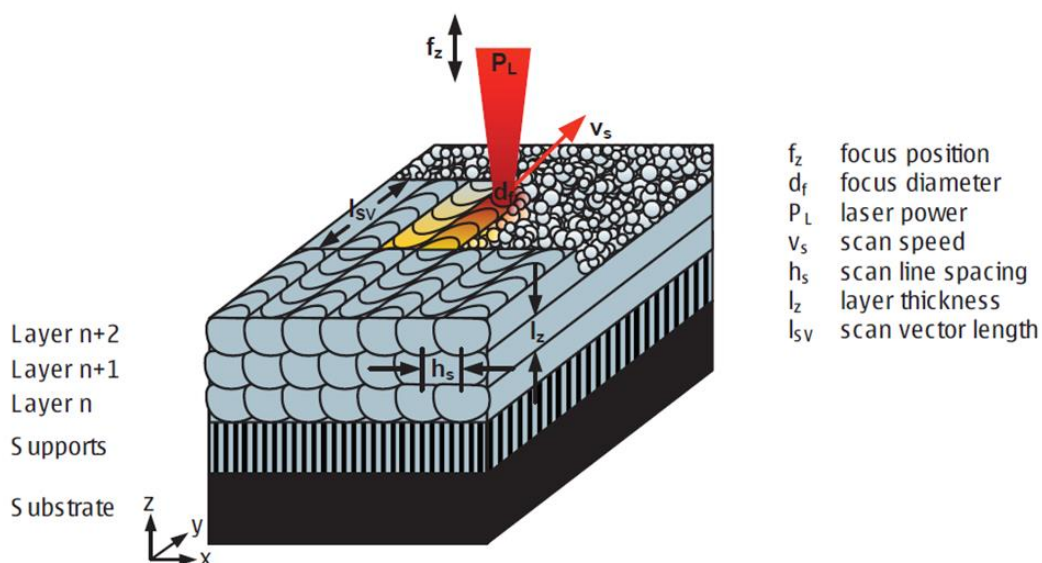


Figura A.2. Esquema dos parâmetros de funcionamento do SLM [13].

A potência do laser é medida em watt e depende normalmente do tipo de laser usado. Os lasers de ytterbium são mais potentes que os de CO_2 , e permitem uma potência actual máxima de 400 W. O comprimento de onda do laser partilha também um papel importante na emissão de energia, visto que uma parte do processo é dependente da absorção da radiação do laser por parte dos pó. Relativamente à influência da potência na densidade energética, quanto maior for a potência do laser, maior é a densidade energética. A velocidade de passagem do laser influencia a densidade energética de forma inversa à potência, ou seja, quanto mais rápida é a passagem do laser, menor é a densidade energética. Isto deve-se ao facto de o tempo de incidência sobre o mesmo ponto diminuir com o aumento da velocidade do laser. Por outro lado, a distância entre centros passagem do laser varia também de forma inversa à densidade energética. Tal acontece porque se dá uma sobreposição entre os gradientes de temperatura da distribuição gaussiana do laser. Ou seja, à aproximação dos centros de passagem advém um aumento da densidade energética. Finalmente, a diminuição da espessura da camada permite aumentar a densidade energética, pois o número de partículas sobre as quais o laser incide é inferior, permitindo que haja uma maior absorção energética por parte dos pó. Por outro lado, a diminuição da espessura da camada permite também que uma parte da luz incidente passe entre os pó e funda parcialmente a camada anterior, facilitando a adesão entre camadas.

Embora existam dezenas de parâmetros diferentes na máquina de SLM, os quatro referidos anteriormente são os de maior impacto para a produção de uma peça [37]. É de realçar que todo o processo deve ser feito numa atmosfera de gás inerte para que não ocorra reacção e oxidação dos pós com o oxigénio.

Os factores que influenciam a energia absorvida pelos pós são os factores relacionados com as propriedades dos pós que são utilizados e que não podem ser controlados durante o processo de produção. Tal como em todos os processos de pulverometurgia, a qualidade e selecção correcta dos pós tem uma influência directa no resultado final da peça produzida. A composição química dos pós deve ter o menor número possível de impurezas. Estas podem provocar mudanças na temperatura de fusão, reflectividade, propriedades mecânicas, e, ainda, o aparecimento de porosidades e reacções químicas indesejadas. Relativamente à escoabilidade dos pós, o tamanho de partícula aconselhável é de 20 μm a 50 μm (d_{50}) [40]. Para tamanhos de partícula inferiores a 20 μm , a escoabilidade dos pós tende a piorar significativamente devido à aglomeração entre partículas causadas pelas forças de Van der Waals [41]. A forma dos pós também interfere com a escoabilidade, visto que, conforme o factor de forma se aproxima de 1 (forma esférica), menor é a fricção entre partículas. A humidade pode eventualmente formar aglomerados de partículas que também pioram a escoabilidade. A reflectividade e a absorvidade dos pós são factores de grande importância para o processo, devido à implicação directa que têm com o laser. Uma maior reflectividade dificulta a absorção da energia dentro do espectro de radiação do laser. Existem alguns elementos, como o alumínio, que são difíceis de produzir devido à sua grande reflectividade, resultando numa absorção de apenas 9% da energia do laser no espectro infravermelho [5]. Isto implica que seja necessário fornecer mais energia a certos materiais para que possam atingir uma determinada temperatura. A condutividade térmica relaciona-se com a dissipação do calor gerado pela absorção da energia do laser. Um material que seja bom condutor dissipa mais rapidamente o calor gerado pelo laser, levando a uma maior largura da poça de fusão e causando a fusão parcial sobre zonas da periferia do laser. É importante realçar que existem diferenças na reflectividade e condutividade térmica entre pós fundidos e pós não fundidos, uma vez que durante a passagem do laser podem ser criados gradientes de temperatura completamente díspares ou até mesmo zonas de diferentes densidades. A estrutura nano-métrica dos pós é também um caso importante de estudo para o processo de

SLM. Embora implique dificuldades na escoabilidade dos pós, a energia que é absorvida é superior à absorvida com pós de ordem microscópica, o que permite o uso de densidades energéticas mais baixas. A peça produzida a partir de pós nano-métricos apresenta normalmente propriedades mecânicas e acabamento superficial superiores relativamente às peças produzidas com pós convencionais.

As peças produzidas por SLM são caracterizadas por terem baixa rugosidade, necessitando apenas de um pequeno acabamento superficial. A sua microestrutura é constituída por um grão muito fino que é causado pelas velocidades de aquecimento e arrefecimento extremamente rápidas (da ordem dos $10^3 - 10^8$ °C/s) que não permitem o seu crescimento (Figura A.3 e Figura A.4). Em consequência, a dureza das peças produzidas por SLM é normalmente superior às produzidas convencionalmente, possuindo maioritariamente fases martensíticas. Apresentam, ainda, uma estrutura anisotrópica devido à orientação da construção da peça. Este fenómeno pode ser minimizado, mudando a direcção da trajectória do laser entre camadas.

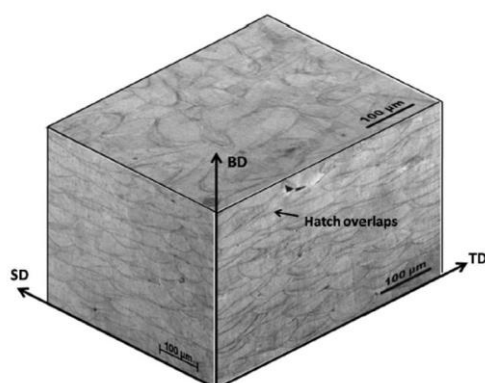


Figura A.3. Representação óptica da estrutura tridimensional de uma amostra de 316L (SD – direcção de passagem do laser, BD – direcção de construção, TD – direcção transversal) [42].

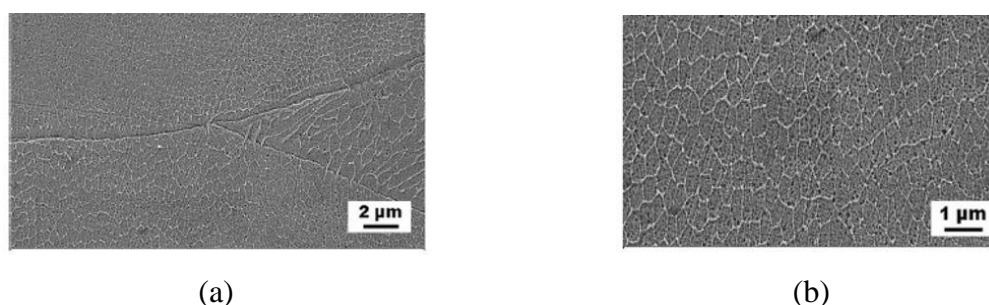


Figura A.4. Microestrutura de grão fino característica da produção por SLM (a); maior ampliação (b). [42].

ANEXO B

A pulverização catódica (*sputtering* ou Physical Vapor Deposition - PVD) é um processo de revestimento de superfícies que recorre à deposição de um material sobre a superfície de outro. Ao fornecer uma determinada quantidade de energia a um material no estado sólido ou líquido, é possível causar a ejeção de átomos individuais da sua superfície através da agitação térmica que é gerada. Este fenómeno, denominado de evaporação, permite o transporte de um material para a superfície de outro, onde, através da sua condensação, é possível criar um filme fino de revestimento com estrutura nanométrica [43].

As fortes ligações estabelecidas entre o revestimento e o substrato, possibilitam a combinação de quase quaisquer tipos de materiais [44]. A estrutura nanométrica aumenta a superfície específica e diminui significativamente o atrito entre partículas. No caso do revestimento de pós, pode, inclusive, aumentar a sua escoabilidade. É também notável um aumento da resistência à corrosão, da condutividade térmica e da capacidade de absorção de radiação.

Na pulverização catódica, o material que se quer depositar designa-se por alvo e o material sobre o qual se vai formar o revestimento é designado por substrato. O processo realiza-se dentro de uma câmara fechada cheia com um gás inerte ultra-puro (árgon, por exemplo) a pressões da ordem dos 10^{-3} Pa (Figura B.1 e Figura 3.1 (a)). Nesta câmara encontram-se montados o alvo e o substrato, ligados, respectivamente, a dois eléctrodos. Aplicando uma diferença de potencial constante por acção de uma corrente contínua entre esses dois eléctrodos, é criado um fluxo de electrões que se move do alvo para o substrato, atravessando o espaço que os separa. Quando a energia do fluxo de electrões se torna superior à energia de ionização do gás inerte, formam-se iões positivos que são atraídos em direcção ao eléctrodo negativo (o alvo). Da colisão dos iões com a superfície do alvo, dá-se a ejeção não só dos átomos de que é constituído o alvo, como de outros electrões secundários que garantem a continuidade do processo de ionização. Se a energia do “bombardeamento” destes iões for suficiente, é possível a formação e manutenção de um plasma no interior da câmara [45].

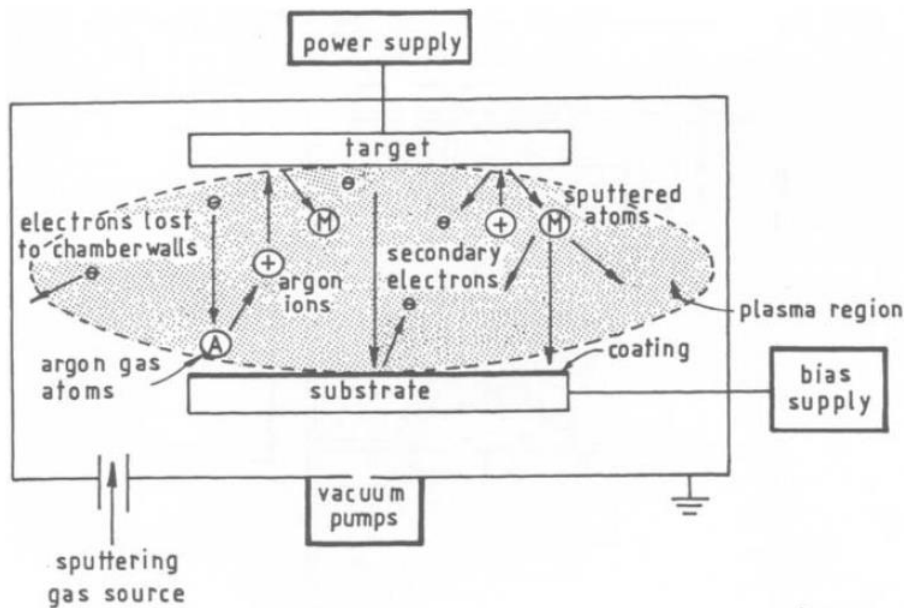


Figura B.1. Esquema simplificado do processo de Pulverização Catódica [46].

A ejeção de átomos da superfície do alvo permite que estes se dispersem por toda a câmara. Contudo existe uma tendência para que a maioria dos átomos siga uma direcção normal ao plano do alvo, sendo estratégica a colocação do substrato nessa direcção. Na interacção dos átomos do alvo com a superfície do substrato ocorre um fenómeno de condensação que se divide em três fases (ver Figura B.2): inicialmente os átomos incidentes transferem a energia cinética que lhes resta para o substrato. De seguida, estes chamados de “adátomos” (átomos não ligados) difundem-se ao longo da superfície do substrato. E, por fim, reajustam a sua posição através de uma difusão em volume, de modo a formar o crescimento de um filme fino de revestimento e atingirem um estado de equilíbrio [45].

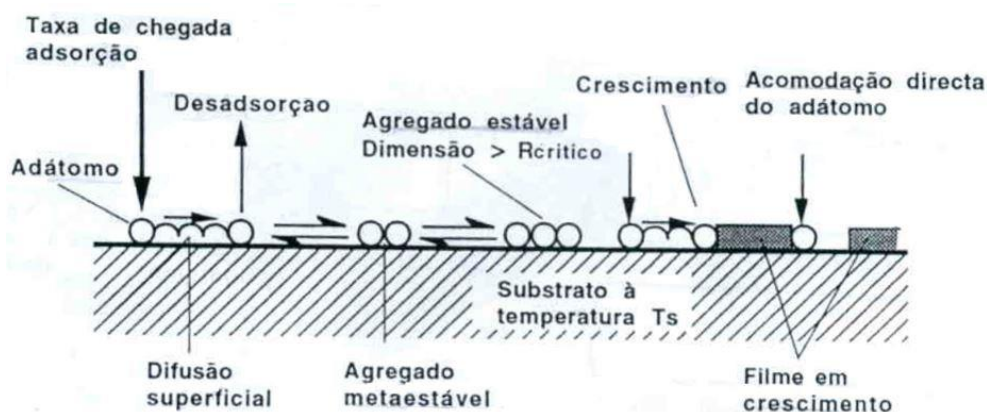


Figura B.2. Esquema do processo de nucleação e crescimento dum filme fino de revestimento sobre um substrato [45].

A constituição da máquina de Pulverização Catódica permite modificações que alterem o modo de revestimento. Uma importante modificação que se pode encontrar é um porta-substrato desenhado especificamente para o revestimento de pós. Este porta-substrato possui uma base vibratória que permite a movimentação constante das partículas de pó, de modo a expor a superfície não revestida e permitindo assim um revestimento homogéneo e eficaz. Outra habitual modificação é o uso de um magnetão junto ao alvo. Este magnetão vai induzir um campo magnético em concordância com o campo eléctrico, permitindo que os electrões secundários se restrinjam a trajectórias obrigatórias, originando assim um maior número de colisões de ionização. Isto permite conseguir uma maior taxa de deposição em detrimento de um maior desgaste localizado do alvo [46].

Farinha (2012) fez uma optimização do equipamento utilizado para revestir pós [47]. Concluiu que a taxa de deposição diminuía com o aumento da distância ao alvo e que a distância que permitia revestimentos mais homogéneos encontrava-se entre os 100 mm e os 110 mm. A temperatura do substrato aumenta linearmente com a densidade de potência. Este factor é de extrema importância para que não ocorra a ruptura da membrana de vibração do porta-substratos. Para uma densidade de potência de $16,7 \text{ kW/m}^2$ a temperatura aumenta drasticamente nos primeiros minutos de deposição e mantém-se constante após atingir 200°C . Na caracterização dos filmes finos em função do tamanho de partícula, foi concluído que a quantidade de revestimento aumentava com a diminuição do tamanho de partícula, porque quanto menor a dimensão da partícula, para a mesma massa, maiores são as áreas superficiais revestidas.

ANEXO C

A Moagem de Alta Energia (MAE) é um processo de redução do tamanho de partícula e de produção de ligas homogêneas através da síntese mecânica de pós. Este método faz-se pela colisão de esferas no interior de uma taça selada que se encontra em rotação (Figura C.1 (a)). É este movimento que vai animar as esferas de momento e permitir que, durante o choque entre duas esferas ou entre uma esfera e a parede da taça, se aprisionem partículas de pó que se vão soldar uma à outra e de seguida quebrar em partículas mais pequenas (ver Figura C.1 (b)).

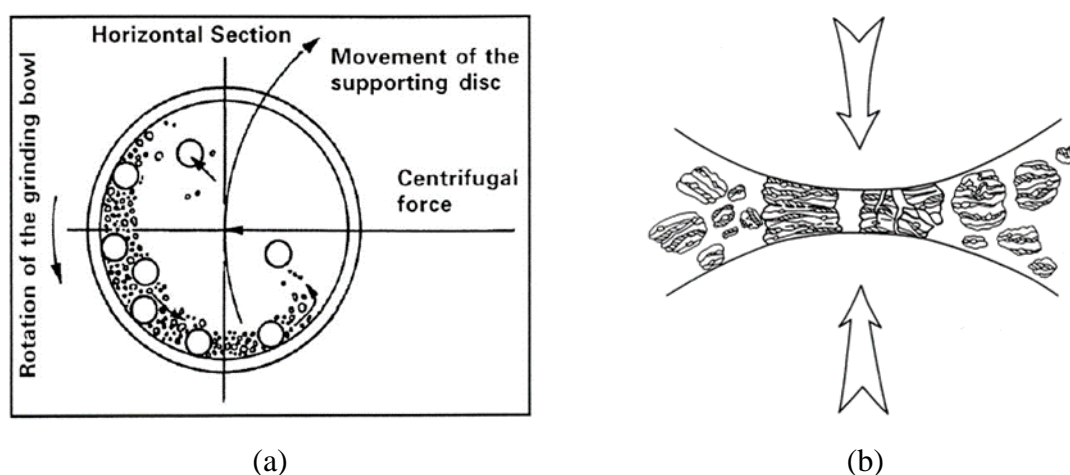
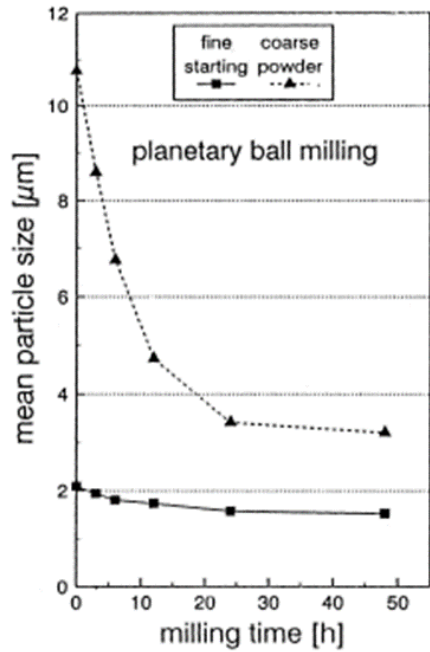


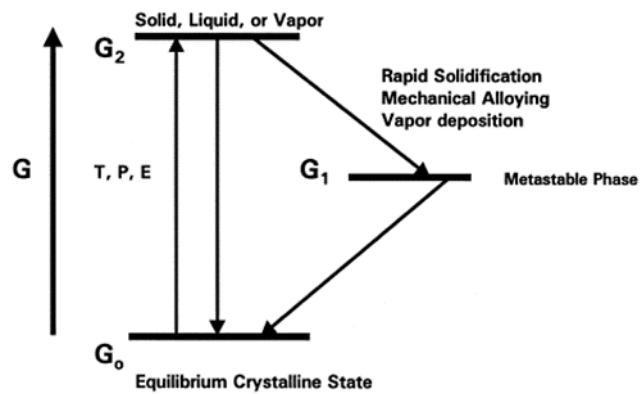
Figura C.1. Movimento das esferas no interior da taça (a); Colisão esfera-pó-esfera para a formação de ligas (b) [25]

Os principais parâmetros da moagem são: o tipo de moagem, sendo o mais comum o tipo planetário (ver Figura C.1(a)); o tipo de material da taça e das esferas, que devem ter maior dureza do que os pós; a velocidade de rotação, que quanto maior for, maior será a energia de impacto e o calor gerado; o tempo de moagem, que constitui o parâmetro mais importante e que determina o estado de equilíbrio entre fractura e soldadura a frio das partículas (ver Figura C.2); o tamanho das esferas, que quanto menor for o diâmetro, maior é a intensidade de fricção; a proporção entre a massa das esferas e a massa do pó, que quanto maior for a diferença, menor necessita de ser o tempo de moagem; a atmosfera dentro da taça, que deve ser um gás inerte, tipo argon, para que não

ocorram reacções de oxidação dos pós durante o processo e a temperatura, que influência nos processos de difusão [25].



(a)



(b)

Figura C.2. Tempos que demoram as partículas de pó a atingirem um estado de equilíbrio (exemplo com pó de TiB_2) (a); (b) Esquema da caracterização de processos metastáveis [25]

